

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ»

На правах рукописи

ВОЛЯНСКИЙ ОЛЕГ ВЕНИАМИНОВИЧ

**Комплексные соединения переходных металлов
с новыми карбо(гетеро)циклическими
хелатирующими лигандами.
Синтез, строение, свойства**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2017

Автор выражает благодарность:

- **д.х.н. проф. Ковальчуковой О.В.** за неоценимую помощь и полезные советы при подготовке и оформлении работы;
- **д.х.н. проф. Кобракову К.И.**, зав. каф. органической химии МГУДТ за помощь в постановке задачи исследования и реализации синтетической части работы;
- **д.х.н. проф. Шевелеву С.А.** (ИОХ РАН) за любезно предоставленный МФГ, который был использован в дальнейших синтезах;
- **к.х.н. Страшнову П.В.** (ИНЭОС РАН) и **к.х.н. доц. Рябову М.А.** (РУДН) за полезные советы и помощь в квантово-химическом моделировании;
- **д.х.н. проф. Хрусталеву В.Н.** (РУДН), **д.х.н. проф. Чернышеву В.В.** (МГУ им. М.В. Ломоносова), **д.х.н. Сергиенко В.С.** (ИОНХ РАН), **к.х.н. ст.н.с. Сташу А.И.** (ИНЭОС РАН) за помощь в осуществлении рентгеноструктурных исследований;
- **д.х.н. проф. Дружининой Т.В.** (МГУДТ) за постановку исследований по модифицированию фильтрующего волокна и изучению его сорбционной активности;
- **д.х.н. проф. Гальбрайху Л.С.** (МГУДТ) за постановку эксперимента по снижению горючести полипропилена;

- **д.х.н. проф. Воронковой В.Н. и к.ф.-м.н. Мингалиевой Л.В.** (Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского) за регистрацию и помощь в расшифровке спектров ЭПР;
- сотрудникам ГосНИИ реставрации за испытания, связанные с фунгицидной активностью соединений;
- сотрудникам кафедры органической и биологической химии Ярославского государственного университета имени П. Г. Демидова за помощь в определении токсикологических свойств соединений;
- всем соавторам совместных научных трудов.

Физико-химические исследования были частично выполнены с использованием научного оборудования ИОХ РАН и ЦКП ФХИ РУДН.

Содержание

		Стр.
	Введение.....	7
1	Развитие химии азоксазолоновых красителей.....	16
1.1	Основные направления изучения производных азоксазолона-5 к моменту начала исследования (обзор литературы).....	16
1.1.1	Синтез, строение и превращения ароматических производных пиразолона-5.....	17
1.1.2	Гетероциклические производные азоксазолона-5.....	23
1.1.3	Металлокомплексы арил- и гетарилпроизводных пиразолона-5.....	32
1.1.4	Выводы из литературного обзора.....	41
1.2	Синтез и строение новых арил- и гетарилпроизводных азоксазолона-5 и металлокомплексов на их основе.....	43
1.2.1	Синтетические аспекты.....	43
1.2.2	Строение арил- и гетарилпроизводных азоксазолона-5 и их анионов в конденсированном состоянии.....	48
1.2.3	Кристаллические и молекулярные структуры комплексных соединений арил- и гетарилпроизводных азоксазолона-5...	56
1.2.3.1	Бидентатно хелатная координация азоксазолоновых лигандов.....	57
1.2.3.2	Триидентатно хелатная координация азоксазолоновых лигандов.....	59
1.2.3.3	Триидентатно хелатная координация азоксазолоновых лигандов с дополнительной координацией через другие электронодонорные атомы.....	63
1.3	Спектральные критерии координации арил- и гетарилпроизводных азоксазолона-5.....	68
1.4	Квантово-химическое моделирование строения молекул производных азоксазолона-5.....	79
1.4.1	Квантово-химическое моделирование органических молекул.....	79
1.4.2	Квантово-химическое моделирование металлокомплексов...	87
1.5	Кислотно-основные равновесия арил- и гетарилазопроизводных пиразолона-5 и их метокомплексов.	96
1.6	Определение возможных областей использования	

	гетарилазопроизводных пиразолона-5.....	111
1.7	Заключения и выводы по разделу 1.....	116
2	Новые азо- и нитрозопроизводные метилфлороглюцина и координационные соединения на их основе: синтез, строение, свойства.....	118
2.1	Химические аспекты утилизации тринитротолуола, строение и свойства продуктов его превращения (литературный обзор).....	119
2.1.1	Перевод ТНТ в МФГ.....	119
2.1.2	Дальнейшие возможности химического превращения МФГ..	121
2.1.3	Пространственное и электронное строение МФГ и модельных полифенолов.....	127
2.1.4	Комплексные соединения полифенолов с металлами.....	131
2.2	Синтез, строение, спектральные характеристики и координирующие свойства продукта нитрозирования метилфлороглюцина.....	133
2.2.1	Синтетические аспекты.....	133
2.2.2	Кристаллическая и молекулярная структура $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$	134
2.2.3	Спектральные характеристики и кислотно-основные равновесия.....	136
2.2.4	Комплексные соединения металлов с $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$	141
2.3	Моноазопроизводные метилфлороглюцина.....	148
2.3.1	Пространственное и электронное строение.....	149
2.3.2	Процессы комплексообразования моноазопроизводных МФГ.....	156
2.3.2.1	Электронные спектры поглощения и равновесия в растворах.....	158
2.3.2.2	Квантово-химическое моделирование металлокомплексов с производными МФГ.....	161
2.3.3	Колористические и фунгицидные свойства моноазопроизводных МФГ и их металлокомплексов.....	169
2.4	Азонитрозо-производные метилфлороглюцина.....	173

2.5	Заключения и выводы из главы 2.....	185
3	Производные 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9- диазапирена как объекты модифицирования фильтрующих волокон с целью придания им хемиосорбционных свойств...	187
3.1	Получение и свойства хемосорбционных полимерных волокон (литературный обзор).....	189
3.2	Изучение процессов комплексообразования производных 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена катионами металлов в растворах.....	192
3.3	Биотоксикологическая активность H_2L^{37}	195
3.4	Получение и свойства сорбционно-активного волокна, содержащего H_2L^{37}	196
3.5	Использование H_2L^{37} для снижения горючести полипропилена.....	203
3.6	Выводы и заключения из главы 3.....	205
4.	Экспериментальная часть.....	206
	Общие выводы.....	238
	Литература.....	240
	Приложения.....	266

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы определяется необходимостью поиска подходов к решению проблем защиты окружающей среды, связанных со все возрастающим техногенным воздействием. Опыт последних двух-двух с половиной веков развития промышленности со всей очевидностью показал, что прогресс производства, выпуск новой продукции и т.д. тесно связан с проблемой утилизации и/или регенерации отходов производства, очистки сточных вод и газовых выбросов и решению других проблем, связанных с промышленными отходами. Решение экологических задач различных производств, безусловно, требует своих подходов.

Хорошие колористические характеристики, высокая вариативность строения и низкие цены привели к тому, что азосоединения и металлокомплексы на их основе представляют собой давно и широко используемый класс красителей для различных материалов. Сложность их изучения во многом определяется высокой дисперсностью, то есть преимущественным выделением в аморфном виде, что значительно затрудняет изучение пространственной структуры не только методом рентгеноструктурного анализа, но и с помощью рентгенодифракционных методов. На первый план в этой связи выступает теоретический метод квантово-химического моделирования. Однако применение его связано с необходимостью предварительного серьезного изучения возможностей используемых подходов и расчетных базисов, неправильное использование которых может привести к недостоверности полученных результатов. С этой точки зрения важным направлением исследования является накопление экспериментального материала и обобщение имеющихся в литературе представлений с целью подтверждения соответствия расчетных и экспериментальных физико-химических характеристик соединений

(структурных, спектральных), которое служит основанием для вывода о достоверности полученных данных и о возможности прогнозирования свойств и целенаправленного синтеза соединений с заданными свойствами.

Проблема дизайна красителей тесно связана с пониманием пространственной и электронной структуры, которая определяет как химические, так и физические свойства органических и координационных соединений. Не менее важную роль в понимании свойств играют также способы агрегации молекул в конденсированном состоянии: межмолекулярные взаимодействия, образование водородных и координационных связей, пространственные затруднения и др.

Экологические проблемы, стоящие перед производством, напрямую связаны с утилизацией и регенерацией отходов производства и очистки сточных вод. Попадание в сточные воды промышленных производств неорганических солей тяжелых металлов негативно сказывается на экологической безопасности окружающей среды, однако имеющиеся в настоящее время системы водоочистки обычно не позволяют удалять их до требования ГОСТ. Введение в структуру полимерного волокна мономерных единиц, включающих хелатирующие фрагменты, может во много раз увеличить эффективность водоочистки. Разнообразие используемых на практике адсорбентов тяжелых металлов, однако, не всегда удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к материалам подобного типа, поэтому исследования новых потенциальных адсорбентов тяжелых металлов из сточных вод по-прежнему привлекает внимание.

Интересным и перспективным направлением в разработке подходов для решения экологических проблем, создаваемых техногенным воздействием человека на окружающую среду, является не просто утилизация техногенных отходов, а их использование в качестве сырья для получения продуктов с комплексом полезных свойств. К таким «техногенным отходам» относится, в частности, 2,4,6- тринитротолуол,

извлекаемый из снятых с вооружения по различным причинам боеприпасов. К настоящему времени технология его безопасного извлечения из боеприпасов вполне отработана, и на первый план выступает проблема химической переработки. Процессы подрыва и сжигания, широко распространенные в XX веке, в настоящее время отвергаются не только экологами, но и экономистами. Это связано не только с негативным влиянием продуктов горения на экологическую ситуацию (загрязнение почвы, поверхностных и подземных вод, растительности, воздушной среды), исключением полигонов для подрыва из реестра сельскохозяйственных земель, но и с безвозвратными интеллектуальными потерями, которые понижают и ухудшают благосостояние больших групп населения страны и общества в целом. С этой точки зрения важна не только разработка путей нейтрализации энергоемких свойств тринитротолуола, связанная с его переводом в невзрывчатую форму, но также поиск возможных путей превращения продуктов его трансформации в товары мирного назначения.

Исходя из вышесказанного, разработка новых технологически доступных, основанных на экономичном сырье способов получения оригинальных полифункциональных органических соединений и их металлокомплексов, перспективных для создания элементов защиты окружающей среды от техногенных факторов, изучение закономерностей их синтеза и взаимосвязи между строением и свойствами, а также определения областей их возможного практического применения продолжает оставаться одной из актуальных проблем современной прикладной химии.

Цель и задачи исследования. Целью работы явились исследования в области синтеза металлокомплексов новых экологически и экономически значимых полифункциональных органических азосоединений, в том числе из продуктов переработки ТНТ, изучение закономерностей их строения, свойств и областей применения.

Для достижения поставленной цели в рамках этой проблемы решались следующие задачи: а) синтез и исследование строения, таутомерных и ионных превращений и свойств новых органических азосоединений на основе арил- и гетарилзамещенных пиразолин-5-она и 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцин, МФГ); б) выделение индивидуальных комплексных соединений и изучение их строения и свойств совокупностью независимых методов исследования; в) изучение процессов комплексообразования выделенных соединений с катионами металлов в растворах, оценка устойчивости металлокомплексов, г) определение возможности использования теоретических подходов в изучении пространственного и электронного строения выделенных органических соединений и их металлокомплексов, оценка достоверности полученных результатов; д) предложение возможных областей практического использования выделенных соединений. В работе были использованы химические и физико-химические методы исследования: элементный, потенциометрический, термогравиметрический, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы; ИК-, электронная, ^1H ЯМР, ЭПР спектроскопия; квантово-химические расчеты (DFT).

Научная новизна.

1. Впервые проведен синтез металлокомплексов новых полифункциональных органических азосоединений на основе арил- и гетарилзамещенных пиразолин-5-она и 2,4,6-тригидрокситолуола (метилфлороглуцина, МФГ); изучены их пространственное и электронное строение, ионные и таутомерные превращения органических молекул. Разработаны методы селективного получения и синтезирована серия не описанных ранее моноазо-, динитрозо- и азонитрозо-производных метилфлороглуцина, имеющих в качестве diazosostavlyayushchey функционально замещенные арильные радикалы. По

разработанным и модифицированным методикам выделено и идентифицировано 99 не известных в литературе соединений.

2. Двенадцать не описанных ранее азосоединений и их металлокомплексов выделены в виде монокристаллов. Методом рентгеноструктурного анализа подтверждено, что как для арил- так и для гетарилазопиразолил-5-онов в кристаллическом состоянии наиболее устойчивой является гидразо-форма, которая сохраняется при переходе к анионам и металлокомплексам. Установлено, что основным местом координации как арил-, так и гетарилазопроизводных пиразолил-5-она является гидразопиразолоновый фрагмент (би- или тридентатная хелатная координация), однако введение в состав органических молекул дополнительных электронодонорных фрагментов (пиридиновый и бензотиазольный заместители в пиразолоновом кольце) приводят к реализации дополнительной хелатной координации с участием пиразолонового атома азота и атома азота заместителя, что вызывает образование полимерных и многоядерных металлокомплексов и искажение геометрии центрального иона.
3. Проведено квантово-химическое моделирование азосоединений на основе арил- и гетарилпроизводных пиразолил-5-она и метилфлороглуцина и их комплексов с переходными металлами с использованием современного подхода в рамках теории функционала плотности (DFT), на основании совпадения экспериментальных (структурные и спектральные характеристики) и рассчитанных параметров подтверждена достоверность полученных теоретических результатов. Показано, что азо-производные МФГ существуют в кристаллическом состоянии и в растворах в виде азо-таутомеров, а введение нитрозо-групп приводит к стабилизации гидроксиминовых форм молекул. Проведено моделирование пространственного и электронного строения металлохелатных циклов, достоверность которого подтверждено

соответствием рассчитанных и экспериментально полученных характеристик (структурных, спектральных).

4. В ряду структурно подобных арил- и гетарилазопиразолил-5-онов, динитрозо-, моноазо- и азонитрозо-производных МФГ изучены процессы координации с катионами переходных металлов в растворах, определены константы образования более 100 металлокомплексов и константы кислотной диссоциации органических молекул. В ряде случаев установлены линейные зависимости констант образования металлокомплексов от физических характеристик иона-комплексообразователя.
5. Развито направление возможной переработки 2,4,6-тринитротолуола в продукцию мирного назначения, в рамках которого осуществлен синтез 18 не описанных ранее азосоединений и более 30 металлокомплексов, некоторые из которых на основании полупромышленных испытаний рекомендованы к использованию в качестве красителей для тканей из синтетических и натуральных волокон.

Научное и практическое значение.

1. Показана способность азопроизводных пиразолона-5 и МФГ и их металлокомплексов окрашивать полиамидное и шерстяное волокно в желто-красные цвета, образуя окраски, высоко устойчивые к действию физико-химических факторов, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных объектов для поиска новых синтетических красителей.
2. Установлено, что некоторые вновь синтезированные азосоединения и их металлокомплексы обладают фунгицидной активностью относительно плесневых грибов, развивающихся на тканях и других текстильных материалах.
3. Модифицированием поликапроамидного волокна получено новое сорбционно-активное волокно и показана его активность в реакциях сорбции ионов меди и кадмия. Установлено, что добавление 2,7-диамино-

4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирина в композицию замедлителя горения способствует снижению горючести полипропилена.

4. В процессе работы получен обширный массив теоретических и экспериментальных данных по строению, свойствам, процессам комплексообразования и возможным областям применения арил- и гетарилпроизводных азопиразолил-5-она, динитрозо-, моноазо- и азонитрозо-производных МФГ.
5. Теоретические и экспериментальные результаты и выводы вносят значительный вклад в координационную химию переходных металлов и металлокомплексов с полифункциональными азосоединениями, а также химию азопиразолонов и азопроизводных метилфлороглуцина. Они могут быть также использованы при исследовании соединений родственных классов. Результаты работы (структурные, спектроскопические и электронные характеристики) войдут в соответствующие справочники, обзоры и монографии, определенные кристаллографические параметры пополнят немногочисленные банки данных по кристаллическим структурам азопиразолонов и их металлокомплексов.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на Семинаре «New Trends in Research of Energetic Materials» (Чехия, г. Пардубице 2010, 2011 г.г.); XXIV Международной конференции по координационной и бионеорганической химии (Словакия, г. Смоленице, 2013 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011 г.); XXII Симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе 2009, 2010, 2012 г.г.); Всероссийской научной конференции (с международным участием): «Успехи синтеза и комплексообразования» (Москва, РУДН, 2011 г.); 46 Всероссийской конференции по проблемам математики, информатики, физики и химии (Москва, РУДН 2010 г.);

Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие инновационные технологии развития промышленности региона (Лен- 2008)» (Кострома, 2008 г.); Всероссийской конференции «Научный потенциал-XXI» (Москва, 2009 г.); Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности (Дни науки-2009) (Санкт-Петербург, 2009 г.); Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (ПРОГРЕСС 2012)» (Иваново, 2012 г.).

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки (проект 4.143.2014–К).

По теме диссертации имеется 34 опубликованные работы, из них 17 в научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав обсуждения результатов, каждая из которых включает литературный обзор по проблеме, экспериментальной части, выводов и списка литературы, содержащего 251 наименований. Она изложена на 278 страницах и включает 118 рисунков и 53 таблицы.

Вклад автора. Личный вклад автора в представленную работу заключается в разработке направления исследования, формулировании цели и постановке задач, непосредственном участии во всех этапах выполнения экспериментальных исследований, обобщении полученных результатов, анализе литературы и формулировании выводов. Вклад автора в постановку задач и интерпретацию результатов работ, выполненных в соавторстве, является определяющим.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методики синтеза новых лигандов - арил- и гетарилпроизводных азопиразолил-5-она, динитрозо-, моноазо- и азонитрозо-производных метилфлороглуцина и металлокомплексов на их основе, изучение их пространственного и электронного строения совокупностью экспериментальных и теоретических методов..
2. Особенности кристаллического и электронного строения соединений, таутомерные и ионные превращения, связь пространственного и электронного строения со спектральными характеристиками соединений.
3. Определение достоверности результатов теоретического моделирования органических молекул и металлокомплексов.
4. Изучение реакций комплексообразования, определение устойчивости в растворах.
5. Исследование полезных свойств изучаемых соединений и определение возможных областей их практического применения.

2. Развитие химии азопиразолоновых красителей

Арилазопиразолоны-5 – давно известный класс соединений, который уже более 150 лет используется как красители и пигменты желто-оранжевой гаммы в текстильной промышленности [1, 2], пищевой промышленности [3], полиграфии [4] и других областях техники. Биологическая активность пиразолонового цикла, который лежит в основе таких лекарственных препаратов, как пирамидон, амидопирин, препараты бактерицидного и противоопухолевого действия [5-8] и др., значительно расширяют спектр применения азопроизводных пиразолона-5 и дают возможность получения на их основе препаратов, сочетающих в себе несколько полезных свойств.

О непрекращающемся интересе ученых к производным азопиразолона-5 свидетельствует значительное число публикаций по проблеме не только в XX веке, на который приходится «пик» научных исследований, но и в последние 15 лет. В качестве примеров можно привести обзорные работы таких авторов, как Арора [4], Элгемей [9], Казас [10], Марчетти [11], диссертационные работы Королева О.В. [12], Нгуен Ван [13] и другие источники, ссылки на которые будут приведены в настоящей главе.

2.255. Основные направления изучения производных

азопиразолона-5 к моменту начала исследования (обзор литературы)

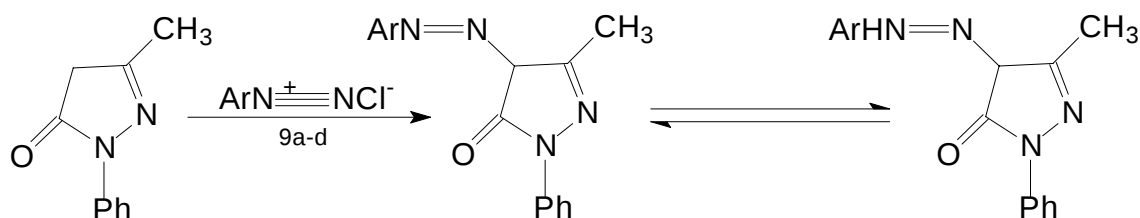
В связи с тем, что основная доля азокрасителей в текстильной промышленности – это металлокрасители и металлопигменты, то есть комплексные соединения азосоединений с кальцием, стронцием, барием, марганцем и некоторыми другими металлами, основные направления развития химии азопиразолоновых красителей можно обозначить как:

- Синтез и исследование строения и свойств новых производных органических молекул данного класса.
- Изучение процессов комплексообразования, выделение и всестороннее исследование металлокомплексных соединений.

1.1.1. Синтез, строение и превращения ароматических производных пиразолона-5

Простота и всесторонняя изученность реакции азосочетания в сочетании со значительными коэффициентами молярного поглощения азопроизводных пиразолона-5 по сравнению с красителями других классов, а также перспективы введения различных заместителей и функциональных групп, придающих дополнительные координирующие способности и способствующие многообразию таутомерных, ионных и пространственных форм способствуют большому числу синтетических исследований. К настоящему времени синтезировано и описано большое число арилазопроизводных пиразолона-5, значительная часть, которых внесена в реестр промышленных красителей и пигментов [14, 15].

Азопроизводные пиразолона-5 обычно получают сочетанием пиразолона-5 с диазотированными ароматическими аминами:



В качестве диазосоставляющей в синтезе промышленных красителей и пигментов обычно применяют о-хлоранилин (Cl Пигмент желтый 60), 2,5-дихлоранилин (Cl Пигмент желтый 10), м-нитро-р-толуидин (Cl Пигмент оранжевый 6) и другие [16]. Варьирование заместителей в основном в

арильной составляющей красителя приводит к смещению длинноволновой полосы поглощения, отвечающей за цвет соединения. Так незамещенные азокпирозолон и азокпирозолон, имеющие алкильные заместители, окрашены в желтый цвет. Введение одной и нескольких нитрогрупп приводит к батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения и изменению окраски до оранжевой и далее к красной [17].

Изучение пространственного и электронного строения органических соединений, их ионных и таутомерных равновесий имеет большое значение, так как именно форма существования соединения в растворах будет определять колористические свойства, способность к адгезии на материалах, физиологические и прочие свойства.

Общепринято, что N2 незамещенные арилазокпирозолон теоретически могут существовать в виде четырех таутомеров: гидразо (1), азо(CH) (2), азо (OH) (3) и азо (NH) (4) (рис. 1) [18].

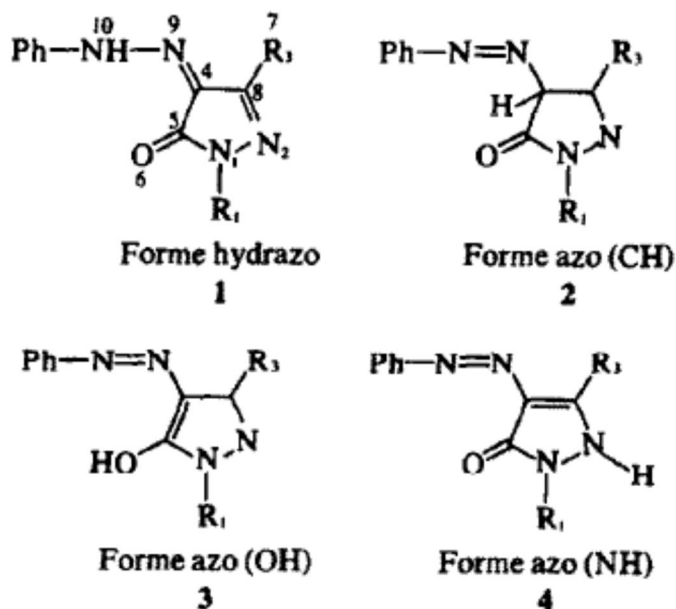


Рис. 1. Теоретически возможные таутомерные формы фенилазокпирозолон-5.

Протоноакцепторные заместители у атома азота N1 пирозолонового фрагмента увеличивает число возможных изомеров [19] (рис. 2).

В работе [31] представлена линейная зависимость константы Гаммета заместителя в арильном фрагменте арилазопиразолона-5 от положения полосы поглощения при переходе от гидразонной формы молекулы к ее аниону (рис. 4).

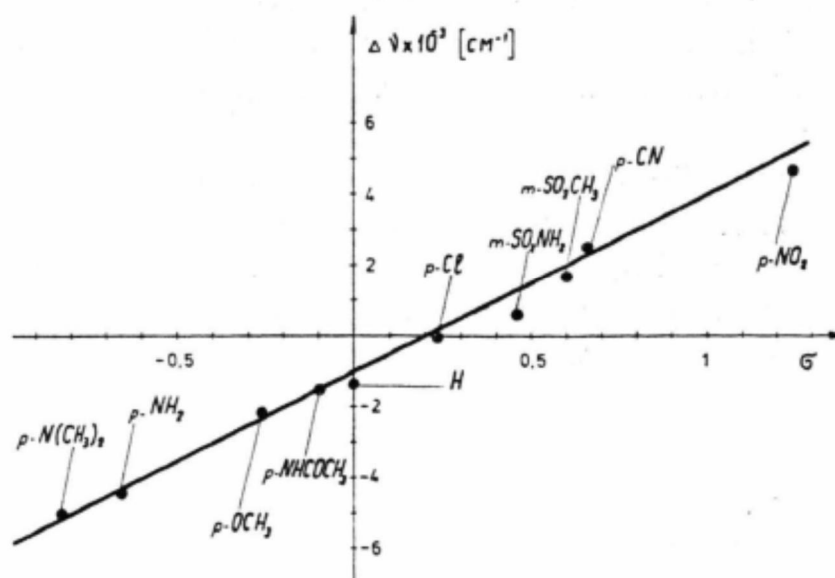


Рис. 4. Зависимость константы Гаммета заместителя в арильном фрагменте арилазопиразолона-5 от положения полосы поглощения при переходе от гидразонной формы молекулы к ее аниону [31].

С другой стороны безоговорочное отнесение всех производных азапиразолона-5 к гидразоформе представляется не вполне правомерным. В частности, кристаллографические данные [32] показывают, что 1-фенил-3-метил-4-(салицилальдегидгидразон)-пропенилиден-5-пиразолон существует в кристаллическом состоянии не в гидразо-, а в енамино-пиразолоновой форме и стабилизирован внутримолекулярной водородной связью (рис. 5).

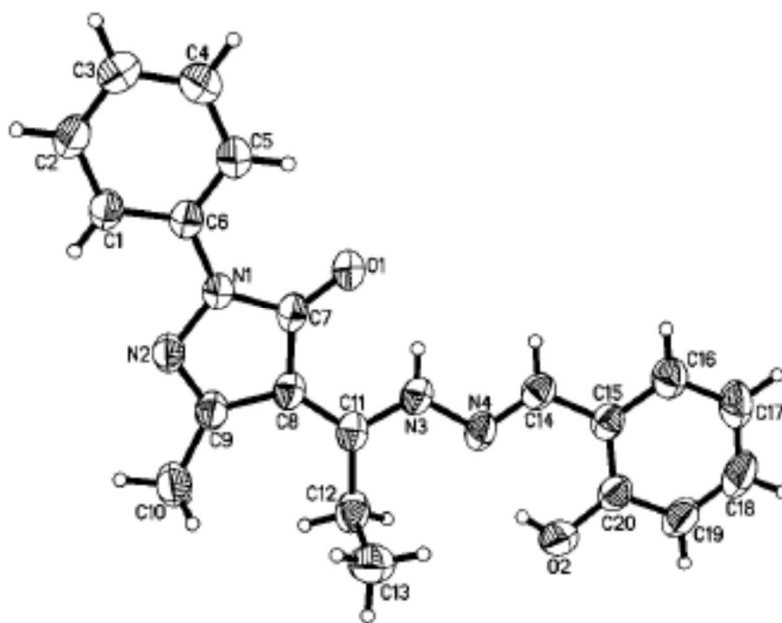


Рис. 5. Кристаллическая структура 1-фенил-3-метил-4-(салицилальдегидгидразон)-пропенилиден-5-пиразолона [32].

На существование различных таутомерных и ионных равновесий арилазопиразолонов в растворах растворителей различной полярности и при различных значениях pH указывает совокупность спектральных исследований [33-39].

Согласно Дакики и Немковой [40], фенилазопиразолон в щелочных средах существует в виде резонансного иона с большим весом азоенольной структуры. Наблюдаемый при депротонировании гипсохромный сдвиг связан с исчезновением внутримолекулярной водородной связи, характерной для син-гидразонного таутомера, что нарушает фиксацию фенильного кольца и ослабляет сопряжение. Механизм ионизации красителя в буферных растворах при различных pH приведен на рис. 6.

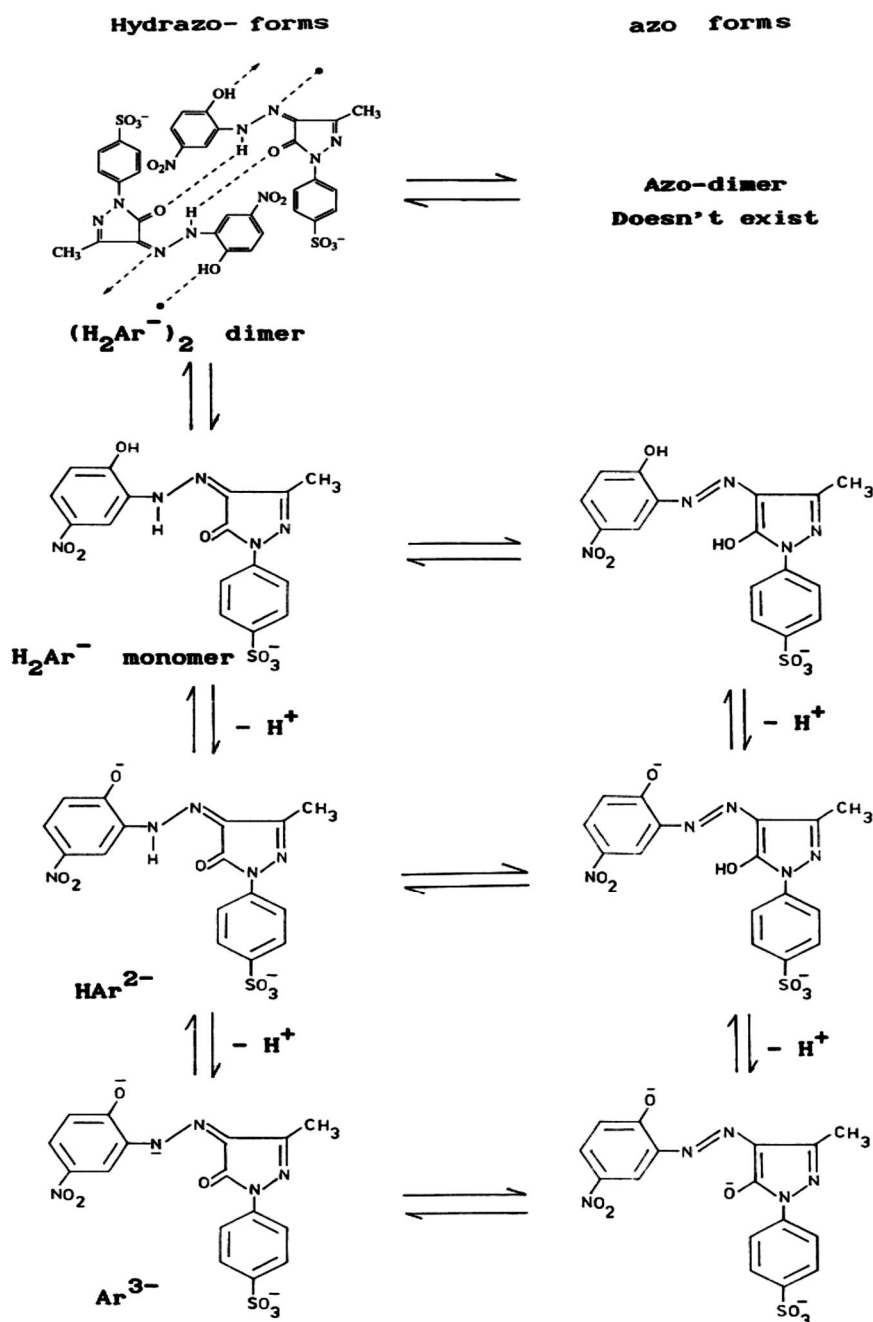


Рис. 6. Механизм ионизации 2-гидрокси-5-нитрофенилазо-4-[3-метил-1-(4''-сульфофенил)-5-пиразолона] в буферных растворах при различных значениях pH [40].

Выводы о таутомерных и ионных превращениях арилазопиразолонов, полученные на основании спектральных методов анализа, в ряде случаев подтверждены методами квантово-химического моделирования. Так, методом Паризера-Парра-Попла (ППП) для плоских фенилазопиразолонов [41] установлено, что в газовой фазе стабильность таутомеров

фенилазопиразолона изменяется в порядке: азо(OH) > гидразо > азо(NH) > азо(CH). В конденсированном состоянии и в растворах более стабильным найден гидразо-таутомер. В кислых растворах соединения существуют в виде моно- и дикатиона гидразо-таутомера и в первую очередь протонируются по атому азота N(2) пиразолонового цикла, а затем по атому азота азогруппы. В щелочных средах для фенилазопиразолонов характерна ионизированная азо-форма. Влияние природы заместителя на положение длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах связано с перераспределением электронной плотности и миграцией заряда в молекуле в процессе возбуждения.

Арриан с соавторами расчетами по расширенному методу Хюккеля [42] показали, что в газовой фазе стабильность таутомеров фенилазопиразолона уменьшается в следующем порядке: гидразо > азо(NH) > азо(CH) > азо(OH). Межмолекулярные и внутримолекулярные взаимодействия в растворах и кристаллическом состоянии стабилизируют гидразо- и азо(OH)-таутомеры, но не изменяет общий порядок их устойчивости.

1.1.2. Гетероциклические производные азопиразолона-5.

Современным направлением развития химии азопиразолоновых красителей является синтез азосоединений, включающих несколько гетероциклических фрагментов. Подобные соединения обычно обладают более глубокой окраской и имеют лучшие прочностные характеристики по сравнению с соответствующими арил-производными [43]. Сочетание гетероциклов, обладающих различным спектром активности может приводить к аддитивности их свойств, то есть к получению полифункциональных соединений, сочетающих различные виды активности, причем второй гетероцикл может быть введен в состав молекулы либо как

заместитель пиразолонового кольца, либо в процессе реакции азосочетания. Основные задачи, которые ставили перед собой авторы работ, это упрощение процесса, сокращение времени синтеза, доступность и низкую стоимость исходных реагентов, а также высокие выходы целевых продуктов, обладающих полезными свойствами (чаще всего – антиоксидантными, противоопухолевыми и др.). Строение выделенных соединений доказывалось совокупностью спектральных методов анализа. Некоторые синтетические аспекты представлены на рис. 7 – 10.

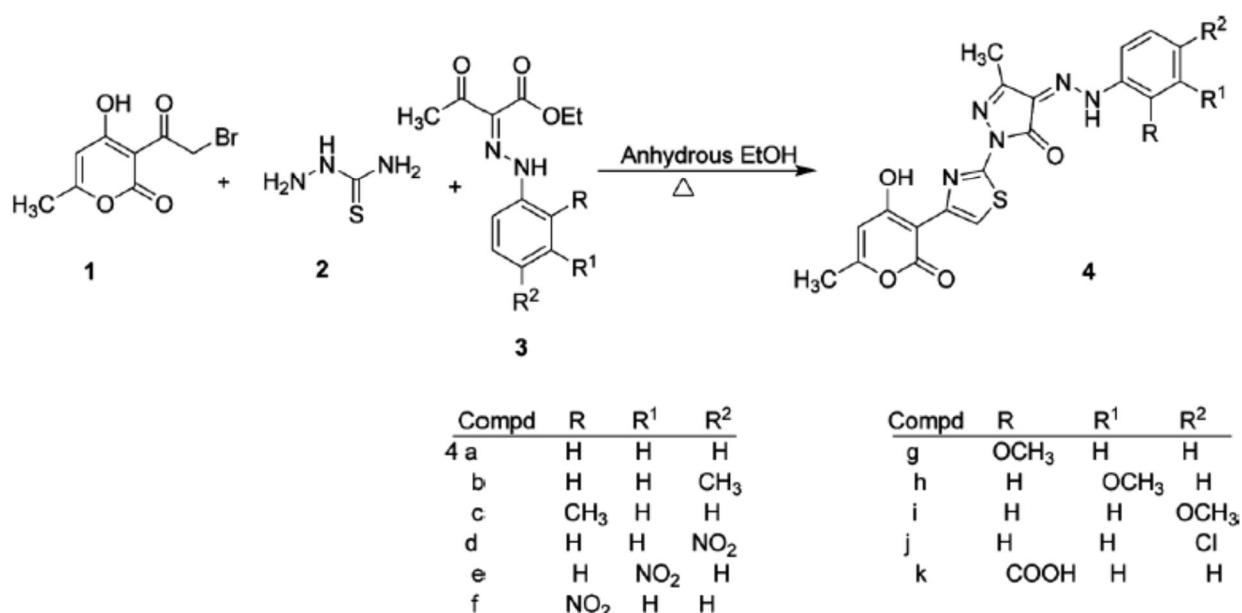


Рис. 7. Схема синтеза 4-(2-арилгидразоно)-1-(4-(4-гидрокси-6-метил-2-оксо-2Н-пиран-3-ил)-3-метил-1Н-пиразол-5(4Н)-онов [3].

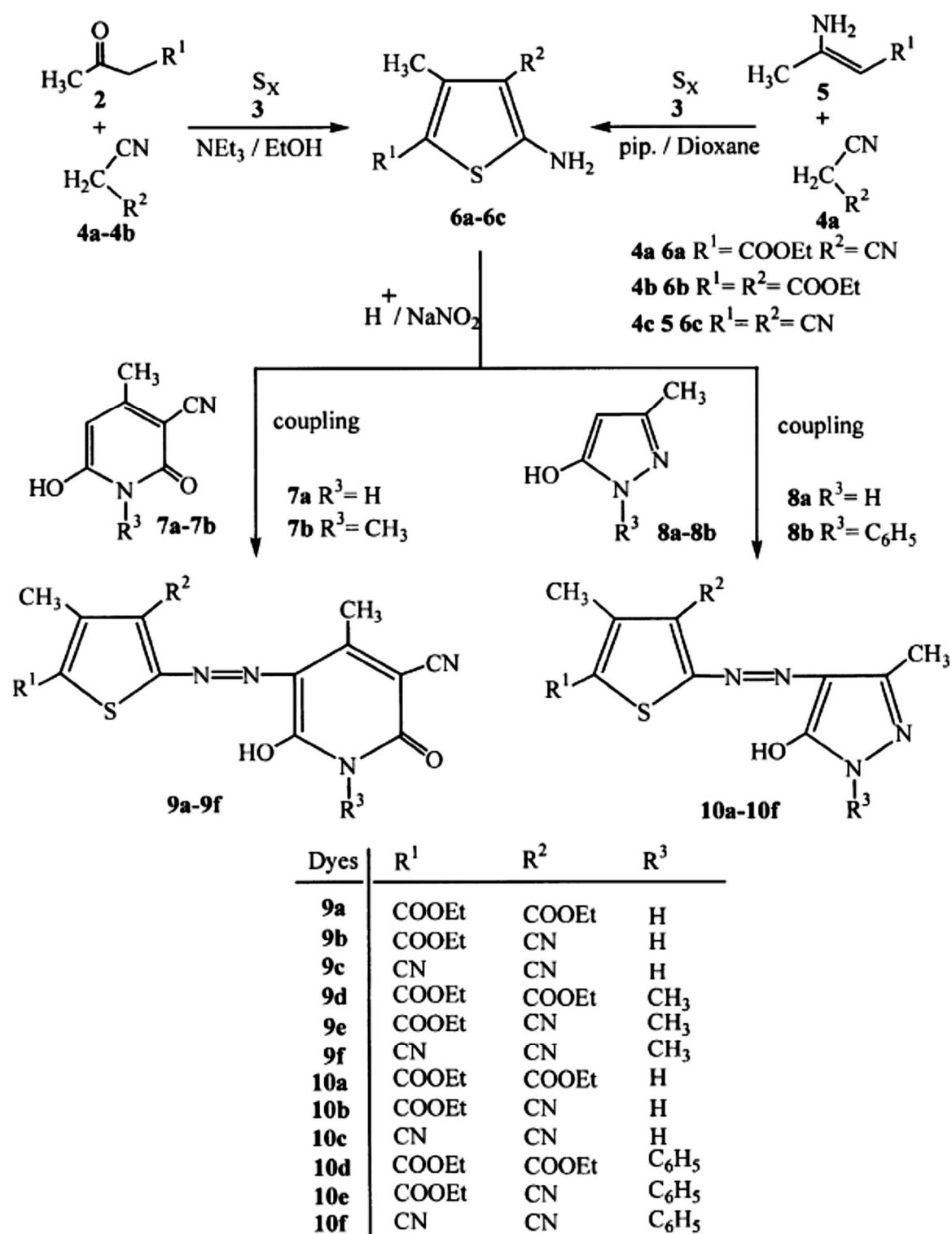


Рис. 8. Схема синтеза производных 5-(2-пиридо-5-ил и 5-пиразоло-4-ил)азотиофена [43].

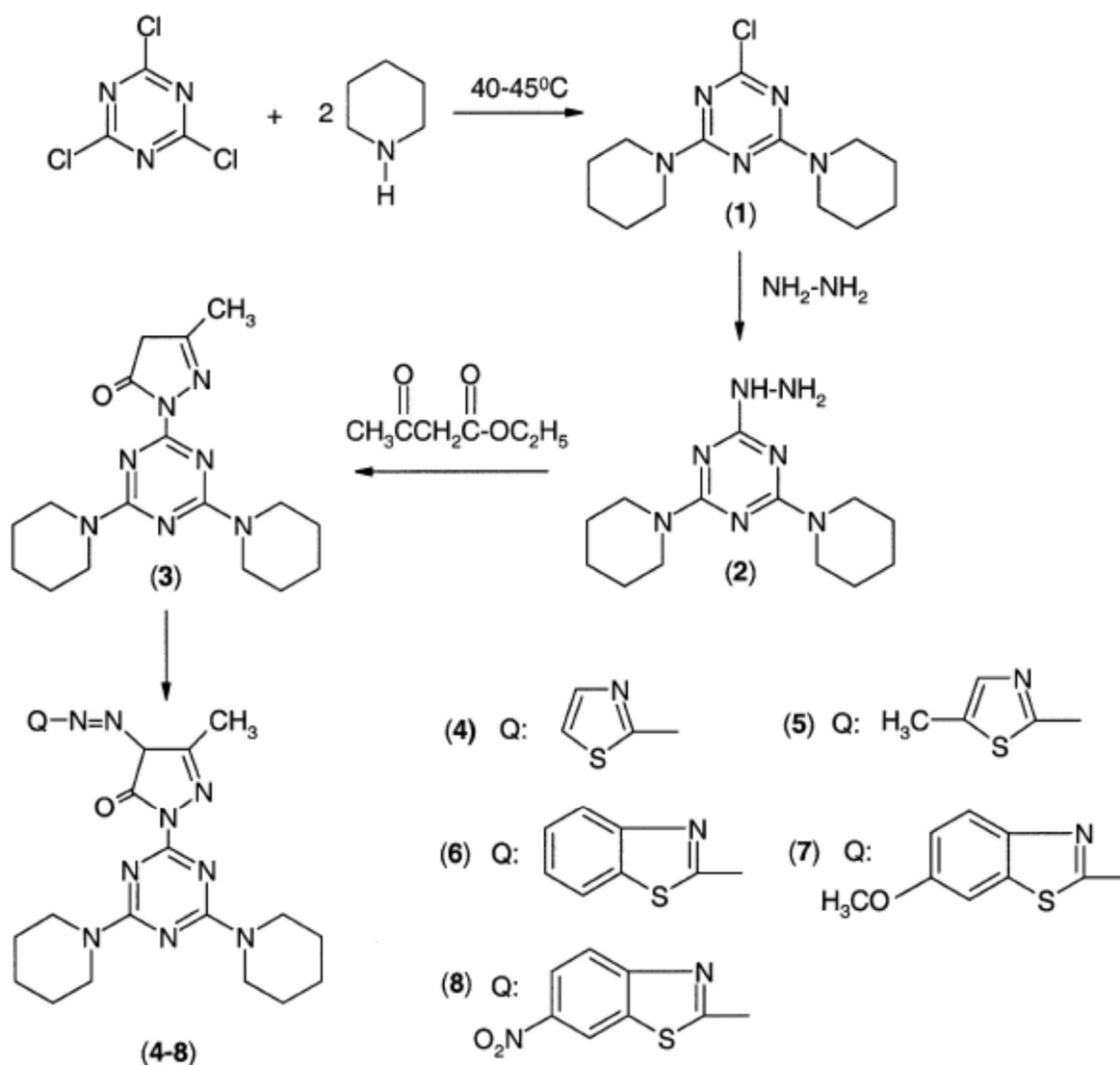


Рис. 9. Схема синтеза гетарилазо дисперсных красителей [44].

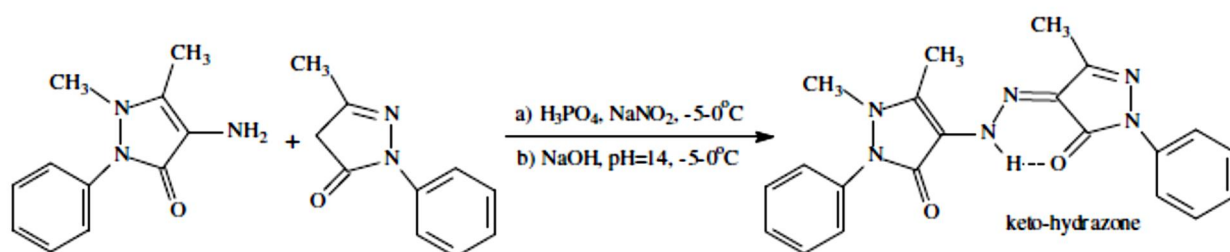


Рис. 10. Схема синтеза (Z)-1,5-диметил-4-(2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1H-пиразол-4(5H)-илиден)гидразинил)-2-фенил-1,2-дигидропиразола [45].

Реакции азосочетания двух пиразолсодержащих фрагментов и дальнейшей модификации моноазобиспиразолонов описаны [46, 47] (рис.

11).

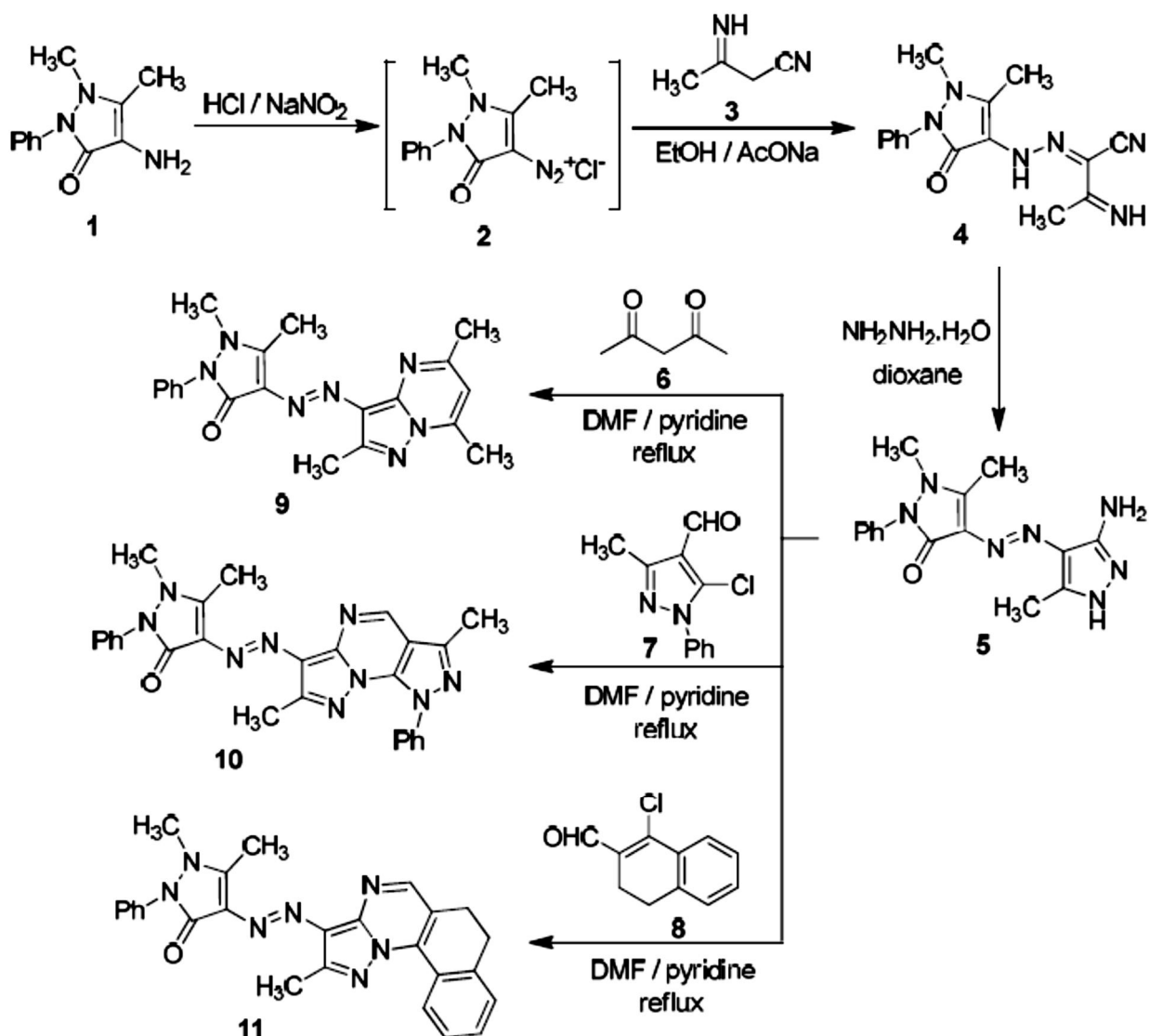


Рис. 11. Схема синтеза 4-((3-амино-5-метил-1Н-пиразол-4-ил)дiazенил-1,5-диметил-2-фенил-1Н-пиразол-3(2Н)-она (**5**) и его реакции с альдегидами и кетонами [46].

Превращения с участием соединения **5** приводят к моно- и бисазосоединениям, содержащим до трех пиразолоновых фрагментов, которые обладают противоопухолевой и антиоксидантной активностью (рис. 12).

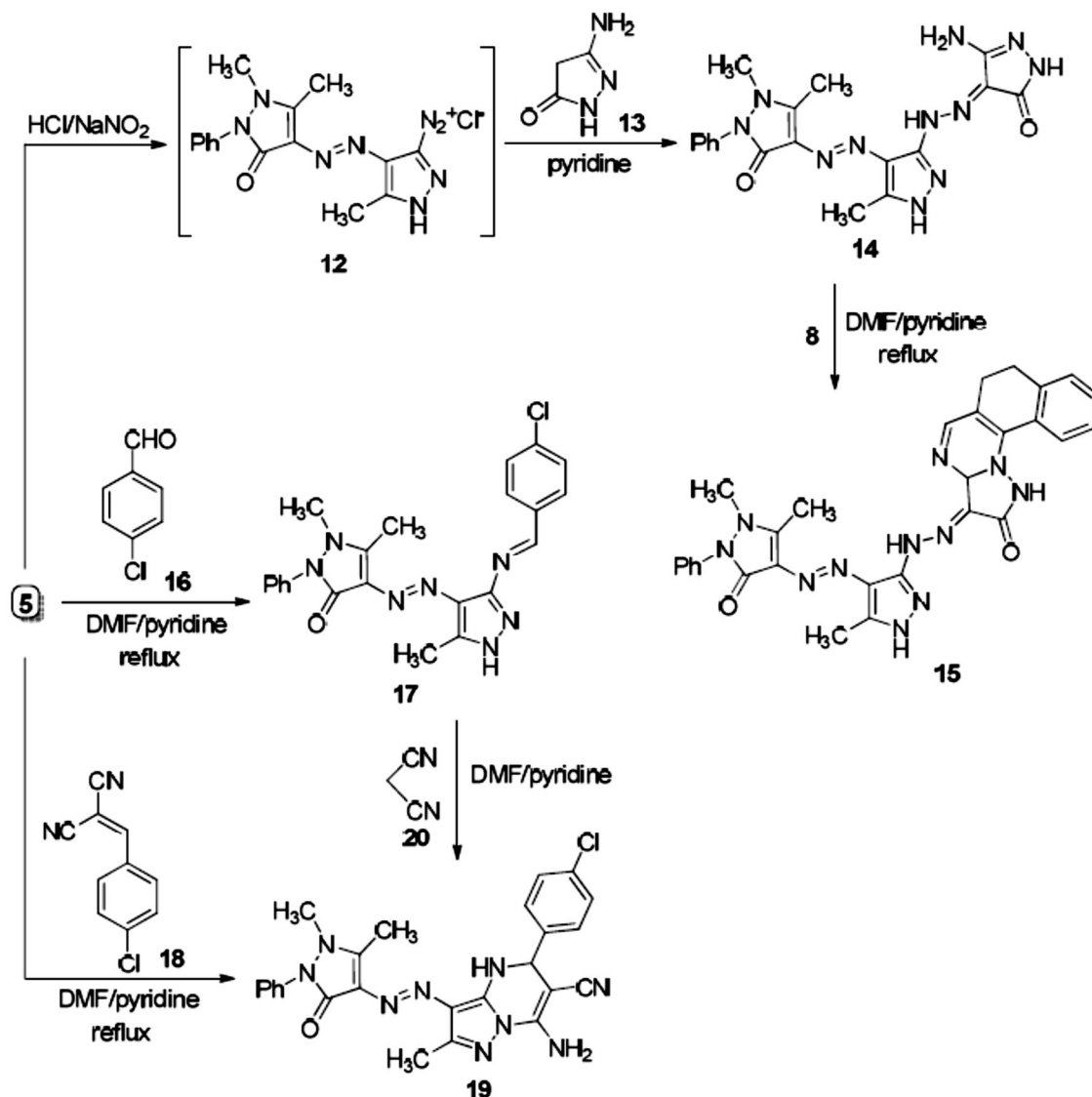
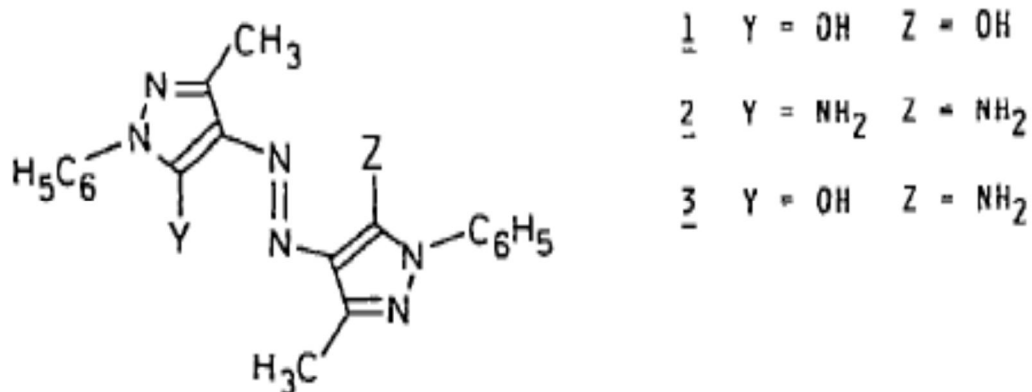


Рис. 12. Синтез пиразоло[1,5-*a*]хиназолинона и пиразоло[1,5-*a*]пиримидина [46].

Авторы синтетических работ единодушно утверждают, что полосы поглощения выделенных соединений в электронных спектрах значительно батохромно сдвинуты по сравнению с их карбоциклическими аналогами, а для азопроизводных 1-(2'-бензотиазолил)-3-метилпиразолона-5 лежат в ближней ИК области.

К великому сожалению, все известные работы по синтезу гетарилпроизводных азопиразолона-5 носят исключительно синтетический характер и посвящены выделению новых соединений, строение которых доказано классическими для органической химии методами (ЯМР

спектроскопия на атомах водорода и углерода, масс-спектрометрия, ИК спектроскопия, электронная спектроскопия). Анализ существующих публикаций показал отсутствие статей, посвященных определению кристаллической структуры и квантово-химическому моделированию гетарилпроизводных азопиразолона-5. Ограниченное число работ посвящено изучению ионных и таутомерных превращений соединений данного типа. Так, Балли и Риттер [48] спектроскопическими методами (^1H ЯМР, ИК, КР, ЭСП) с использованием закрепленных форм изучали таутомерию пиразолилазопиразолонов состава:



Показано, что из девяти возможных таутомерных форм в кристаллическом состоянии и в растворах для соединений 1 и 3 присутствует только кетогидразонная форма, в то время как диаминопроизводное 2 существует преимущественно в азо-форме.

Анализ спектральных характеристик новых моно- и бисазогетероциклических красителей на основе азопиразолонового фрагмента (рис. 13) [49] показал, что соединения 3а – 3е и 4а – 4е в растворителях различных типов представляют смесь нескольких таутомерных форм, а соединения 3ф, 3j и 4ф, 4j присутствуют в виде одной таутомерной формы. В щелочных растворах 3а – 3е и 4а – 4е образуют смеси нескольких таутомерных и анионной форм, а в сильно кислых растворах 3а –

3d, 3f – 3i, 4a, 4b, 4f и 4g существуют в виде смеси нескольких таутомерных форм и монокатиона.

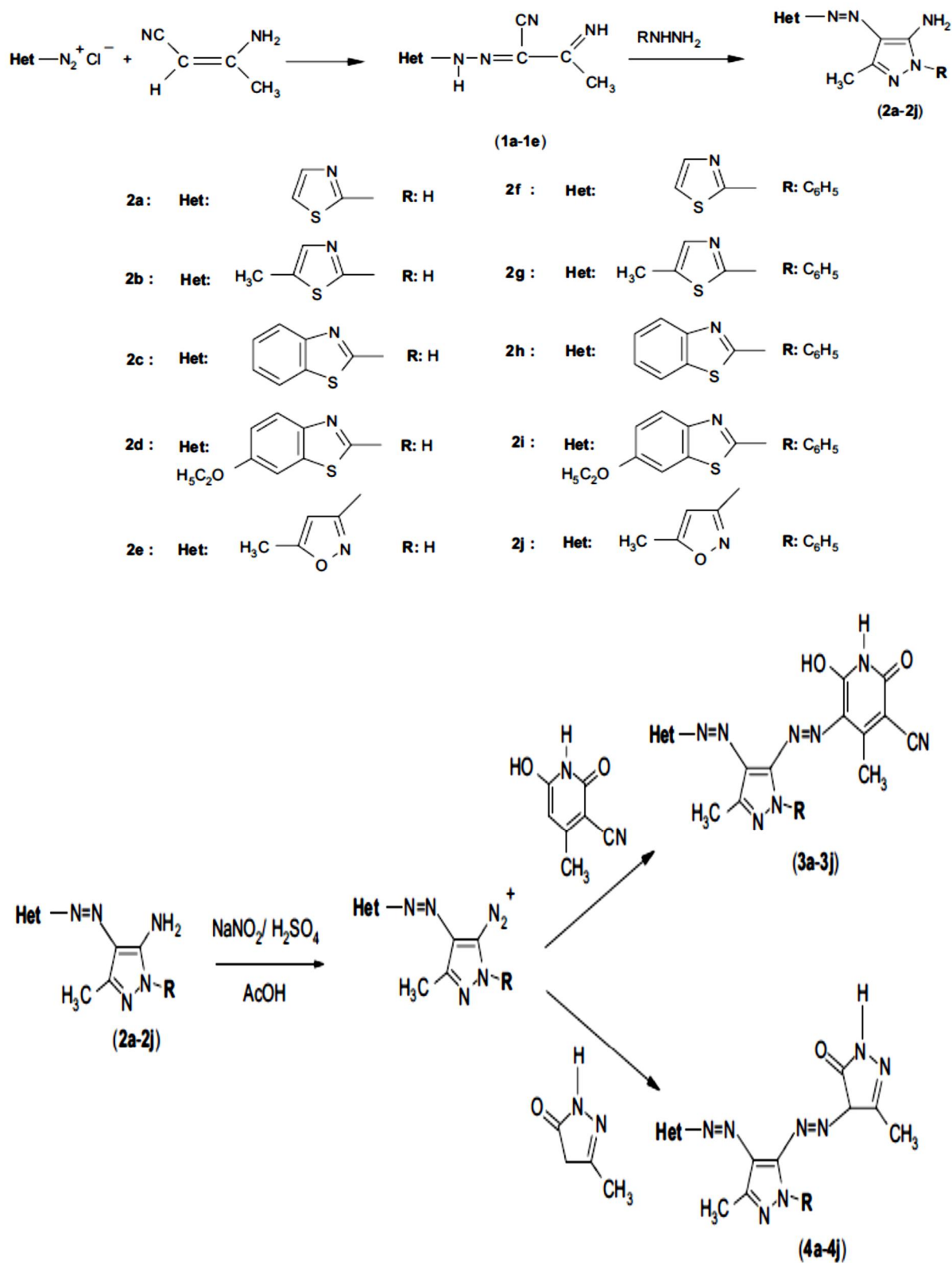


Рис. 13. Схема синтеза новых моно- и бисазокрасителей на основе пиразолона-5 [49].

Методом спектрофотометрического титрования (ЭСП) Эртан [50] рассчитал величины рКа 11 гетарилазопиразолонов-5 и в водно-этанольных растворах различного соотношения (рис. 14, табл. 1).

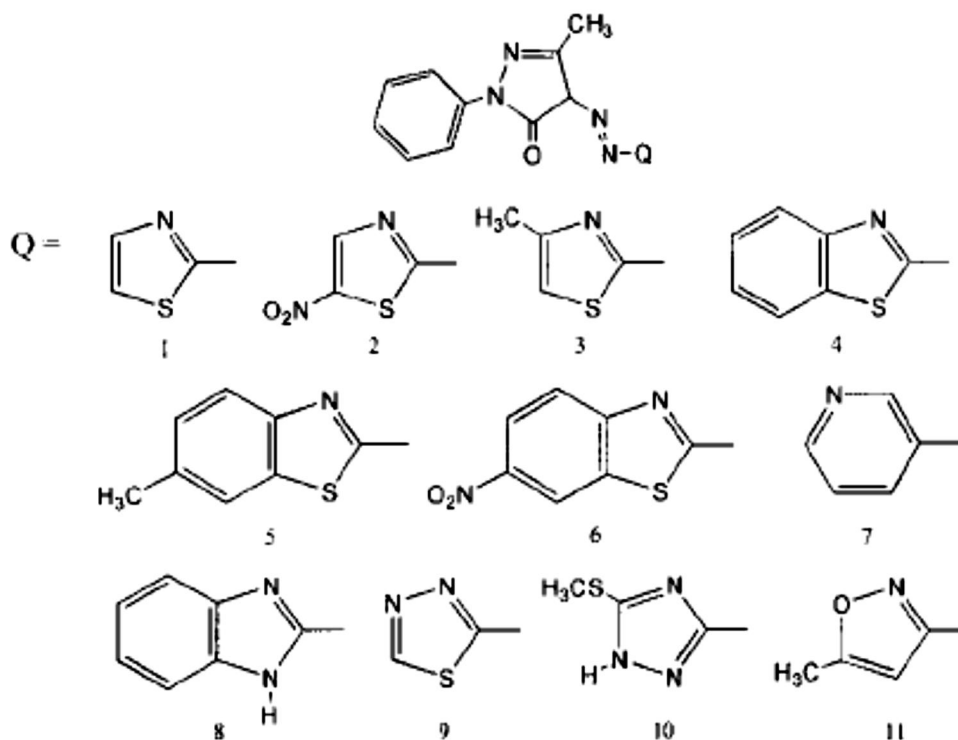


Рис. 14. Гетарилпроизводные азопиразолона-5 [50].

Таблица 1.

Величины рКа некоторых гетарилазопиразолонов-5 в водно-этанольных смесях [50].

Краситель	95% этанол-вода	80% этанол-вода	50% этанол-вода
1	4,82±0,02	5,99±0,01	6,93±0,02
2	2,58±0,03	2,95±0,02	3,83±0,01
3	5,13±0,02	5,28±0,01	6,08±0,02
4	4,92±0,01	5,27±0,03	6,09±0,03
5	4,66±0,03	5,15±0,01	5,56±0,02
6	3,67±0,02	3,95±0,03	4,73±0,01
7	7,68±0,01	8,61±0,02	8,75±0,02
8	5,29±0,02	6,72±0,02	нерастворимый
9	3,64±0,02	4,05±0,03	3,93±0,03
10	5,21±0,01	5,76±0,02	6,00±0,02
11	6,12±0,02	6,68±0,12	5,09±0,03

К сожалению, корреляционные зависимости величин констант кислотности от природы заместителя и соотношения этанол: вода в работе не обсуждаются.

1.1.3. *Металлокомплексы арил- и гетарилпроизводных пиразолона-5.*

Металлокомплексы арилпроизводных пиразолона-5 известны в текстильной промышленности под названием металлокрасителей и металлопигментов. Классические методы синтеза соединений состава ML и ML_2 обобщены Б. И. Степановым в работе [2]. Промышленные методы синтеза соединений состава ML основаны на взаимодействии эквимольных количеств свежееосажденных гидроксидов металлов и аммонийных солей азопиразолоновых красителей в кислых формиатных растворах (среда муравьиной кислоты. В связи с тем, что соли состава ML_2 неустойчивы в кислой среде, для их получения используют слабокислые, нейтральные или слабощелочные среды. Общеизвестно, что колористические свойства металлокрасителей состава ML_2 хуже по сравнению с соединениями состава ML .

Лабораторные способы получения комплексных соединений арилазопиразолонов основаны на прямом гидротермальном синтезе в нейтральной [51-54] или слабощелочных средах (натриевые или аммонийные соли азопиразолонов) [55, 56] или гетерогенном синтезе с использованием суспензий азопиразолонов и солей металлов [57].

Считается, что независимо от метода синтеза и состава комплексного соединения координация металла осуществляется с участием азопиразолонового фрагмента, который в зависимости от числа донорных атомов может проявлять свойства би- или тридентатно хелатного лиганда [58]. На это указывают немногочисленные рентгеноструктурные исследования [10, 59-60]. Ограниченность доступных структурных данных в

значительной степени связана с высокой дисперсностью металлоокрасителей, которая существенно повышается при введении в состав молекул гидрофильных фрагментов. Формулы органических молекул, состав комплексных соединений и электронодонорные атомы органических молекул, ответственных за формирование металлохелатных циклов приведены на рис. 15 и в табл. 2.

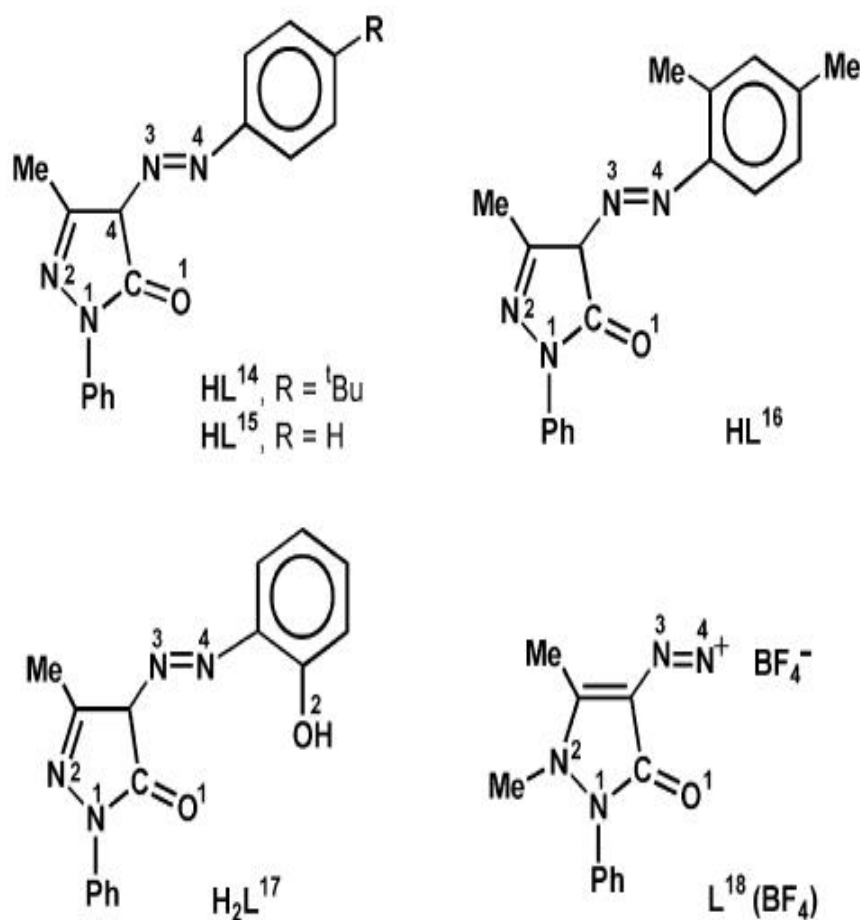


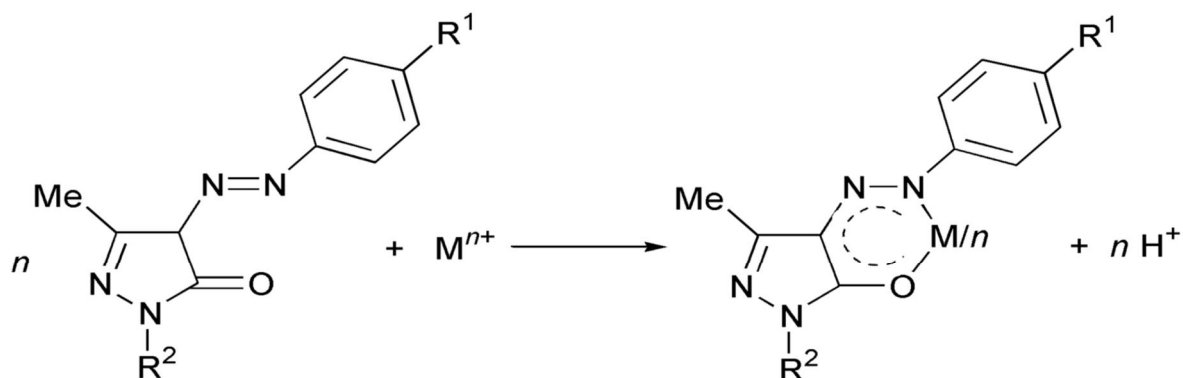
Рис. 15. Строение органических лигандов HL¹⁴ – L¹⁸ (нумерация органических молекул приведена в соответствии с оригинальной работой [10]).

Таблица 2.

Состав и типы координации металлокомплексов с HL¹⁴ – L¹⁸ [10].

Лиганд	Состав комплекса	Электронно донорные атомы	Литература
HL ¹⁴	[Co(L ¹⁴) ₃]·3MeOH	O1, N4	[59]
	[Ni(L ¹⁴) ₂ (MeOH) ₂]·2MeOH	O1, N4	[59]
	[Cu(L ¹⁴) ₂]	O1, N4	[59]
	[Zn(L ¹⁴) ₂]	O1, N4	[59]
HL ¹⁵	[Cu(L ¹⁵) ₂]	O1, N4	[59]
HL ¹⁶	[Co(L ¹⁶) ₂]	O1, N4	[60]
	[Ni(L ¹⁶) ₂]	O1, N4	[60]
	[Cu(L ¹⁶) ₂]	O1, N4	[60]
H ₂ L ¹⁷	[Sn(L ¹⁷) ₂]	O1, O2, N4	[61]
L ¹⁸	[Mo{HB(pz) ₃ }(L ¹⁸)(CO) ₂]	N4	[62]

Выделенные из нейтральных и щелочных (NaOH) метанольных растворов комплексные соединения арилазопиразолона состава:



Ligands	R ¹	R ²	Complexes
1	<i>t</i> -Bu	Ph	8 [Cu(1-H) ₂]
2	H	Ph	9 [Zn(1-H) ₂]
3	<i>t</i> -Bu	H	10 [Co(1-H) ₃]•3MeOH
4	<i>t</i> -Bu	Me	11 [Ni(1-H) ₂ (MeOH) ₂]•2MeOH
5	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	12 [Cu(2-H) ₂]
6	<i>s</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	13 [Cu(5-H) ₂]
7	nonyl	<i>t</i> -Bu	14 [Cu(6-H) ₂]
			15 [Cu(7-H) ₂]

согласно результатам РСА имеют структуры, представленные на рис. 16 [59].

Как показали Эмелеус с соавторами [59], координация более, чем одного азопиразолонового лиганда приводит к лиганд-лигандному отталкиванию и, как результат, к нарушению их плоскостного строения и уменьшению сопряжения между ароматическими фрагментами. Тетраэдрическое окружение центрального иона в случае комплекса цинка в наименьшей степени искажает плоскостную структуру лигандов, но приводит к их развороту друг относительно друга почти на 180°. Длины некоторых основных связей в металлохелатном цикле приведены в табл. 3.

The ORTEP diagram shows the molecular structure of the cobalt(II) complex. The central cobalt atom (Co1) is coordinated by a bidentate ligand through its nitrogen atoms (N1, N2) and by a monodentate ligand through its oxygen atom (O1). The structure is shown with thermal ellipsoids at the 50% probability level. Displacement ellipsoid coefficients are provided in the table below:

Atom	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ¹²	U ¹³	U ²³
Co1	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
N1	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
N2	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
O1	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C1	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C2	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C3	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C4	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C5	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C6	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C7	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C8	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C9	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C10	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C11	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C12	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C13	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C14	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C15	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C16	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C17	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C18	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C19	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C20	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C21	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C22	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C23	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C24	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C25	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C26	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C27	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C28	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C29	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C30	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C31	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C32	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C33	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C34	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C35	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C36	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C37	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C38	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C39	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C40	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C41	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C42	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C43	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.000
C44	0.021	0.021	0.021	0.000	0.000	0.0

Рис. 16. Молекулярные структуры металлокомплексов [59].

Таблица 3.

Некоторые основные длины связей (Å) в металлохелатных циклах комплексных соединений лиганда 1 [59].

	Co	Ni	Cu ^a	Zn
M-O5A	1.909(4)	2.0126(13)	1.930(3)	1.9394(14)
M-O5B	1.898(4)	2.0164(13)	1.928(3)	1.9483(14)
M-N42A	1.962(4)	2.0877(17)	1.972(3)	2.028(2)
M-N42B	1.954(5)	2.0824(17)	1.974(3)	2.009(2)
M-X	1.980(5) ^b	2.1017(15) ^d	-	-
	1.959(4) ^c	2.1269(14) ^d	-	-
C4A-N41A	1.335(7)	1.359(2)	1.344(5)	1.340(2)
C4B-N41B	1.342(7)	1.358(2)	1.337(5)	1.347(3)
C4C-N41C	1.345(7)	-	-	-
N41A-N42A	1.269(6)	1.283(2)	1.294(4)	1.297(2)
N41B-N42B	1.301(6)	1.284(2)	1.311(5)	1.293(2)
N41C-N42C	1.285(6)	-	-	-

ИК спектроскопические исследования поликристаллических образцов металлокрасителей на основе производных азопиразолона-5 [27, 63-66] указывают на исчезновение лигандной полосы поглощения в области 1685 – 1660 см⁻¹ ($\nu_{C=O}$). Этот факт авторы единодушно объясняют образованием енольной формы азокрасителя в процессе ионизации и последующей координации. К сожалению, отсутствуют корреляции с известными кристаллографическими данными металлокомплексов [10, 59-62], согласно которым длина связи СО в большей степени соответствует двойной, чем одинарной. Следует, однако, отметить, что кристаллографические и спектральные данные в литературе описаны для разных металлокомплексов.

Вероятно, характер связи СО и таутомерная форма ионизированных и координированных азопиразолонов требует отдельного уточнения.

Анализ изменения электронных спектров поглощения различных производных пиразолона-5 позволяет авторам делать выводы об участии органических молекул в комплексообразовании в виде анионов [17, 60, 67, 68] и о переносе заряда с лиганда на металл [65]. В случае комплексообразования 3-{[2-(N-1-фенил-2,3-диметилпиразол-3-ин-5-он-4-ил)]гидразон}пент-2,3,4-триона с некоторыми катионами Lp(III) [66] Моханан с соавторами объяснили сохранением нейтральной гидразонной формы органической молекулы при координации.

Рассчитанные константы устойчивости комплексных соединений некоторых азопиразолонов состава ML_2 для катионов первого переходного ряда, рассчитанные спектрофотометрически при температуре 25°C лежат в пределах $lg \beta = 9,91 - 10,31$ и уменьшаются примерно на порядок при нагревании растворов до 35°C [68-70]. Прослеживается тенденция увеличения величин констант устойчивости при переходе от марганца к меди. Устойчивость медного комплекса с натриевой солью 3-гидрокси-4-((5-гидрокси-3-метил-1-фенил-4-пиразолил)-азо)-нафталин-1-сульфоновой кислоты (эриохромом красным В) составляет $lg \beta = 8,2$ [71].

К сожалению, в связи с тем, что гетарилпроизводные азопиразолона-5 являются объектами исследования ученых-химиков гораздо меньшее время по сравнению с его арилазопроизводными, основное внимание до настоящего времени уделялось развитию синтетических подходов и определению областей их возможного использования [8, 72, 73]. Изучение процессов комплексообразования гетарилпроизводных пиразолона-5 в литературе должным образом не представлено, проблемы конкурентной координации практически не изучались, рентгеноструктурные исследования ограничены всего несколькими работами.

В отличие от арилазопиразолонов, процессам комплексообразования их гетероциклических производных посвящено единичное число работ.

В частности, на примере комплекса никеля(II) с 1,5-диметил-2-фенил-4-{[π -4-пиридил-метилден- κ N]амино}пиразолодин-3-оном [74] показано, что в координации с металлом принимает участие атом азота пиридинового заместителя (монодентатная координация), а азопиразолоновый фрагмент не участвует в координации (рис. 17).

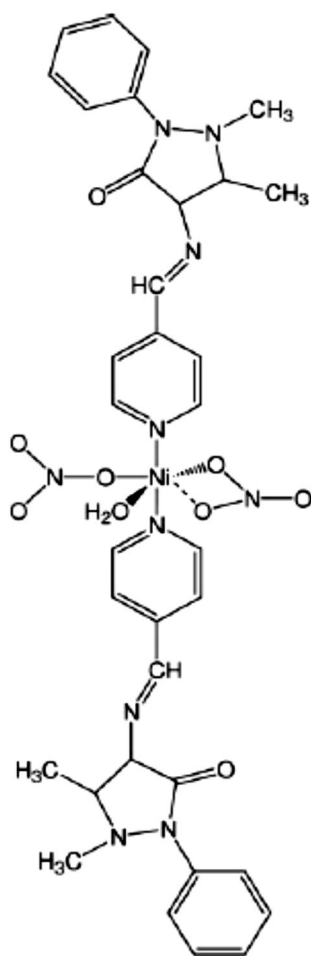


Рис. 17. Схема координации 1,5-диметил-2-фенил-4-{[π -4-пиридил-метилден- κ N]амино}пиразолодин-3-она (L) в $\text{NiL}_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ [74].

Комплексные соединения состава ML и ML_2 (L – 5-(2,3-диметил-1-фенилпиразол-5-он-азо)-2-тиоксо-4-тиазолидин) были выделены авторами работы [75] и описаны совокупностью спектральных методов анализа с

привлечением квантово-химического моделирования. Показано, что в зависимости от условий синтеза и природы центрального иона органическая молекула участвует в координации как три- или бидентатный моноанион (рис. 18). Расчеты параметров связей указывают на ковалентный характер комплексов с большим вкладом в координацию σ -, а не π -связей. Координационные полиэдры представляют собой тригональную бипирамиду или октаэдр.

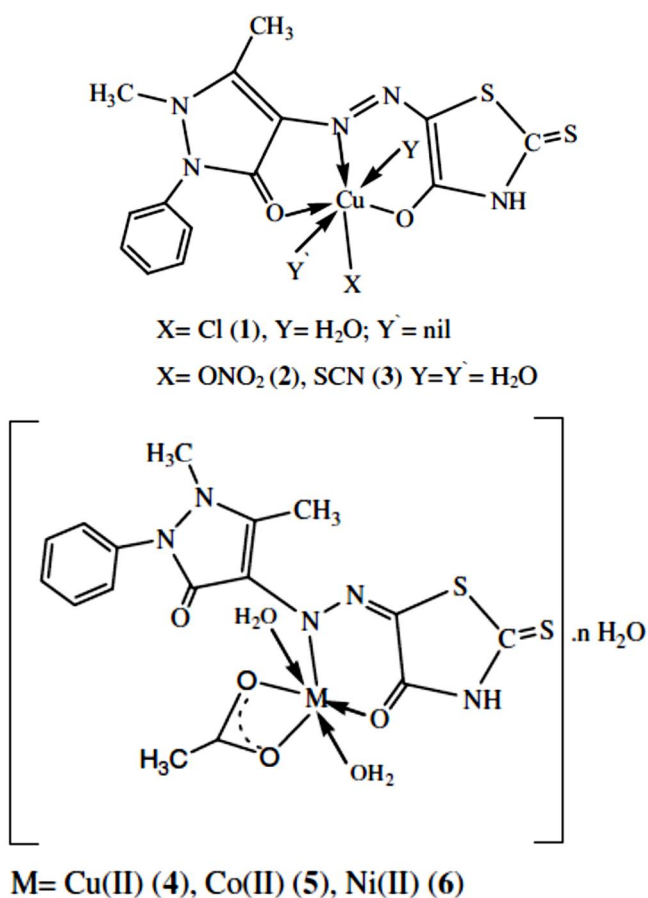
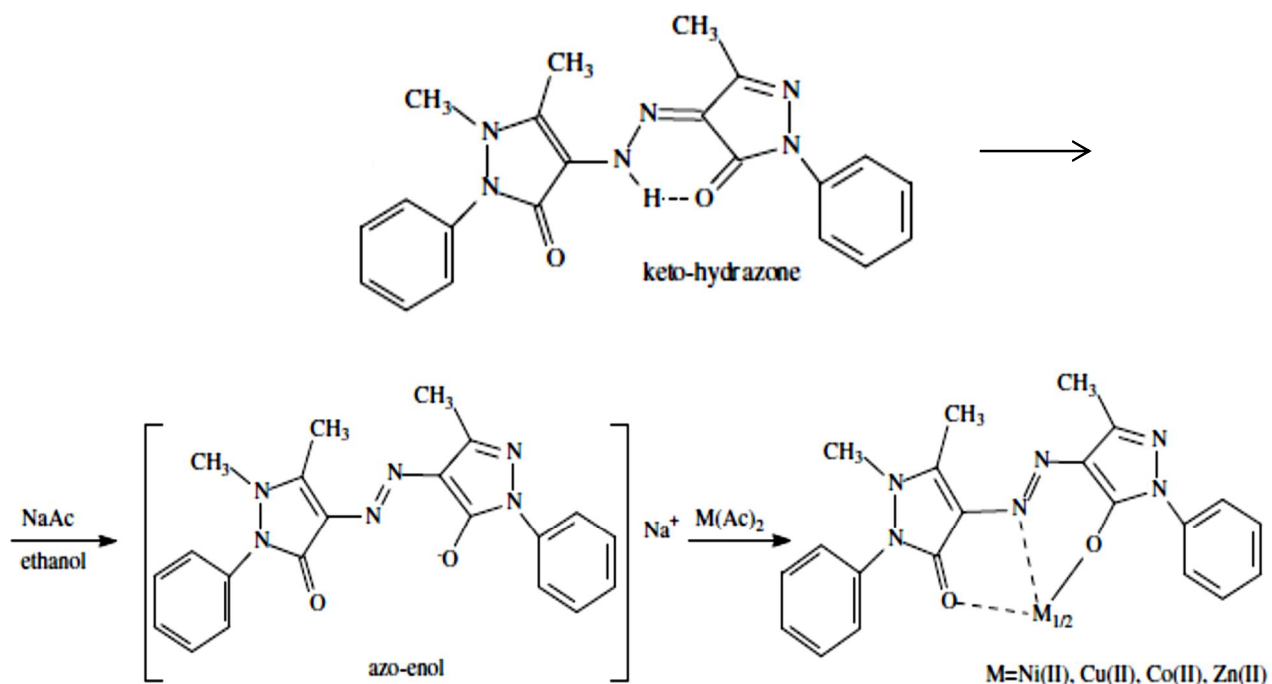


Рис. 18. Схемы строения комплексных соединений 5-(2,3-диметил-1-фенилпиразол-5-он-азо)-2-тиоксо-4-тиазолидина [75].

Не так давно Хьяойи с соавторами [45] описали синтез и свойства четырех металлокомплексов никеля (II), кобальта(II), меди(II) и цинка(II) с (Z)-1,5-диметил-4-(2-(3-метил-5-оксо-1-фенил-1H-пиразол-4(5H)иден

гидразинил-2-фенил-1,2-дигидропиразол-3-оном, который был осуществлен по следующей схеме:



Подтверждением перехода органической молекулы при координации в азо-таутомер служило низкочастотное смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы, а также появление в малоинформативной части ИК спектра полос в областях $1417\text{--}1412\text{ см}^{-1}$ и $1265\text{--}1222\text{ см}^{-1}$, которые авторы отнесли соответственно к валентным колебаниям $\text{N}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$ связей. Ряд полос в области низких частот были отнесены к колебаниям связей $\text{M}-\text{N}$ и $\text{M}-\text{O}$. Электронные спектры поглощения металлокомплексов характеризуются длинноволновым смещением лигандной длинноволновой полосы 418 нм, причем величина сдвига увеличивается от кобальта к цинку.

1.1.4. Выводы из литературного обзора.

Анализ литературных данных, приведенных в реферируемых источниках [1-75] показал, что основное направление развитие химии

азопроизводных пиразолона-5 в настоящее время направлено на синтез и исследования гетероциклических производных, содержащих второй гетероцикл или в виде заместителя в пиразолоновом кольце или в качестве одной из азокомпоненты. Внимание исследователей приковано, прежде всего, к поиску новых органических молекул и определению областей их активности. В то же время традиционная область применения азосоединений – это красители и пигменты, использование которых обычно происходит в средах, содержащих катионы металлов. В связи с этим представляет интерес наряду с расширением ассортимента арил- и гетарилпроизводных пиразолона-5 всесторонне изучать процессы их комплексообразования с целью определения условий образования, строения, устойчивости и свойств металлокомплексов. Интересным представляется сравнение устойчивости различных координационных узлов с целью изучения особенностей конкурентной координации.

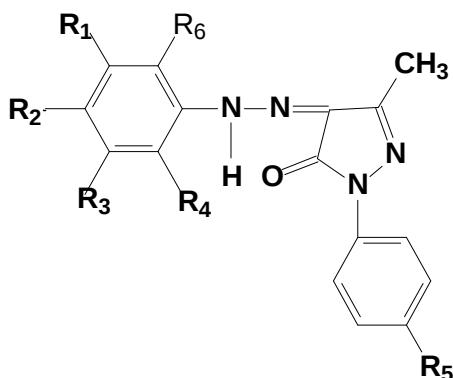
Высокая дисперсность азопиразолоновых красителей приводит к тому, что многие вопросы, связанные с особенностями пространственного строения соединений, решались на основе косвенных методов (чаще всего с привлечением ИК спектроскопических методов исследования). В связи с этим широко распространено мнение, что в процессе ионизации и координации азопроизводных пиразолона-5 осуществляется их таутомерная перестройка, и основной формой существования анионных форм считается азо-таутомер. В то же время внедрение в практику исследования азопиразолоновых красителей, в том числе и металлсодержащих, такого метода анализа, как РСА, позволило бы однозначно решить вопрос о форме существования азосоединений в процессе крашения, а привлечение современных методов квантово-химического моделирования позволило бы распространить полученные результаты для изучения азокрасителей других рядов.

1.2. Синтез и строение новых арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 и металлокомплексов на их основе

С целью расширения ассортимента азопиразолоновых красителей и систематического изучения электронного и пространственного строения с привлечением набора современных независимых методов исследования, а также выявления особенностей процессов комплексообразования в процессе работы были выделены и охарактеризованы совокупностью физико-химических и теоретических методов 18 арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 и 42 комплексных соединений на их основе.

2.255.3. Синтетические аспекты.

Реакции азосочетания 1-фенил-3-метилпиразолона-5 и его *n*-SO₃H-фенилпроизводным с арил- и гетарилдiazониевыми солями проводили при стандартных условиях, описанных в работе [76]: слабощелочная среда (pH=8-9), температура 5-10°C, соотношение реагентов 1:1. Состав полученных соединений можно отразить следующими формулами:



Соединение (№)	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
HL ¹ (1)	H	OCH ₃	H	H	H	H
HL ² (2)	H	CH ₃	H	H	H	H
H ₂ L ³ (3)	H	COOH	H	H	H	H
H ₃ L ⁴ (4)	SO ₃ H	H	NO ₂	OH	H	H
H ₃ L ⁵ (5)	H	H	H	OH	SO ₃ H	H
H ₃ L ⁶ (6)	H	NO ₂	H	OH	SO ₃ H	H
H ₃ L ⁷ (7)	H	OH	H	H	SO ₃ H	H
HL ⁸ (8)	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H
H ₂ L ⁹ (9)	H	SO ₃ H	H	H	H	H
H ₃ L ¹⁰ (10)	Cl	H	SO ₃ H	OH	H	H
H ₄ L ¹¹ (11)	OH	H	H	H	H	COOH
H ₂ L ¹² (12)	NO ₂	H	H	OH	H	H

Синтетическая схема гетероциклических аналогов азопиразолона-5 приведена на рис. 19.

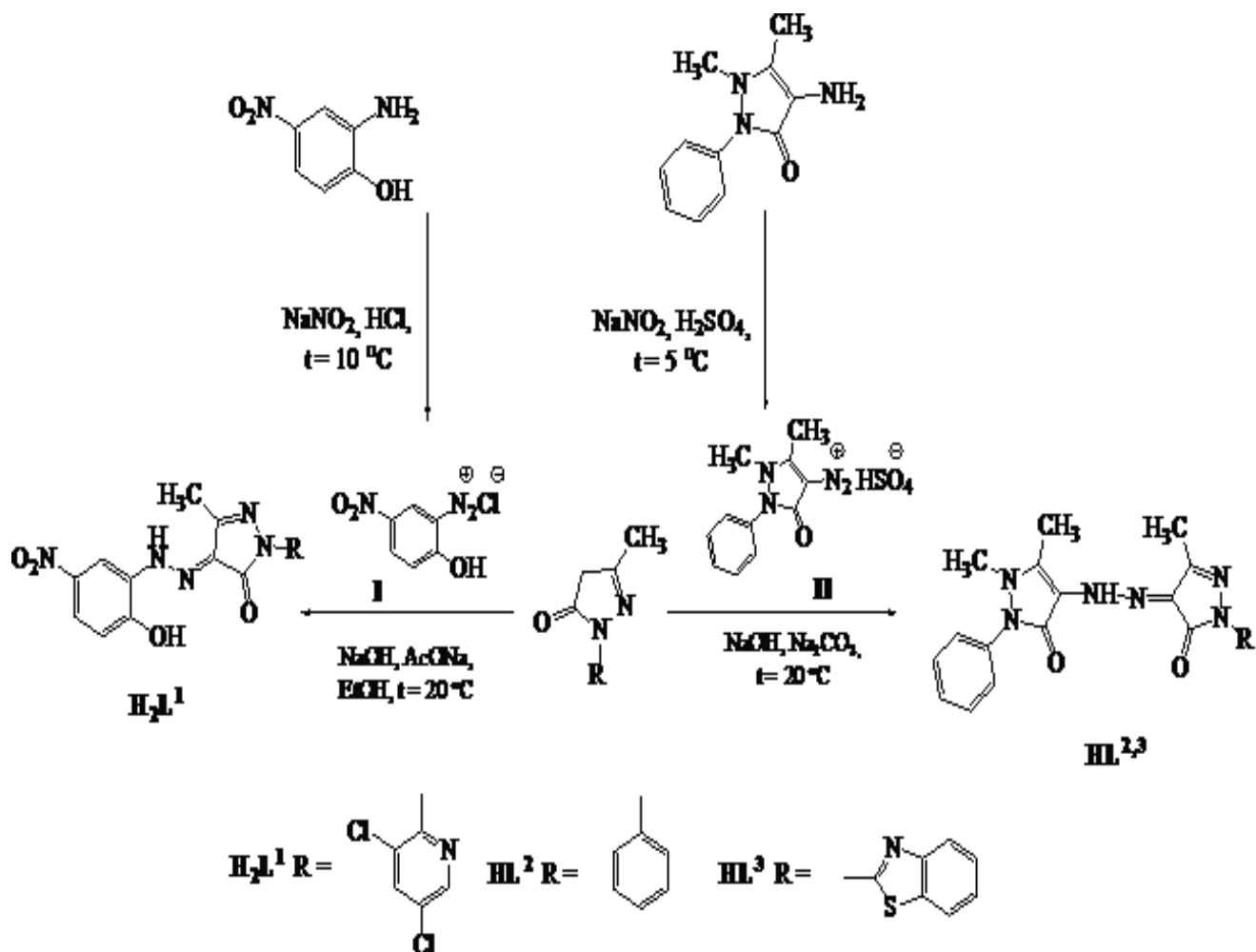
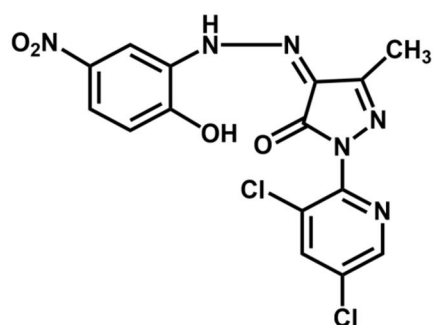
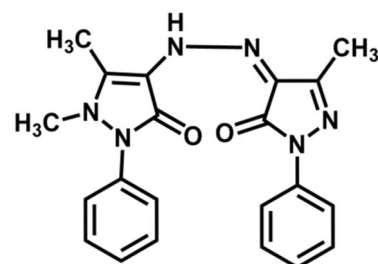


Рис. 19. Схема синтеза гетероциклических производных азопиразолон-5.

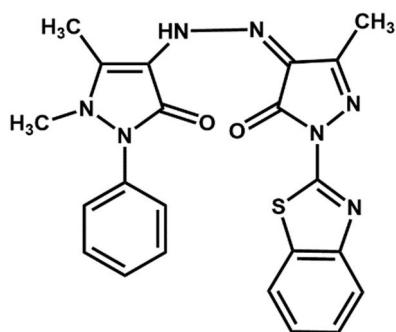
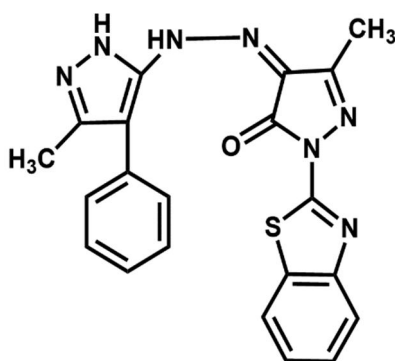
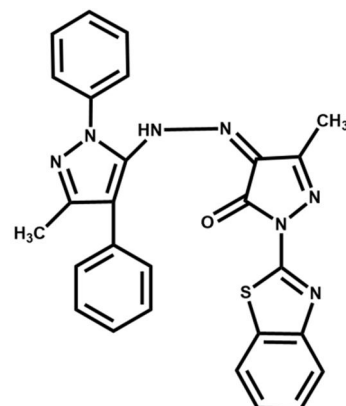
Формулы выделенных в процессе настоящей работы соединений представлены ниже:



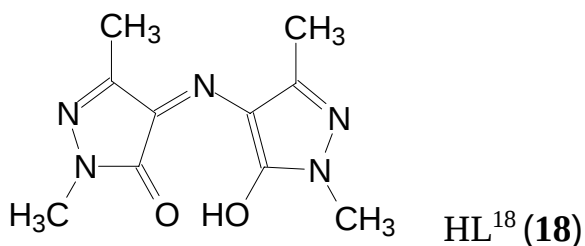
H_2L^{13} (13)



HL^{14} (14)

HL¹⁵ (15)HL¹⁶ (16)HL¹⁷ (17)

Производное рубазиновой кислоты (HL¹⁸) было выделено при попытке синтеза аналога соединения HL¹⁴, содержащего только метильные заместители в пиразолоновых кольцах:

HL¹⁸ (18)

(следует отметить, что во всех случаях символ «H_n» означает число подвижных атомов водорода в органической молекуле).

Строение органических молекул доказано совокупностью независимых методов исследования: масс спектрометрия, ИК спектроскопия, ¹H ЯМР спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

Используя синтезированные органические молекулы в качестве лигандов, из нейтральных и слабощелочных водно-этанольных сред было выделено 42 не описанных ранее металлокомплекса, брутто-формулы которых приведены в табл. 4. Следует отметить, что комплексные соединения производных арилазопиразолона-5 выделялись при эквимольном смешивании компонентов реакции, в то время, как для синтеза металлокомплексов гетероциклических аналогов требовался значительный избыток (до 5-

кратного) неорганической соли металла. Кристаллизация комплексного соединения осуществлялась методом замены растворителя. Более подробно методики синтеза комплексных соединений представлены в разделе «Экспериментальная часть».

Таблица 4.

Брутто-формулы синтезированных металлокомплексов арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 (по результатам химического анализа).

№	Соединение	№	Соединение	№	Соединение
19	$\text{Cu}(\text{L}^1)_2$	20	$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	21	$\text{Cu}(\text{HL}^3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
22	$\text{Cu}(\text{HL}^4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23	$\text{Cu}(\text{HL}^5)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	24	$\text{Cu}(\text{HL}^6)$
25	$\text{Cu}(\text{HL}^7) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	26	$\text{Cu}(\text{L}^{12}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	27	$\text{Ni}(\text{L}^{12}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
28	$\text{Co}(\text{L}^{12}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	29	$\text{Zn}(\text{L}^{12}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	30	$\text{Sn}(\text{L}^{12}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
31	$\text{Cu}(\text{L}^{13}) \cdot \text{H}_2\text{O}$	32	$\text{Co}(\text{L}^{13}) \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	33	$\text{Ni}(\text{L}^{13}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
34	$\text{Fe}(\text{L}^{13})\text{Cl} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	35	$\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36	$\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$
37	$\text{Co}(\text{L}^{14})\text{OH}$	38	$\text{Ni}(\text{L}^{14})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	39	$\text{Ni}(\text{L}^{14})\text{Cl}$
40	$\text{Mn}(\text{L}^{14})\text{OH}$	41	$\text{Zn}(\text{L}^{14})\text{Cl}$	42	$\text{Fe}(\text{L}^{14})\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
43	$\text{Cd}(\text{L}^{14})\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	44	$\text{Ag}(\text{L}^{14})$	45	$\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$
46	$\text{Co}(\text{L}^{15})\text{Cl}$	47	$\text{Ni}(\text{L}^{15})\text{Cl}$	48	$\text{Zn}(\text{L}^{15})\text{Cl}$
49	$\text{Cu}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2$	50	$\text{Zn}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	51	$\text{Cd}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2$
52	$\text{Cu}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	53	$\text{Ni}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2$	54	$\text{Zn}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
55	$\text{Cu}(\text{L}^{18})\text{OH}$	56	$\text{Ni}(\text{L}^{18})\text{OH}$	57	$\text{Zn}(\text{L}^{18})\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$
58	$\text{Fe}(\text{L}^{18})\text{OH}$	59	$\text{Cd}(\text{L}^{18})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	60	$\text{Ag}(\text{L}^{18})$

Индивидуальность и однофазность соединений доказывалась методом визуального кристаллооптического анализа с привлечением данных РФА.

Вхождение воды в состав комплексных соединений показано на примере термогравиметрического анализ комплексных соединений 20 (содержит незначительное количество адсорбционной воды) и 22 (содержит адсорбированные и координированные молекулы воды) (табл. 5).

Присутствие воды в соединениях 30, 43, 50 и 54, содержащих диамагнитные катионы Zn^{2+} , Cd^{2+} и Sn^{2+} подтверждено методом ^1H ЯМР

спектроскопии (в спектрах присутствуют сигналы в области 3,30 м.д., интенсивность которых значительно выше, чем в случае чистого растворителя – ДМФА). О вхождении молекул этанола в состав соединения **29** судили по появлению в ^1H ЯМР спектре сигнала при 1,02 м.д. Ионизация органических молекул в процессе комплексообразования установлена по исчезновению сигналов протонов гидроксильной (δ 12,20 м.д.) и гидразо-группы (δ 13,41 м.д.) при переходе от некоординированных органических молекул к металлокомплексам.

Таблица 5

Результаты термогравиметрического анализа.

Соединение	Навеска, мг	Т, °С	Эффект	Δm		Процесс	Δm _{теор.} , %
				мг	%		
Cu(L ²) ₂	45,5	98	эндо	0,65	1,43	–H ₂ O адс	
		220	экзо	4,64	10,20	Выгорание органической массы	
		330, 395-44	экзо	31,17	68,50		
	остаток	500		8,72	19,16	CuO+4C	19,89
Cu(H ₂ L ⁴) ₂ · 5H ₂ O	62,5	62	эндо	2,46	3,94	–2H ₂ O адс	3,64
		296	экзо	3,53	5,65	–3H ₂ O корд	5,45
		319	экзо	29,92	47,87	Выгорание органической массы	
		890	экзо	21,74	46,67		
	остаток	1050		12,34	19,74	CuO+10C	18,58

1.2.2. Строение арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 и их анионов в конденсированном состоянии.

Рентгеноструктурные исследования на примере соединений HL¹, HL² и HL¹⁴ (рис. 20-22) подтверждают общепринятое в литературе положение, что в кристаллическом состоянии азопроизводные пиразолона-5 существуют в гидразо-форме. На это указывают длины связей C3O1 в молекулах HL¹ и HL², которые равны соответственно 1,235(2) и 1,236(4) Å (практически двойные связи). Карбонильная и NH группы связаны прочными

внутримолекулярными водородными связями N(4)-H(4)...O(1): $d(\text{NH})$ 0,90 и 0,94 Å; $d(\text{O} \dots \text{H})$ 2,02 и 1,91 Å; угол NHO 137,3 и 145 град для структур HL¹ и HL² соответственно.

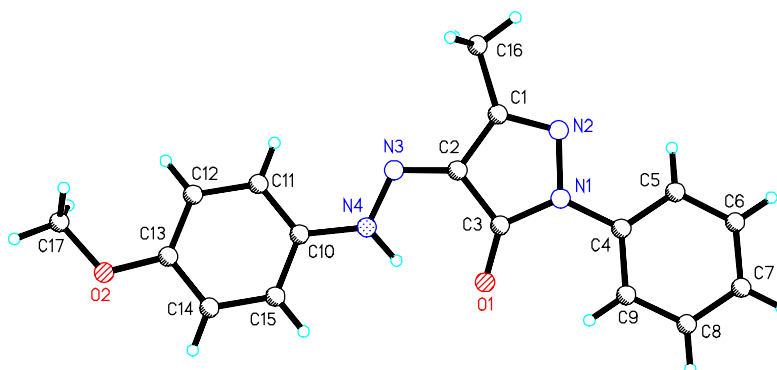


Рис. 20. Кристаллическая структура 1

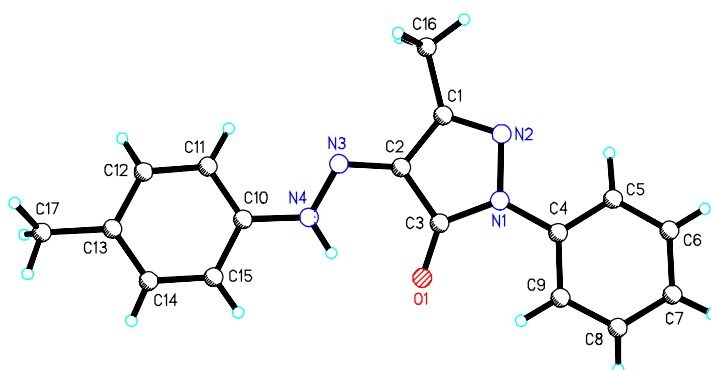


Рис. 21. Кристаллическая структура 2

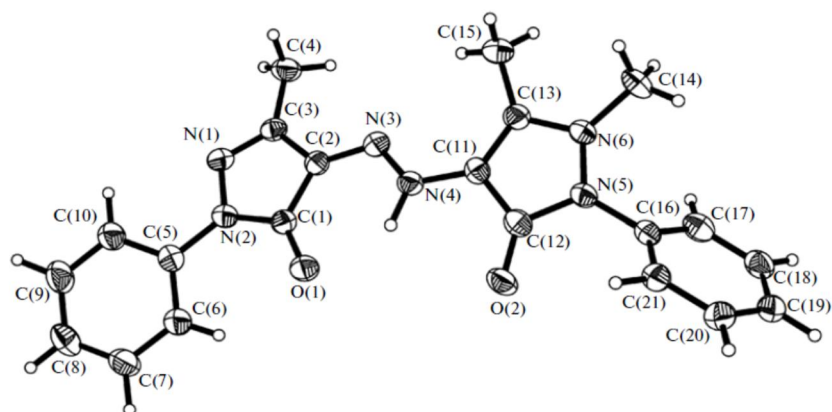


Рис. 22. Молекулярная структура 14.

В случае HL¹⁴ [77] длины связей C(1)O(1) и C(12)O(2) (1.246(2) и 1.239(2) Å) отвечают значениям полуторсионных связей и указывают на сильное сопряжение между фрагментами молекулы. Азогруппа сопряжена с циклом C(1)C(2)C(3)N(1)N(2) и копланарна ему: длины связей N(3)N(4) (1.309(2) Å) и C(2)N(3) (1.329(3) Å) (табл. 6) соответствуют полуторсионным связям, торсионный угол N(4)N(3)C(2)C(1) равен -1.0° . Атом Н гидразогруппы образует внутримолекулярную Н-связь N(4)H(4N)···O(1).

Таблица 6.

Некоторые длины связей (d) и валентные углы (ω) в структуре HL¹⁴ [76].

Связь	Å	Связь	Å	Угол	град.
O1 – C1	1,246	O2 – C12	1,239	N2C1C2	103,66
N2 – C1	1,379	N5 – C12	1,391	C1C2C3	106,49
N1 – N2	1,414	N5 – N6	1,398	C2C3N1	111,08
N1 – C3	1,304	N6 – C13	1,358	C3N1N2	106,54
C2 – C3	1,433	C11 – C13	1,368	N1N1C1	112,21
C1 – C2	1,446	C11 – C12	1,422	C2N3N4	116,26
N3 – C2	1,329	N4 – C11	1,393	N5C12C11	104,25
N2 – C5	1,422	N5 – C16	1,430	C12C11C13	109,74
N3 – N4	1,309	--	--	C11C13N6	108,28
C3 – C4	1,490	--	--	C13N6N5	107,83
C13 – C15	1,493	--	--	N6N5C12	109,42
N6 – C14	1,459	--	--	C11N4N3	122,31

Несмотря на сходство молекулярных структур, пространственное строение и упаковка в кристалле арилпроизводных HL¹ и HL² несколько отличается от строения их гетероциклического аналога HL¹⁴.

Так, в случае HL¹ и HL² бензольные кольца заместителей лежат практически в плоскости азопиразолоновых фрагментов молекул. В

пространстве молекулы образуют параллельные слои, водородные связи между которыми отсутствуют (рис. 23).

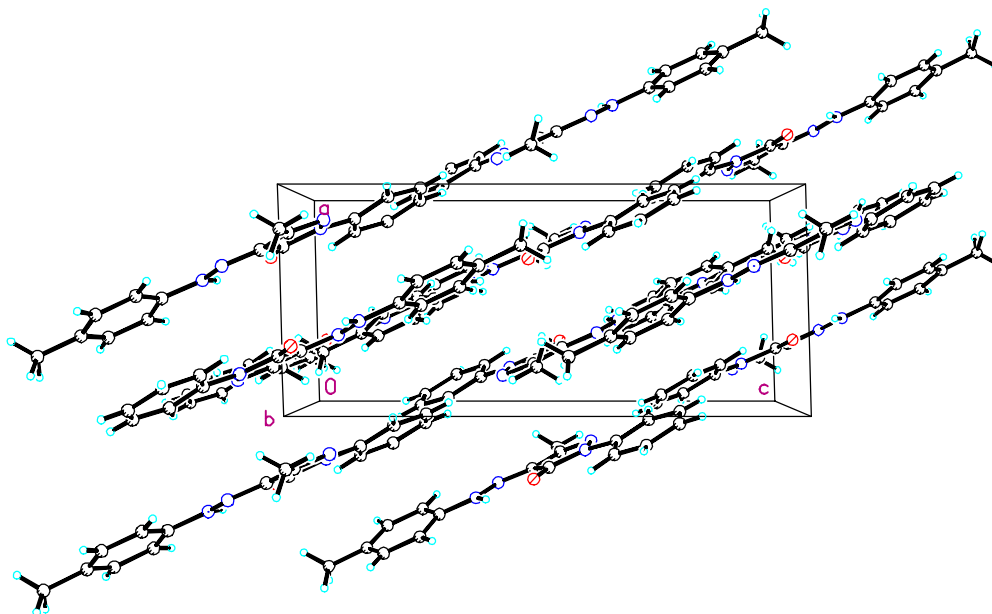


Рис. 23. Упаковка молекул **1** в кристалле: проекция вдоль кристаллографической оси *b*

В случае HL¹⁴ стерическое отталкивание между циклом бензольного заместителя C(16)C(21) и метильным заместителем C(14)H3 у атома N(6) приводит к существенному развороту цикла (торсионный угол C(21)C(16)N(5)C(12) равен 56.5°). В кристалле молекулы HL⁴ упакованы в стопки, связанные между собой системой водородных связей (рис. 24, табл. 7).

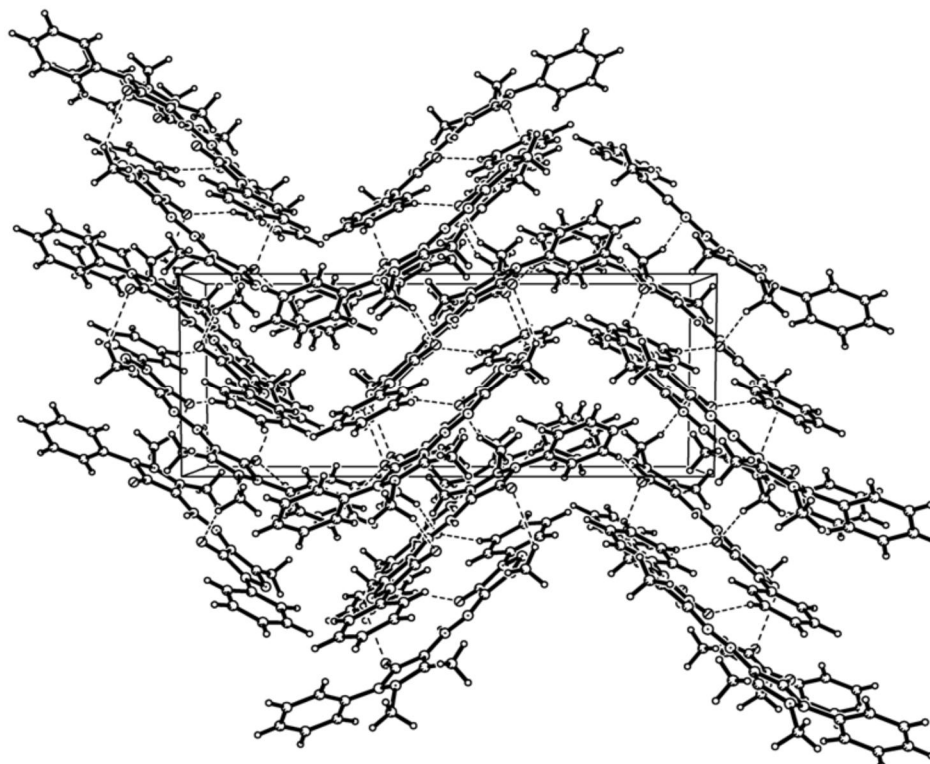


Рис. 24. Упаковка молекул HL¹⁴ в кристалле (проекция вдоль оси с).

Водородные связи обозначены штриховыми линиями.

Таблица 7.

Геометрические параметры водородных связей в структуре HL¹⁴.

D–H $\cdots$ A	<i>d</i> (D–H)	<i>d</i> (H $\cdots$ A)	<i>d</i> (D $\cdots$ A)	Угол DHA
N(4)–H(4N) $\cdots$ O(1)	0,98(2)	1,96(2)	2,744(2)	135,7(19)
C(6)–H(4N) $\cdots$ O(1)	0,92(2)	2,37(2)	2,992(3)	124,8(18)
C(10)–H(10) $\cdots$ N(1)	0,95(2)	2,44(2)	2,800(3)	102,0(16)
C(15)–H(15A) $\cdots$ N(3)	0,92(4)	2,58(4)	3,146(3)	120(3)
C(7)–H(7) $\cdots$ O(1)	1,01(3)	2,46(3)	3,445(3)	165,9(19)
C(18)–H(18) $\cdots$ O(2)	0,96(2)	2,34(2)	3,277(3)	162,9(18)
C(4)–H(4B) $\cdots$ O(2)	0,98(3)	2,55(3)	3,320(3)	135(2)
C(14)–H(14B) $\cdots$ O(1)	1,01(3)	2,54(3)	3,146(3)	118(2)

О строении молекулы HL¹⁸ можно судить по расшифрованной структуре сокристаллизата [Co(H₂O)₆](NO₃)₂·2(HL¹⁸) (рис. 25).

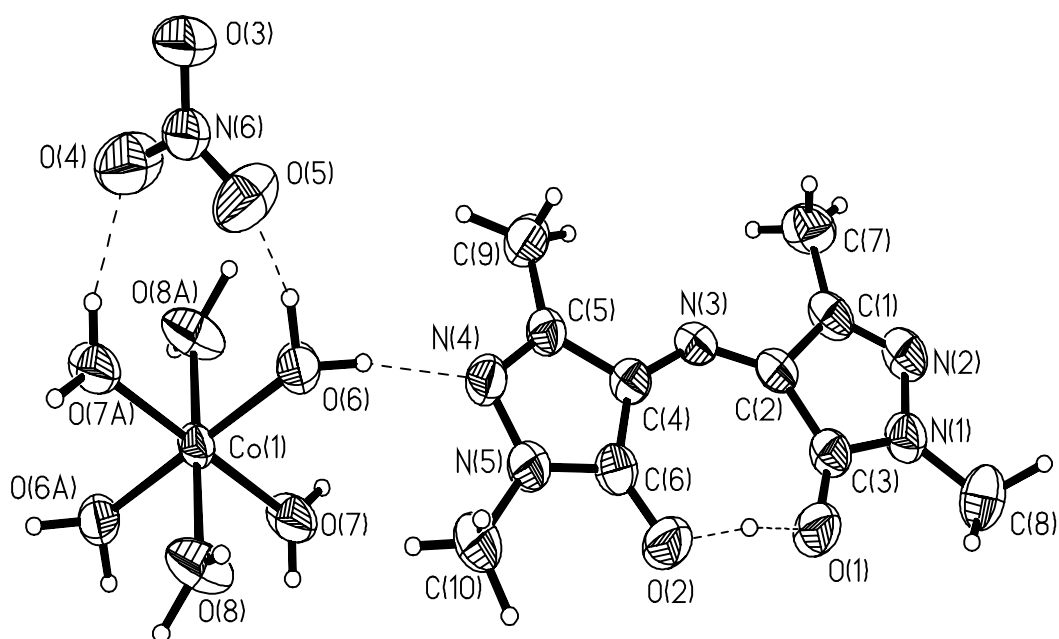


Рис. 25. Молекулярная структура $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{HL}^{18})$.

Как видно из рис. 25, молекула HL^{18} плоская. Длины связи $\text{N}(2)\text{--C}(3)$ ($1.300 \text{ \AA}$) и $\text{N}(4)\text{--C}(9)$ ($1.293 \text{ \AA}$) соответствуют N--C двойной связи ($1.29 \text{ \AA}$) а длины связей C--O намного длиннее, чем C=O в двойной связи. Сильная внутримолекулярная водородная связь с расстояниями O--O 2.425 и $2.44 \text{ \AA}$ соответственно стабилизирует плоскостное строение молекулы.

Строение анионной формы азокпазолоновых красителей представлено на примере натриевой соли соединения **14** (рис. 26).

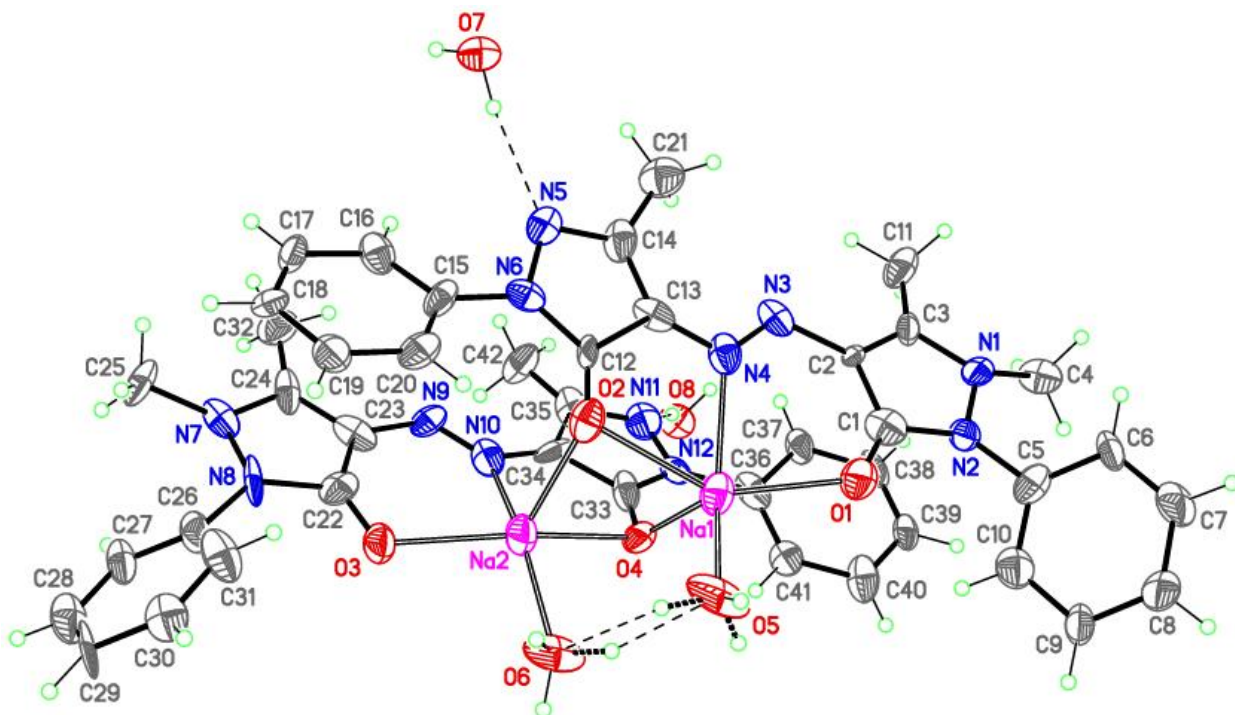


Рис. 26. Молекулярная структура $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Водородные связи показаны пунктирными линиями.

Согласно PCA, соединение представляет собой димер и может быть представлено формулой $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Органическая молекула входит в состав соединения в виде моноаниона. Длины связей N–N ионизированной гидразогруппы составляют 1.273(7) и 1.259(7) Å для двух анионов димера и незначительно отличаются от соответствующей длины связи в неионизированном HL^{14} (1.309(2) Å). Значение является промежуточным между одинарной и двойной N–N связью (1.40(3) и 1.22(1) Å соответственно). Длины C–O связей двух органических анионов димера составляют 1.269(8) Å (C1–O1), 1.249(7) Å (C12–O2), 1.253(7) Å (C22–O3) и 1.261(7) Å (C33–O4), что также мало отличается от таковых в неионизированном азосоединении (1.246 и 1.239 Å). Длины C–N связей, соединяющих ионизированную гидразо-группу с пиразолоновыми фрагментами (1.422(10) и 1.356(11) Å) коррелируют с таковыми,

найденными для HL^{14} (1.393(3) и 1.329(3) Å). Таким образом, можно заключить, что геометрические характеристики аниона $(\text{L}^{14})^-$ натриевой соли мало отличаются от строения нейтральной молекулы, поэтому неправомерно утверждать, что ионизация азопиразолоновых красителей сопровождается переходом гидразо-таутомерной формы в азо-форму.

Пиразолоновые фрагменты в анионе $(\text{L}^{14})^-$ практически плоские, среднеквадратичные отклонения составляют 0.003/0.009 и 0.005/0.010 Å. В димере органические анионы располагаются почти параллельно друг другу в конфигурации «хвост – голова» (угол между плоскостями составляет 19.1°). Расстояния между центрами пиразольных и фенильных колец равно 3.508(6) и 3.510(6) Å.

Каждый атом в молекуле натриевой соли находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении, включающем три атома кислорода азопиразолоновых аниона (один из них от соседнего аниона), атома азота депротонированной гидразо-группы и атома кислорода молекулы воды. В кристалле димеры $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2$ связаны сложной системой водородных связей (табл. 8).

Таблица 8.

Характеристика водородных связей в кристалле $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2$.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O5-H5B...O6	0.90	2.00	2.802(6)	147.5
O5-H5A...O1 ^a	0.90	1.94	2.738(6)	146.6
O6-H6B...O3 ^b	0.90	2.00	2.792(6)	146.3
O6-H6C...O5	0.90	1.99	2.802(6)	148.8
O7-H7B...N5	0.90	2.08	2.973(7)	168.8
O7-H7C...O8 ^c	0.90	2.21	3.059(6)	157.9
O8-H8B...N11	0.90	2.07	2.955(7)	165.9
O8-H8C...O7 ^d	0.90	2.27	3.102(6)	154.4

Преобразования симметрии:

^a -x+1, -y+1, -z; ^b -x+1, -y+1, -z+1; ^c -x+2, -y+1, -z+1; ^d -x+2, y+1/2, -z+1/2

1.2.3. Кристаллические и молекулярные структуры комплексных соединений арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5.

Координационные соединения производных азопиразолона-5 можно условно разбить на три основные группы в соответствии с возможным типом координации органических лигандов:

1. Органические молекулы способны к бидентатной хелатной координации с участием атомов кислорода карбонильной группы азопиразолонового фрагмента и атома азота депротонированной гидразо-группы. В литературном обзоре (раздел 1.1) имеются описания нескольких подобных структур для комплексов переходных металлов [59].

2. Металлохелатный цикл реализуется за счет тридентатной координации органических молекул с участием двух атомов кислорода и атома азота депротонированной гидразо-группы. В литературе подобный тип координации охарактеризован одной кристаллической структурой комплекса олова [60]. Основные выводы о координации подобного типа получены на основании анализа спектральных данных (в основном ИК спектров поглощения). Сильное смещение полосы поглощения валентных колебаний карбонильных групп азопиразолонового фрагмента авторы относят к переходу гидразо-таутомерной формы органических молекул в азо-форму в процессе координации металлом.

3. Наряду с «традиционным» хелатирующим фрагментом, включающим азопиразолоновый фрагмент молекулы, существует дополнительная возможность координации за счет включения в состав молекул лигандов дополнительных электронодонорных групп. Анализ существующей литературы не выявил публикаций, посвященных описанию кристаллических структур металлокомплексов с указанным типом координации.

В процессе настоящего исследования удалось выделить и структурно охарактеризовать все предложенные структурные типы металлокомплексов.

1.2.3.1. Бидентатно хелатная координация азопиразолоновых лигандов.

Бидентатная хелатная координация азопиразолоновых красителей представлена в настоящей работе кристаллической структурой соединения **20** ($\text{Cu}(\text{L}^2)_2$) (рис. 27).

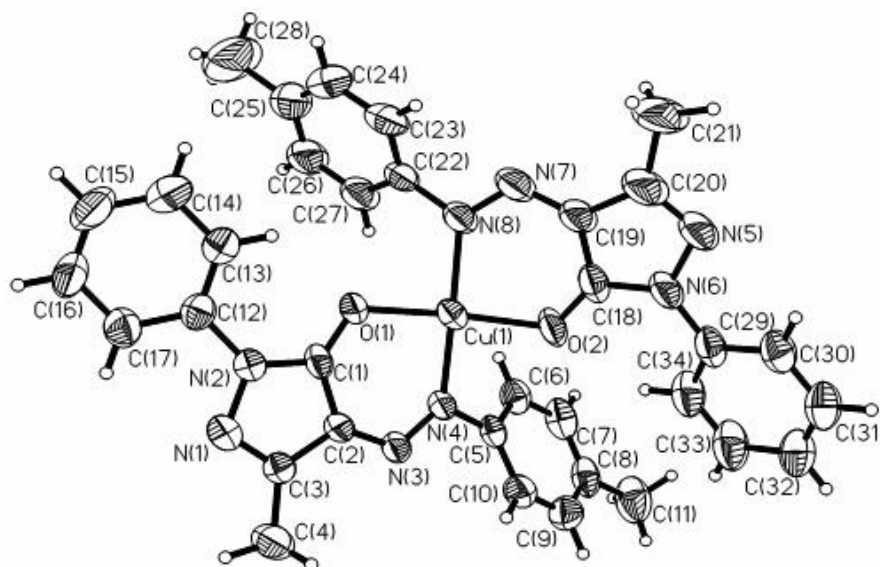


Рис. 27. Молекулярная структура соединения **20**.

Органический фрагмент комплексного соединения присутствует в моноанионной форме. Длины С-О связей составляют 1.276(6) и 1.259(6) Å, что соответствует полуторным связям, а межатомные расстояния N-N азогруппы и соответствующих С-Н связей составляют 1.285(5), 1.342(6) и 1.422(6) Å. В совокупности это указывает на сильную делокализацию электронной плотности в металлохелатном цикле, что соответствует ранее описанным в литературе структурам, которые обобщены выше в табл. 3.

Координационный полиэдр меди(II) представляет собой тетраэдрически искаженную транс-квадратную координацию с участием в координации атомов кислорода двух пиразолоновых циклов и атомов азота ионизированных гидразо-групп. Расстояния Cu-N и Cu-O равны соответственно 1.987(4)/ 1.998(4) и 1.914(3)/ 1.916(3) Å. О степени искажения полиэдра можно судить по величине угла между плоскостями Cu(1)O(1)N(4) и Cu(1)O(2)N(8) ($20.5(2)^\circ$), который равен 0 в случае идеальной квадратной координации и 90° для тетраэдрического окружения катиона металла.

Известно, что для координационных соединений меди(II) за счет эффекта Яна Теллера весьма характерно формирование длинных межслоевых контактов с участием атомов азота органических молекул соседних слоев. Такой контакт Cu...N(1)#1 с участием атома азота одного из пиразолоновых циклов равен 3.072(5) Å и приводит к образованию структурных димеров с формальным тетрагнално пирамидальным окружением катиона Cu(II) (4+1 координация) (рис. 28).

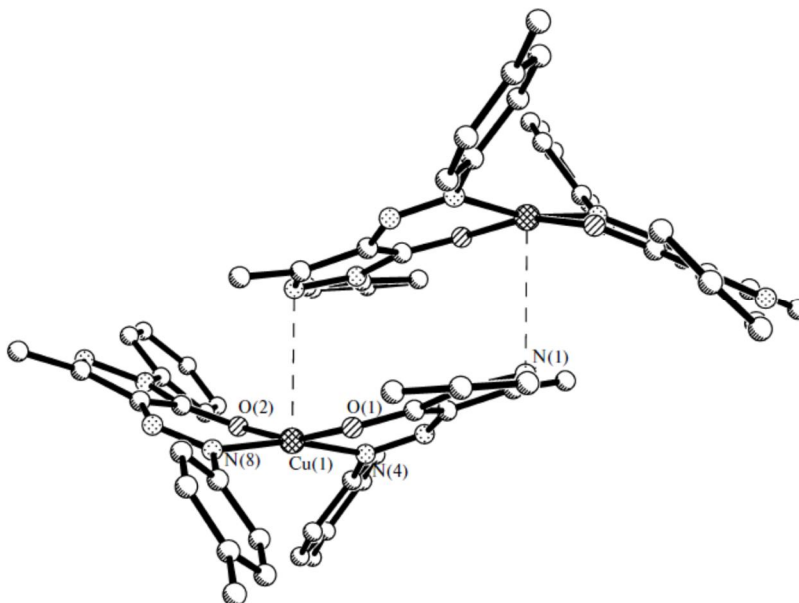


Рис. 28. Формально димерное строение соединения **20**.

Формированию длинных контактов способствует конформация «ванна» металлокомплекса.

Подобная координация медных комплексов бис(4-*R*-азо)-3-метил-1-фанилпиразолона-5 ($R = \textit{tret}$ -Bu-Ph и Ph) была описана ранее в работе [59].

1.2.3.2. Тридентатно хелатная координация азопиразолоновых лигандов.

Тридентатно хелатная координация азопроизводных пиразолона-5 описана в литературе для единственного комплексного соединения олова(II) [61]. В процессе настоящего исследования выделены монокристаллы соединений $\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$ (**36**) и $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$ (**37**) и определены их молекулярное и кристаллическое строение.

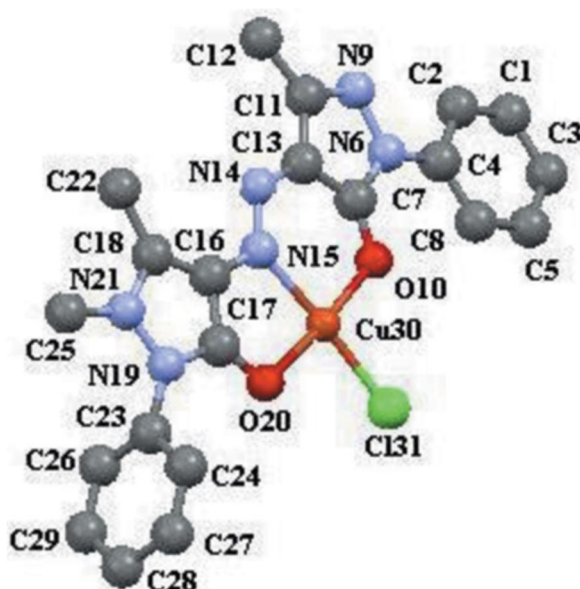


Рис. 29. Молекулярная структура соединения **36**.

Как видно из рис. 29, основу координационного полиэдра металла в металлокомплексе $\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$ (**36**) составляет практически правильный квадрат, искажение которого определяется неполной эквивалентностью межатомных расстояний: Cu-O (2.088(10) и 1.975(10) Å), Cu-N (2.048(13) Å) и Cu-Cl

(2.183(5) Å). Сумма межсвязевых углов (O10-Cu30-N15 90.9(5); O10-Cu30-Cl31 94.0(4); N15-Cu30-O20 83.0(5); O20-Cu30-Cl31 92.0(3)°) равна 359.9°, что указывает на плоское строение координационного полиэдра Cu(II). Длины C-O (1.27(2) и 1.255(19) Å), C-N (1.34(2) и 1.39(2) Å) и N-N (1.306(17) Å) связей в значительной степени выровнены. Этот факт указывает на то, что как и в случае бидентатно хелатной координации производных азопиразолона-5, тридентатно хелатная координация приводит к сильной делокализации электронной плотности в азопиразолоновом фрагменте органических лигандов. Оба пиразолоновых фрагмента аниона (L^{14})⁻ лежат в одной плоскости, максимальное отклонение от которой наблюдается для атома N14 (0.134(13) Å). Бензольные кольца развернуты относительно этой плоскости на 83(2) и 9(3)°.

В кристалле молекулы организованы в колонки, причем соседние колонки развернуты на угол, близкий к 90° (рис. 30). Межслоевые контакты с участием катионов меди(II) и атомов азота пиразолоновых фрагментов соседних молекул не обнаружено.

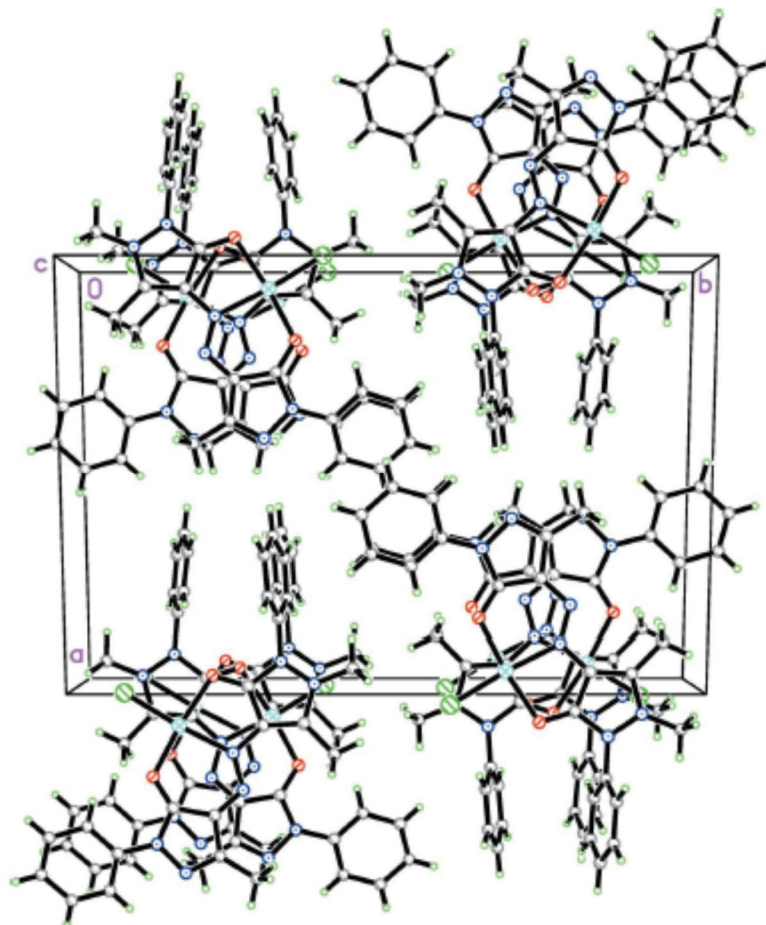


Рис. 30 Упаковка соединения **36** в кристалле (проекция вдоль оси *c*).

Состав кобальтового комплекса $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$ (**37**) отличается от комплекса меди(II), в нем один катион металла координирует сразу два органических аниона, что приводит к практически правильной октаэдрической координации центрального иона (рис. 31).

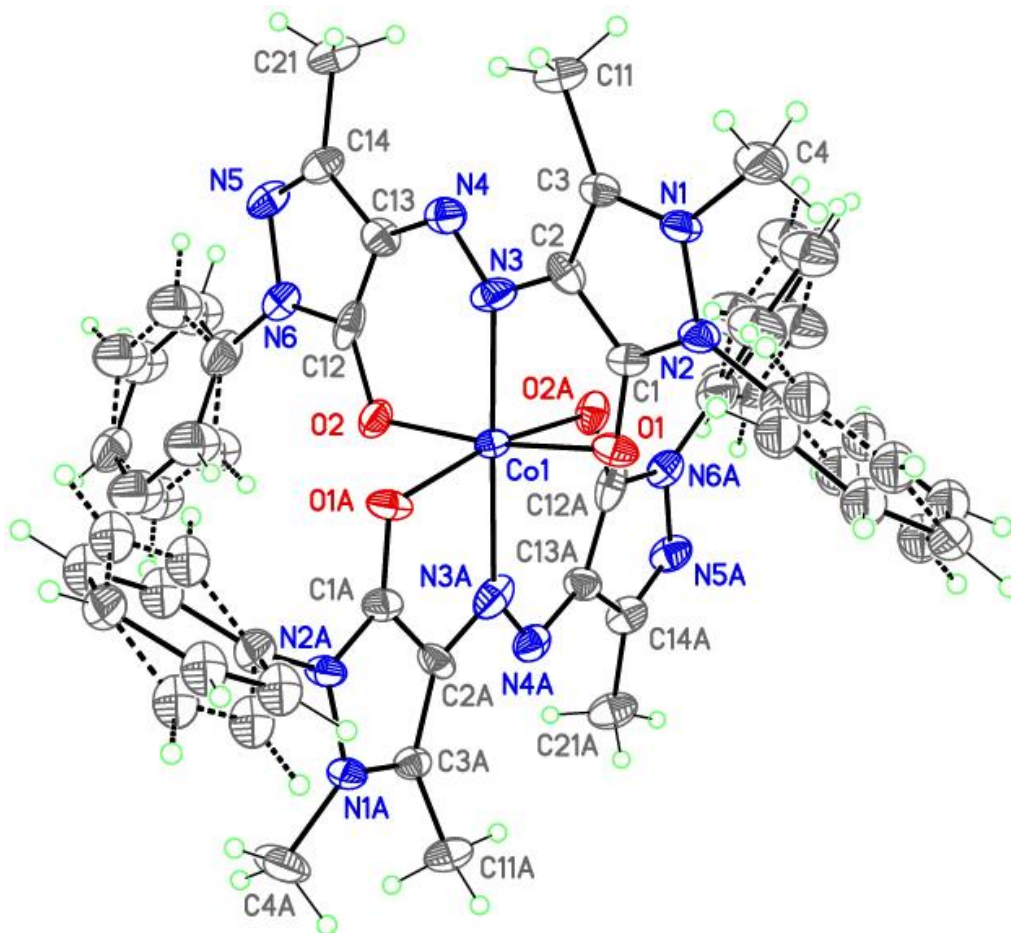


Рис. 31. Молекулярная структура $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$ (**37**).

Длины связей в centrosимметричном координационном полиэдре $\text{Co}(\text{II})$ в значительной степени выровнены: $\text{Co}-\text{O}$ 2.155(6) и 2.010(5); $\text{Co}-\text{N}$ 2.105(3) Å. Органические анионы $(\text{L}^{14})^-$ лежат во взаимно перпендикулярных областях. Каждый из них не является строго планарным: пиразолоновые циклы повернуты друг относительно друга на угол $10.8(4)^\circ$.

Основные кристаллографические характеристики депротонированных гидразогрупп в структуре **37** коррелируют с таковыми для описанных ранее HL^{14} , $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$ ($\text{N3}-\text{N4}$ 1.279(3), $\text{N3}-\text{C2}$ 1.423(3), $\text{N4}-\text{C13}$ 1.364(3) Å), однако длины связей $\text{C}-\text{O}$ в значительной степени удлиннены (1.300(8) и 1.335(10) Å соответственно для $\text{C1}-\text{O1}$ и $\text{C12}-\text{O2}$). Можно сказать, что $\text{C}-\text{O}$ связи в $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$ имеют скорее одинарный, чем

двойной характер, что отличается от таковых в рассмотренных ранее и известных в литературе соединений.

**1.2.3.3. Тридентатно хелатная координация азопиразолоновых
лигандов с дополнительной координацией через другие
электронодонорные атомы.**

В литературе не описаны способы координации азопиразолоновых лигандов, в которых осуществляется дополнительная координация с участием других электронодонорных центров молекул. Исключение составляет возможность образования длинных контактов Cu...N, достраивающих координационную сферу катиона меди(II) до 5 или 6. Однако, расстояния Cu-N в этих контактах превышают 3 Å и поэтому не могут расцениваться как классическая координационная связь.

В процессе настоящего исследования был расширен ряд возможных типов координации производных азопиразолона-5 и методом РСА показано, что введение в состав молекулы электронодонорных заместителей приводит к дополнительной координации, приводящей к образованию полимерных комплексов или многоядерных структур.

Так, методом РСА установлено, что органический лиганд в молекуле $\text{CuL}^{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**31**) присутствует в форме дианиона и координируется металлом тридентатно хелатно через атомы кислорода депротонированной гидроксильной группы и карбонильной группы, а также атом азота депротонированной гидразо-группы (рис. 32).

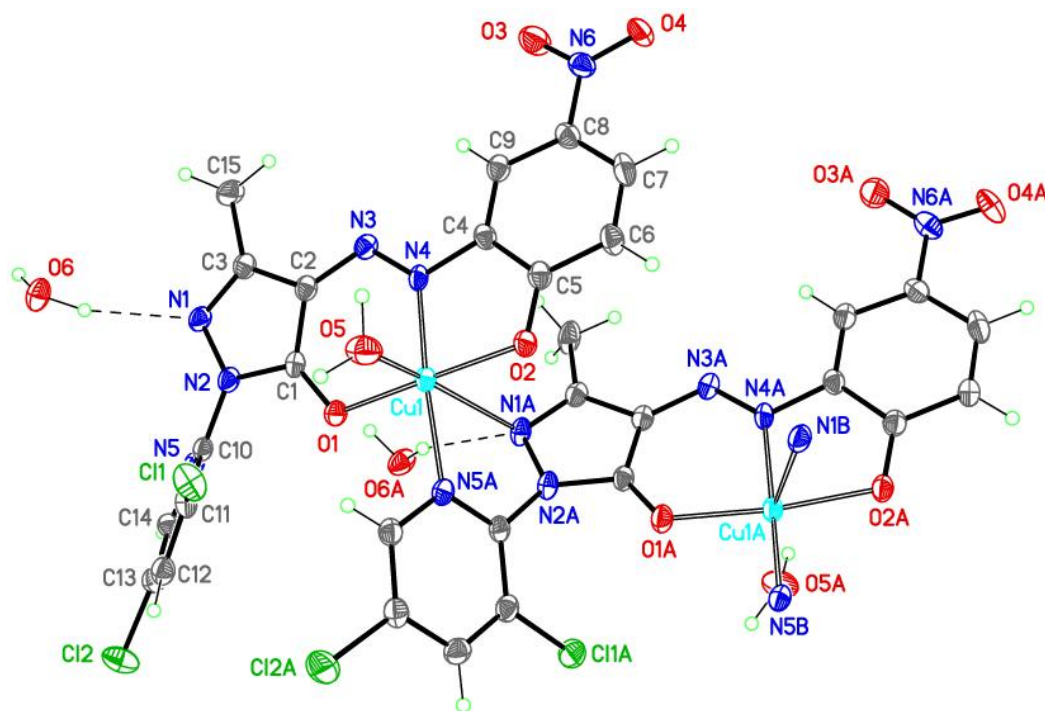


Рис. 32. Молекулярная структура $\text{CuL}^{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (31).

Дополнительная координация осуществляется с участием атома азота N5A пиридинового кольца соседней молекулы. В результате один анион $(\text{L}^{13})^{2-}$ координирован двумя катионами меди(II), то есть является мостиковым лигандом и формирует пространственный координационный полимер.

Координационным полиэдром катиона Cu^{2+} является сильно искаженный октаэдр (4+1+1), в экваториальной плоскости которого находятся связи тридентатного хелатирующего фрагмента ((Cu1–O1 1.948(2), Cu1–O2 1.951(2), Cu1–N4 1.978(3) Å), и атом азота N5A пиридинового цикла соседней молекулы (Cu1–N5A 2.033(3) Å). Межсвязевые экваториальные углы лежат в пределах 84.04(10)–95.90(10)° и в совокупности с практически выровненными длинами связей в экваториальной плоскости характеризуют незначительно искаженный квадрат. Координированная молекула воды (Cu1–O5 2.260(3) Å) практически перпендикулярна экваториальной плоскости (92.32(12)°). Шестая координационная связь катиона Cu(II) образуется с участием атома азота N1A пиразолонового фрагмента

соседней молекулы комплекса. Ее длина составляет 2.712(3) Å, а угол наклона к аксиальной плоскости - 73.15(13)°.

В органических анионах пиразолоновый и пиридиновый фрагменты повернуты друг относительно друга на угол 45.6°, в то время как нитрофенильный фрагмент практически параллелен плоскости пиразолонового цикла: угол разворота составляет всего 9.3°.

Длины С–О связей в нитрофенильном и пиразолоновом фрагментах в значительной степени выровнены, несмотря на их первоначально различную природу (фенильный и карбонильный фрагменты). Длины С–О связей составляют 1.310(4) и 1.261(3) Å соответственно для C5–O2 и C1–O1). Длины связей N1–C2 (1.375(4) Å), N2–C10 (1.394(4) Å) и N3–N4 (1.281(3) Å) в сочетании с длинами связей С–О подтверждают сильную делокализацию электронной плотности в органических анионах. Длины N–N связей в комплексных соединениях найдены значительно короче, чем аналогичные длины связей в некоординированных арилазопиразолонах (среднее значение 1,317 Å), а длины связей С–N(пиразолон) – длиннее (среднее значение 1,308 Å для «свободных» органических молекул) [20-22, 79-84].

В кристаллической решетке полимерные цепи $[\text{Cu}(\text{L}^1)\text{H}_2\text{O}]_n$ соединены между собой водородными связями через молекулы воды. Что приводит к формированию 3D пространственной структуры (табл. 9).

Таблица 9.

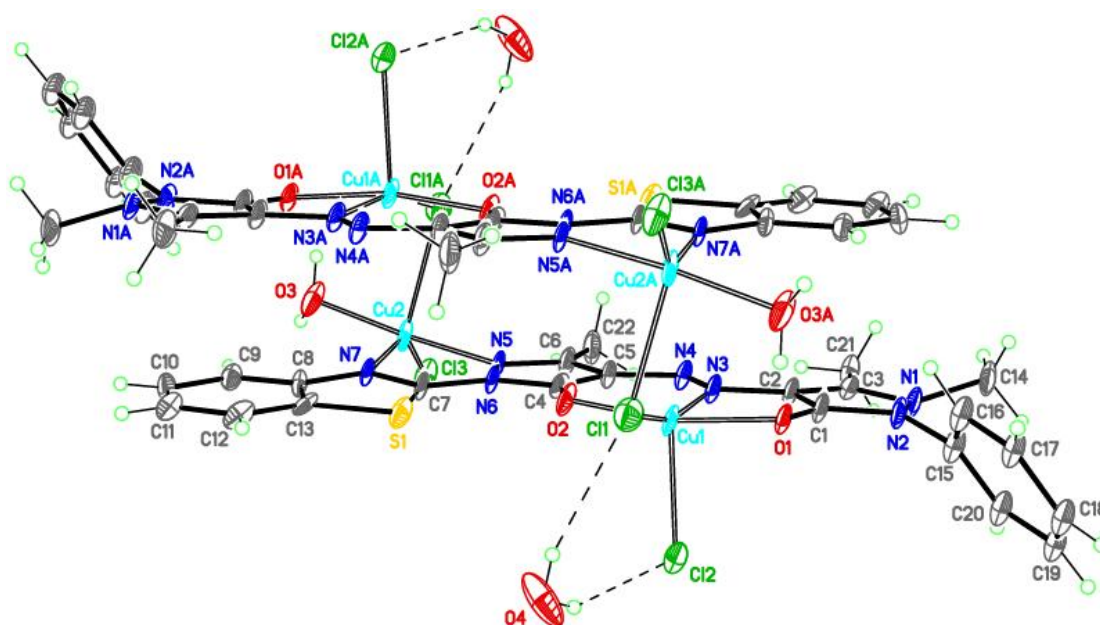
Водородные связи в кристалле $\text{Cu}(\text{L}^{13})\text{H}_2\text{O}$ [$\text{\AA}$ and $^\circ$].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O5-H5A...O3a	0.91	1.98	2.886(3)	171.9
O5-H5B...O6b	0.91	1.84	2.722(3)	163.7
O6-H6A...O2c	0.91	1.86	2.771(3)	177.4
O6-H6B...N1	0.90	2.20	3.020(3)	151.3

Преобразования симметрии:

a $-x, -y+2, -z$; b $-x+1, -y+2, -z+1$; c $x, y, z+1$

В отличие от описанной выше полимерной структуры $\text{Cu}(\text{L}^{13})\text{H}_2\text{O}$, соединение **45** представляет собой четырехъядерный комплекс состава $\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (рис.33).

Рис. 33. Молекулярное строение $\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Он включает в себя четыре пентакоординированных катиона $\text{Cu}(\text{II})$ находящихся в неэквивалентном окружении. Координационный полиэдр

двух из них можно описать как «искаженная тетрагональная пирамида», в формировании основания которой принимают участие два атома кислорода карбонильных групп пиразолоновых фрагментов (длины связей Cu1-O 1.981(3) и 2.017(3) Å), атома азота депротонированной гидразо-группы (Cu1-N 2.090(5) Å) и хлорид-анион (Cu1-Cl 2.3015(16) Å). В вершине пирамиды находится еще один анион Cl⁻, который образует с катионом меди(II) несколько более длинную связь (2.4674(17) Å). Угол между плоскостью основания пирамиды и связью Cu-Cl близок к 90°.

Хлорид-анион, лежащий в основании пирамиды первого координационного полиэдра, является мостиковым между двумя неэквивалентными атомами меди(II) (Cu2-Cl 2.5550(16) Å, что примерно на 0.2 Å длиннее, чем для связи Cu1-Cl). В координации атома Cu2 принимают также участие атомы азота бензотиазольного (Cu2-N 2.032(4) Å) и пиразолонового (Cu2-N 2.121(4) Å) фрагментов органических анионов, еще один терминальный хлорид-анион (Cu2-Cl 2.2517(17) Å) и молекула воды (Cu2-O 1.985(3) Å). Координационный полиэдр представляет собой тригональную бипирамиду.

Органические анионы, входящие в состав тетраядерного комплекса, эквивалентны. Длины связей C-O пиразолоновых фрагментов (1.265(6) и 1.253(6) Å), а также N-N азогруппы (1.253(6) Å) по своему характеру приближаются к двойным связям, что, как и в предыдущих случаях, указывает на сохранение таутомерной формы лиганда при комплексообразовании.

В кристалле молекулы Cu₄(L¹⁵)₂Cl₆(H₂O)₂·1.5H₂O связаны между собой посредством межмолекулярных водородных связей с участием кристаллизационных молекул воды.

Таким образом, анализ результатов рентгеноструктурных исследований арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 и их металлокомплексов

позволил заключить следующее. Подтверждено существующее в литературе предположение, что соединения вышеназванных рядов существуют в кристаллическом состоянии в виде гидразо-таутомеров. Однако, ионизация (переход к натриевой соли) и комплексообразование не приводят к переходу органических соединений в их азо-формы, сохраняя преимущественно двойной характер С-О связей пиразолоновых фрагментов и N-N связи в ионизированной гидразо-группе. Впервые обнаружено, что наряду с «классическим» бидентатно хелатным и тридентатно хелатным типами координации возможно образование длинных контактов и координационных связей с участием атомов азота пиразолоновых фрагментов, а также альтернативная координация с участием других электронодонорных фрагментов молекул.

1.3. Спектральные критерии координации арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5.

Азопиразолоны, а особенно их производные, содержащие гидрофильные фрагменты, как например сульфогруппу, - это потенциальные красители и пигменты, основным достоинством которых является высокая дисперсность, препятствующая выделению кристаллических образцов. Этим объясняется весьма немногочисленное число публикаций, посвященное изучению кристаллической структуры как самих органических молекул, так и их металлокомплексов. В связи с этим при изучении строения и характера координации азопиразолонов на первый план выступает совокупность спектральных методов анализа (ИК, ^1H ЯМР, ЭПР, электронная спектроскопия) и квантово-химическое моделирование пространственного и электронного строения металлокомплексов. Достоверность полученных

выводов можно оценивать сравнением спектральных характеристик соединений, выделенных в поликристаллическом состоянии, и соединений с достоверно определенной кристаллической структурой.

ИК спектры арил- и гетарилазопроизводных пиразолона-5 характеризуются интенсивными полосами поглощения в области 1640 – 1685 см^{-1} , которые авторы многочисленных работ и обзоров [1, 28, 29] относят к валентным колебаниям карбонильных групп, связанных прочной внутримолекулярной водородной связью с соседним гидразо-фрагментом молекул. В ИК спектрах комплексных соединений полосы поглощения $\nu(\text{C}=\text{O})$ смещаются в область ниже 1620 см^{-1} (рис. 52) что давало возможность утверждать не только тот факт, что карбонильная группа пиразолонового цикла принимает участие в координации металлом, но и говорить об азо-форме органической молекулы. Однако в связи с тем, что согласно рентгеноструктурным исследованиям сохраняется кратный (двойной) характер связи $\text{C}=\text{O}$, правильнее на наш взгляд было бы говорить о том, что координационные связи $\text{M}-\text{O}$ имеют значительную степень ковалентности, которая приводит к значительному перераспределению электронной плотности и, как результат, к низкочастотному смещению полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$. Следует отметить, что тенденция изменения ИК спектров азопиразолонов при координации сохраняется при переходе к их гетероциклическим аналогам, содержащим два пиразолоновых цикла (рис. 34 35).

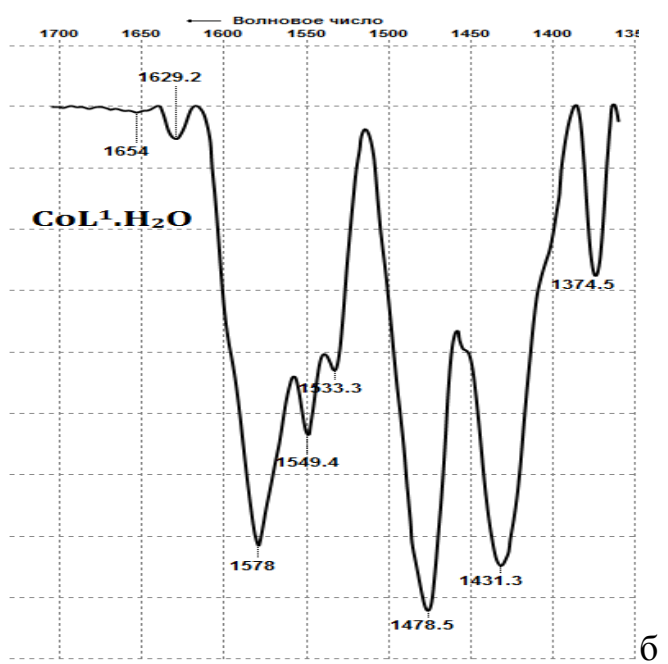
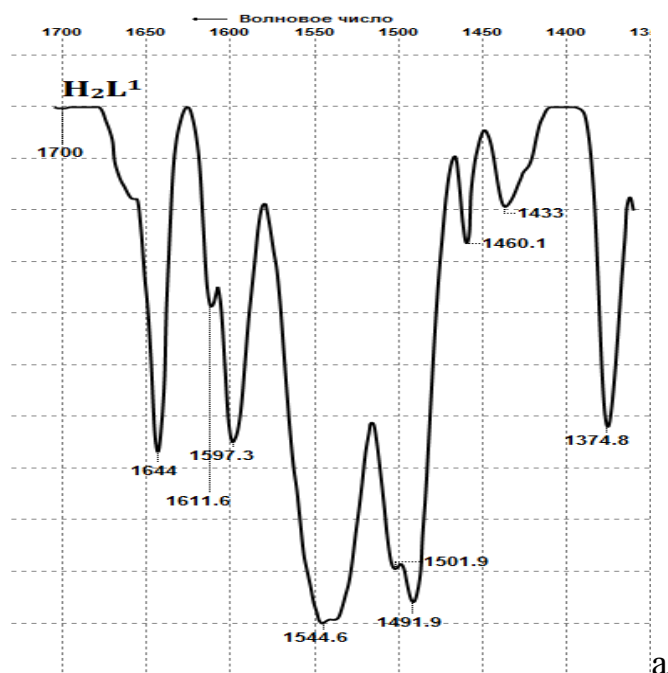


Рис. 34. ИК спектры поглощения: а) H_2L^{12} ; б) $Co(L^{12}) \cdot H_2O$

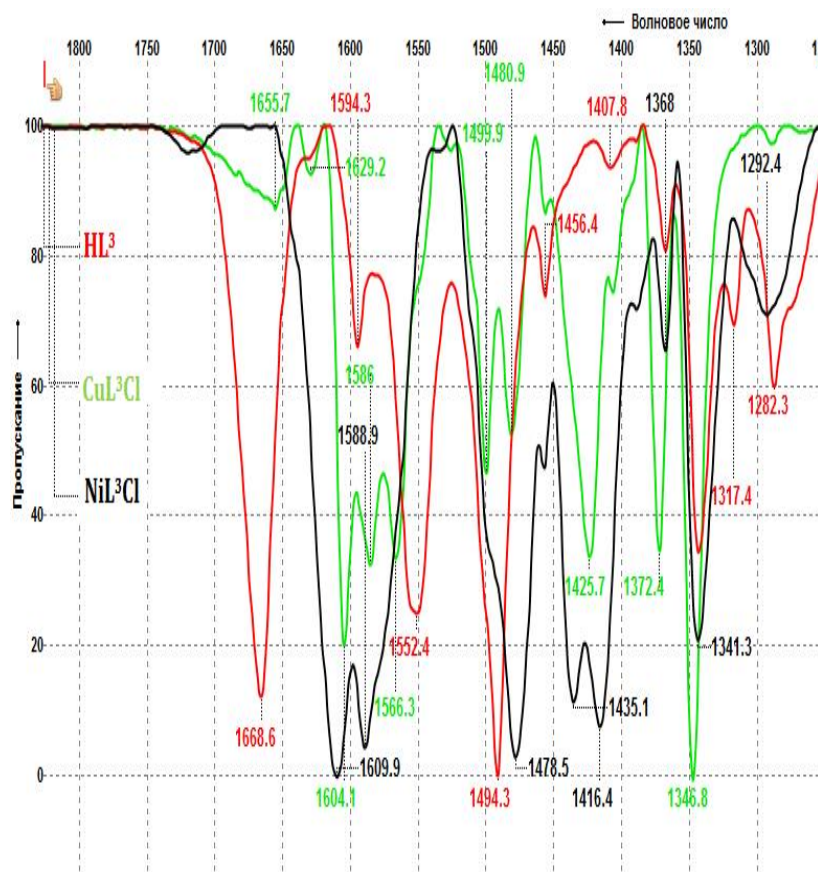
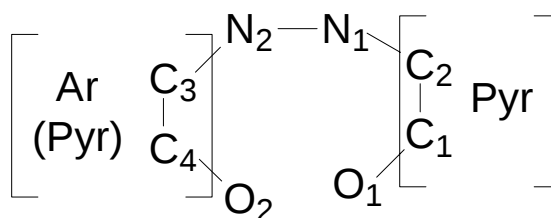


Рис. 35. ИК спектры поглощения: 1 – HL¹⁴; 2 – Cu(L¹⁴)Cl; 3 – Ni(L¹⁴)Cl.

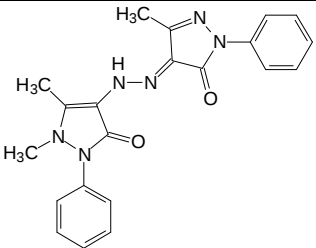
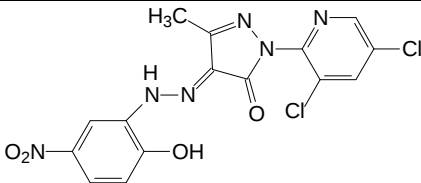
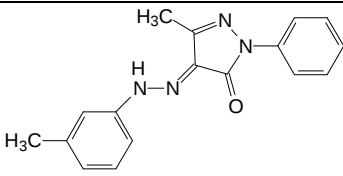
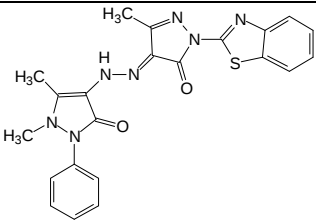
Нам показалось интересным провести сравнительный анализ зависимости изменения межатомных расстояний в хелатирующем фрагменте арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 в процессе комплексообразования



и положения полос валентных колебаний карбонильных групп азопиразолоновых фрагментов при координации металлами. Полученные результаты были сведены в табл. 10.

Таблица 10.

Длины связей в координационных полиэдрах некоторых металлокомплексов производных азопиразолона-5 и
положение полосы ν (C=O) в ИК спектрах поглощения.

No	Лиганд	Соединение	Длина связи, Å*							ν (C=O), см ⁻¹
			O1–C1	C1–C2	C2–N1	N1–N2	N2–C3	C3–C4	C4–O2	
1.		HL ¹⁴	1.246(2)	1.446(3)	1.329(3)	1.309(2)	1.393(3)	1.422(3)	1.239(2)	1669
2.		Cu(L ¹⁴)Cl	1.27 (2)	1.45 (2)	1.34 (2)	1.306 (17)	1.39 (2)	1.44 (2)	1.255 (19)	1603
3.		Co(L ¹⁴) ₂	1.335(10)	1.430(9)	1.364(3)	1.279(3)	1.423(3)	1.3851(14)	1.300(8)	1610
4.		[NaL ¹⁴ (H ₂ O)] ₂ · 2H ₂ O	1.299(10) 1.277(10)	1.458(11) 1.437(12)	1.356(11) 1.356(11)	1.262(9) 1.274(10)	1.422(10) 1.422(11)	1.438(11) 1.422(12)	1.249(10) 1.252(10)	1580
5.		H ₂ L ¹³								1681
6.		CuL ¹³ ·H ₂ O	1.268(4)	1.431(5)	1.342(4)	1.292(4)	1.404(4)	1.426(5)	1.311(4)	1596
7.		HL ²	1.235(2)	1.452(2)	1.323(2)	1.311(2)	1.403(2)	1.377(3)	-	1653
8.		Cu(L ²) ₂	1.276(6) 1.259(6)		1.342(6) 1.336(7)	1.285(5) 1.283(6)	1.422(6) 1.420(7)		-	1567
9		HL ¹⁵								1664
10		Cu ₄ (L ¹⁵) ₂ Cl ₆ (H ₂ O) ₂ ·1.5H ₂ O	1.265(6)	1.393(7)	1.400(6)	1.253(6)	1.384(6)	1.418(7)	1.253(6)	1608

Как видно из анализа табл. 10 величина смещения полос поглощения карбонильных групп органических молекул при ионизации и комплексообразовании не является характеристикой величины изменения длины С-О связи при переходе от свободных лигандов к их ионизированным (натриевая соль) и координированным формам. Вероятно, смещение полос одновременно связано с изменением других параметров связи, например, со степенью ковалентности связи металл – органический анион.

Таким образом, значительное смещение полос поглощения карбонильных групп азопроизводных пиразолона-5 нельзя связывать с переходом органического лиганда из гидразо- в азо-форму в процессе ионизации и комплексообразования.

Для более точного отнесения частот поглощения в ИК спектрах комплексных соединений и исходных органических молекул и их металлокомплексов на примере HL^{14} и соединений $Cu(L^{14})Cl$, кристаллическая структура которого определена в процессе работы, и $Ni(L^{14})Cl$ были выполнены квантово-химические расчеты ИК спектров. Результаты расчета представлены в табл. 11.

Таблица 11.

Частоты, интенсивности и отнесение некоторых колебаний в ИК спектрах молекул HL^{14} , $Cu(L^{14})Cl$ и $Ni(L^{14})Cl$ по данным расчета методом DFT (поправочный коэффициент 0,945).

HL^{14}			$Ni(L^{14})Cl$			$Cu(L^{14})Cl$		
ν , см ⁻¹	I	Отнесение	ν , см ⁻¹	I	Отнесение	ν , см ⁻¹	I	Отнесение
1550	8.62	$\nu(C=N, N=N)$	1533	0.11	$\nu(C=N, C=C)$	1557	3.00	$\nu(C=N, N=N)$
1563	1.28	$\nu(C=N, N=N, C=C)$	1555	4.54	$\nu(C=N, C=C)$	1567	8.83	$\nu(C=O1, C=C, C=N)$

1571	0.53	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1557	0.27	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1571	0.29	$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$
1574	0.74	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1566	10.04	$\nu(\text{C}=\text{O1}, \text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$	1578	3.88	$\nu(\text{C}=\text{O1}, \text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$
1611	0.16	$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$	1574	0.96	$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C}, \text{N}=\text{N})$	1616	11.79	$\nu(\text{C}=\text{O2}, \text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$
1655	2.70	$\nu(\text{C}=\text{O1})$	1578	1.00	$\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}=\text{C})$	2842	0.56	$\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)
1709	7.41	$\nu(\text{C}=\text{O2})$	1614	11.23	$\nu(\text{C}=\text{O2}, \text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$	2844	1.39	
2836	1.41	$\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)	2843	0.25	$\nu_{\text{сим}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)	2908	0.17	$\nu_{\text{асс}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)
2843	0.65		2844	1.61		2912	0.20	
2848	0.40		2849	0.45		2950	0.17	
2909	0.22	$\nu_{\text{асс}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)	2909	0.16	$\nu_{\text{асс}}(\text{C}-\text{H})$ (метил)	2957	0.16	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (бензол)
2911	0.20		2912	0.21		3003	0.38	
2944	0.23		2951	0.16		3009	0.14	
2955	0.15		2956	0.16		3016	0.66	
2998	0.45	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (бензол)	3000	0.46	$\nu(\text{C}-\text{H})$ (бензол)	3020	0.34	
3003	0.26		3011	0.21		3062	0.29	
3014	0.83		3013	0.81				
3015	0.60		3020	0.36				
3063	0.15		3055	0.36				
3078	1.46	$\nu(\text{N}-\text{H})$						

Из результатов, приведенных выше, видно, что рассчитанные значения частот удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями и не противоречат рентгеноструктурным данным. В целом отнесение основных полос поглощения, приводимое в различных работах [11, 17, 20, 23, 25, 27, 51, 60], соответствуют полученным расчетным характеристикам.

Образование ионных форм производных азопиразолона-5 можно контролировать с помощью метода ^1H ЯМР спектроскопии. При комплексообразовании в спектрах ^1H ЯМР комплексов в области сильных полей исчезают сигналы протонов NH и OH групп (рис. 36).

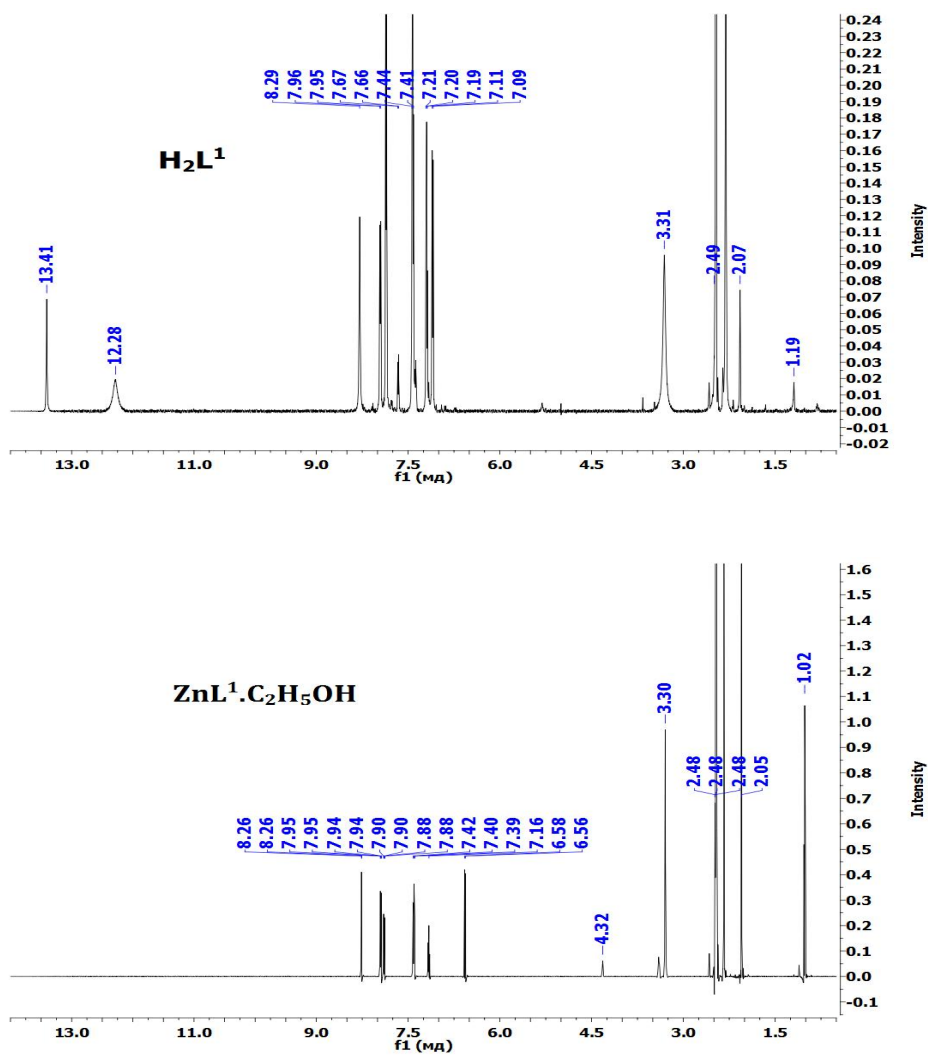


Рис. 36. ^1H ЯМР спектры H_2L^1 (а) и $\text{ZnL}^1 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (б) (растворы в ДМСО).

Тип координационного полиэдра катиона металла в координационных соединениях производных пиразолона-5 оценивали на примере комплексов меди(II) с помощью метода ЭПР. Полученные результаты сравнивали со спектрами соединений с известными кристаллическими структурами. Примеры спектров ЭПР приведены на рис.37-40.

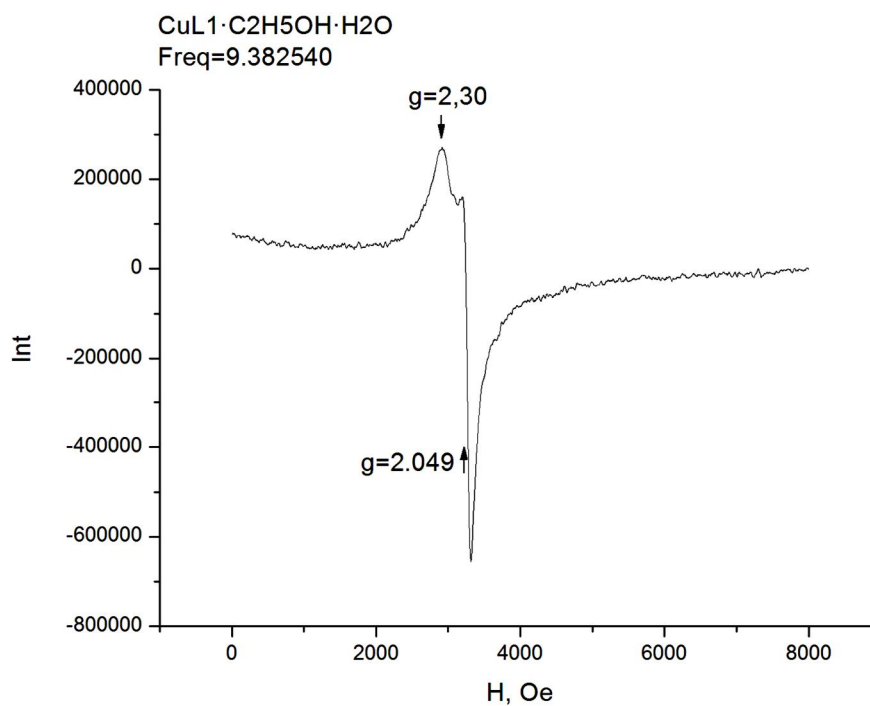


Рис. 37. ЭПР спектр $\text{Cu}(\text{L}^{12}) \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$

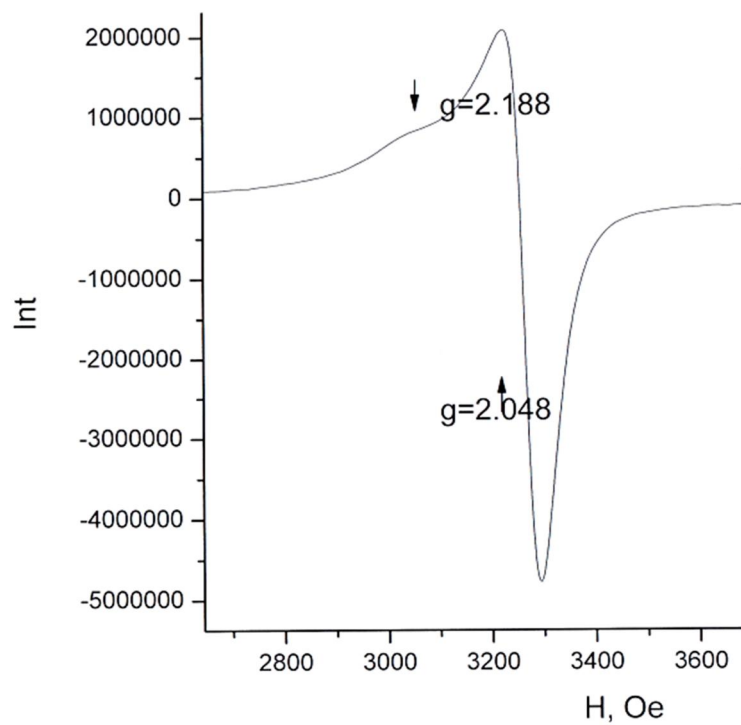


Рис. 38. ЭПР спектр $\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$ в кристаллическом состоянии

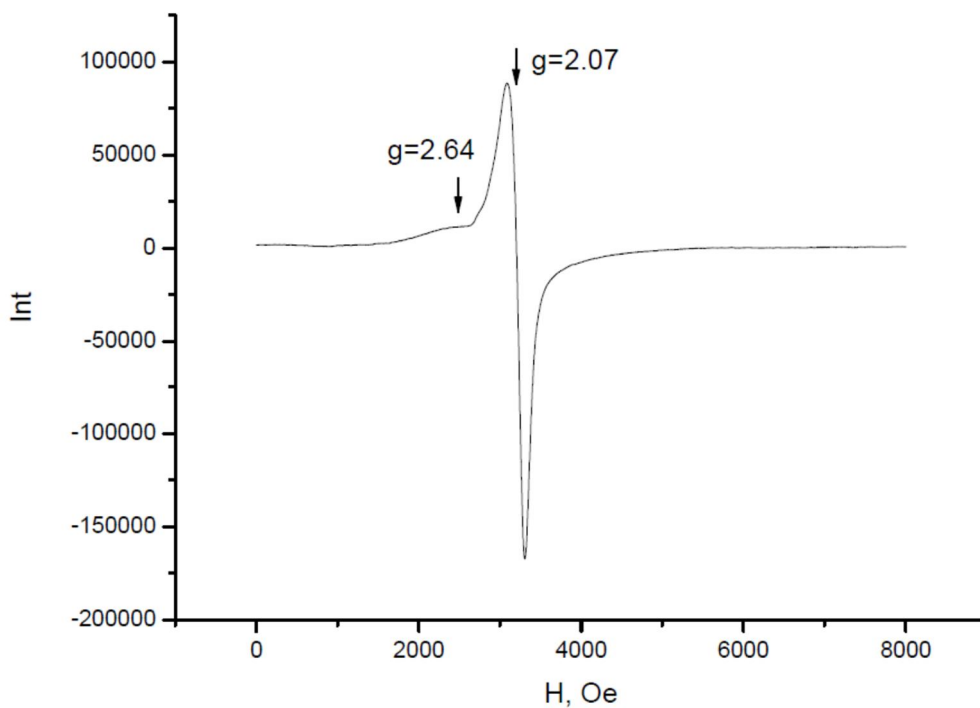


Рис. 39. ЭПР спектр $\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в кристаллическом состоянии.

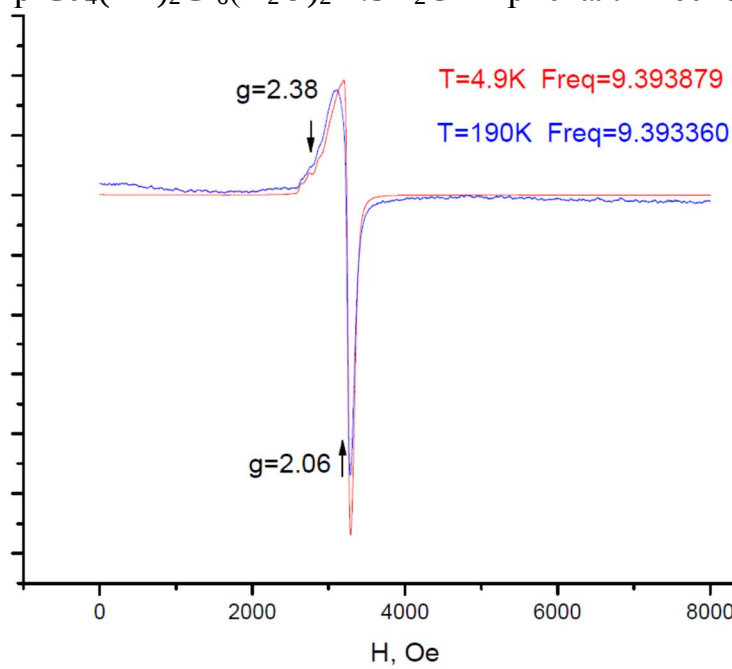


Рис. 40. ЭПР спектр $\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ в замороженных растворах в ДМСО при $T = 190 \text{ K}$ (а) и $4,9 \text{ K}$ (б).

На основании сравнения литературных данных [85] и экспериментально полученных в настоящей работе спектров ЭПР можно заключить, что для

металлокомплексов арилазопиразолонов (рис. 37) характерна слегка искаженная (вытянутая) октаэдрическая координация центрального иона ($g_{\parallel}=2,30$ и $g_{\perp}=2,049$). В связи с тем, что органические лиганды данной группы, согласно имеющимся данным по кристаллическим структурам имеют тенденцию к образованию плоских квадратных структур, можно предположить, что молекулы воды и этанола, входящие в состав комплексных соединений, будут играть роль четвертого лиганда, лежащего в плоскости органического аниона, а также выступать в качестве аксиальных лигандов, достраивающих координационную сферу катиона металла до 6. На координационный характер молекул воды указывают также результаты термогравиметрического анализа (табл. 5): удаление воды происходит при температурах свыше 250°C и сопровождается экзотическими эффектами.

ЭПР спектр $\text{Cu}(\text{L}^{14})\text{Cl}$ (рис. 38) содержит сигнал $g_{\parallel} 2,188$ и $g_{\perp} 2,048$, что соответствует катиону плоскому (квадратному) окружению меди(II) и соответствует РСА этого соединения. Органическая молекула содержит два пиразолоновых цикла, соединенных между собой гидразо-группой.

ЭПР спектры комплексных соединений $\text{HL}^{15} - \text{HL}^{17}$, записанные в стандартных условиях (поликристаллы при комнатной температуре) оказались менее информативны по сравнению с соединениями, представленными на рис. 55, 56, так как анизотропия сигналов проявляется плохо и в спектре $\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 39) присутствует только один сигнал в виде узкой линии с $g=2,082$. Сужение сигнала может быть связано с сильными обменными взаимодействиями. В замороженных разбавленных растворах в ДМСО в условиях изолированных молекул комплексных соединений (рис. 40) проявляется сверхтонкая структура $g_{\parallel}$ за счет взаимодействия электронного спина с ядерным ($A_{\parallel} = 115$ Э), одна из полос которой накладывается на сигнал $g_{\perp} = 2,06$. Величина $g_{\parallel} = 2,38$ соответствует сильно искаженному полиэдру пятикоординированной меди [85-88].

К сожалению, ЭПР спектры комплексных соединений, содержащих другие катионы металлов, не подвергаются однозначному отнесению к тому или иному координационному полиэдру.

1.4. Квантово-химическое моделирование строения молекул производных азопиразолона-5

Ограниченная возможность использования рентгеноструктурного анализа для описания производных азопиразолона-5 и их металлокомплексов и неоднозначные выводы, получаемые из анализа спектроскопических характеристик соединений (в частности, ИК спектров поглощения) выдвигает на первое место квантово-химическое моделирование пространственного и электронного строения соединений.

Основным критерием достоверности теоретических методов исследования служит соответствие расчетных и экспериментальных результатов. В связи с этим основное внимание в работе было уделено соединениям с экспериментально определенной кристаллической структурой. Расчеты проводились как для свободных органических молекул, так и для их металлокомплексов.

1.4.1. Квантово-химическое моделирование органических молекул

Согласно существующим представлениям, производные 1-фенил-3-метил-4-азопиразолона-5 могут существовать в четырех таутомерных формах (рис. 1), наиболее вероятной из которых является хинонгидразонная (ХГ).

Методом π -электронного приближения ППП в работах [17, 41] было показано, что в нейтральной и протонированных формах хинонгидразонный

таутомер более устойчив, чем азотаутомер, в то время как в щелочной среде присутствует резонансный ион с большим вкладом азо-формы.

В настоящей работе для моделирования пространственного и электронного строения арилазопиразолонов в приближении метода теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP и валентно-двухэкспонентного базисного набора 6-31+G(d) было проведено квантово-химическое моделирование молекулы HL². Оптимизация геометрии молекулы показала, что в наиболее энергетически выгодном состоянии молекула плоская и существует в виде хинонгидразонного таутомера (рис. 41), что не противоречит результатам рентгеноструктурного анализа. Расчетные длины связей удовлетворительно совпадают с кристаллографическими параметрами (табл. 12).

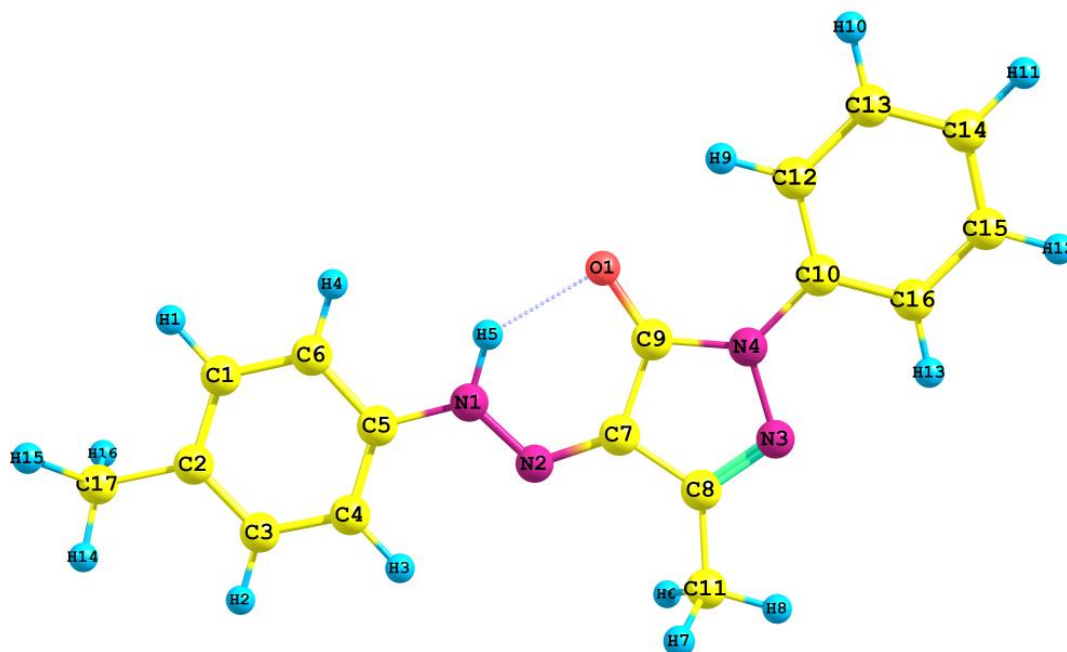


Рис. 41. Оптимизированная геометрия HL² по результатам квантово-химического моделирования

Таблица 12

Некоторые теоретические и экспериментальные длины связей (Å) и валентные углы (град.) для HL².

Связь/угол	Рентгеноструктурные данные	Расчет
C5N1	1,403(2)	1,405
N1N2	1,311(2)	1,311
C7C8	1,423(3)	1,445
C8N3	1,299(2)	1,304
N3N4	1,418(2)	1,407
C9O1	1,235(2)	1,245
C9C7	1,452(2)	1,469
C5N1N2	121,20(15)	122,1
N1N2C7	116,21(15)	117,5
C9C7N2	127,93(15)	127,3
O1C9C7	127,79(16)	126,9
C12C10N4	120,29(17)	120,8

Моделирование электронной структуры показало, что высшая занятая молекулярная орбиталь (ВЗМО) HL² формируется за счет вкладов атомов всех фрагментов молекулы, что соответствует высокой степени электронного сопряжения. Строение ВЗМО и НСМО молекулы приводится на рис. 42, 43.

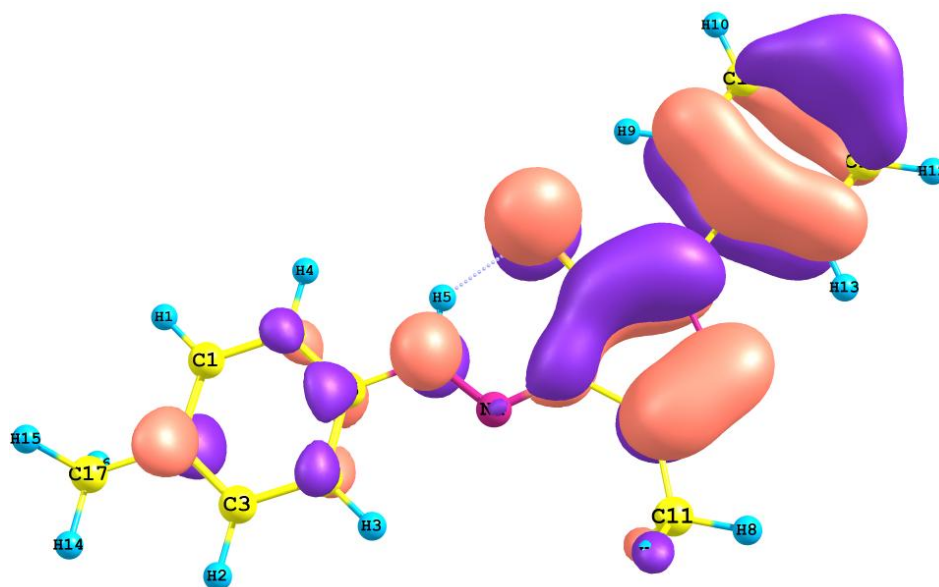


Рис.42. Формирование высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) молекулы HL².

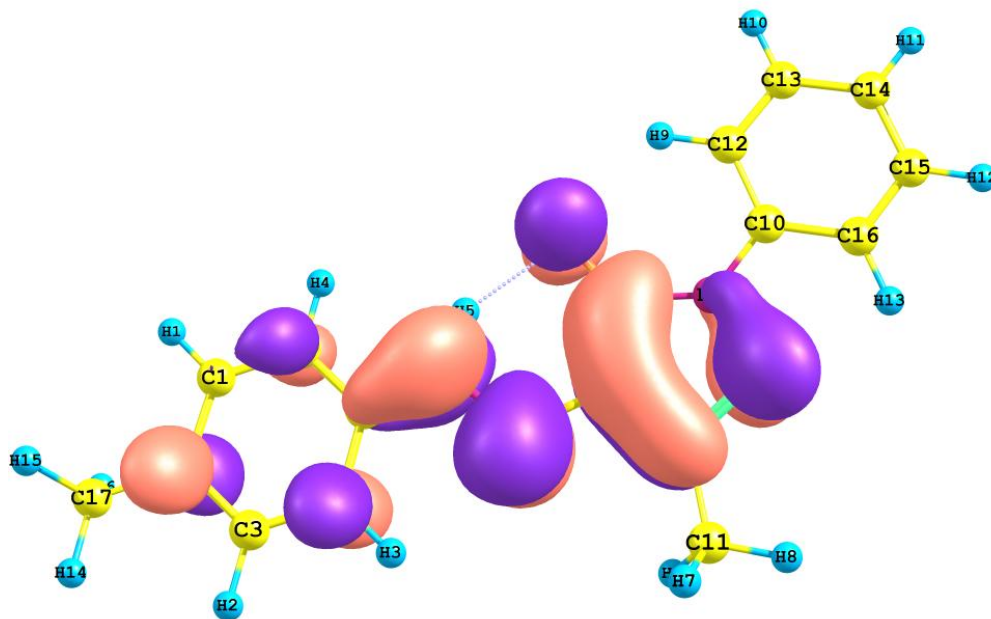


Рис.43. Формирование низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) молекулы HL².

В связи с тем, что гетероциклические производные азопиразолона-5 изучены значительно в меньшей степени, чем арилазопиразоны-5, а рентгеноструктурные данные ограничиваются лишь одной расшифрованной в процессе настоящей работы структурой HL¹⁴, в качестве объектов квантово-химического моделирования пространственного и электронного строения были выбраны все синтезированные нами гетарилпроизводные азопиразолона-5 (рис. 44). В работе использовался расчетный метод DFT/B3LYP и базисный набор функций def2_SV(P).

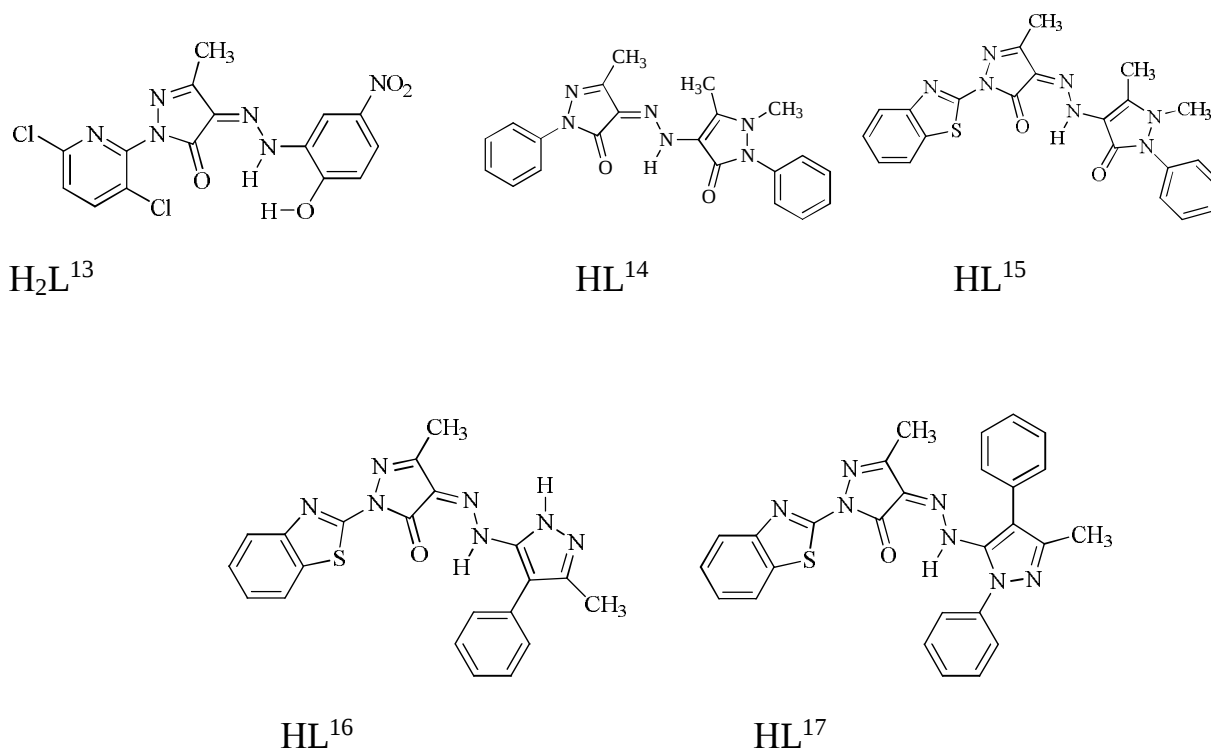


Рис. 44. Объекты квантово-химического моделирования

Как и следовало ожидать, оптимизация структур и сравнение величин полной энергии различных возможных таутомеров показали, что эти соединения существуют в виде хинонгидразонных таутомеров, а ОН-, NH- и СН-таутомеры менее устойчивы.

В каждой молекуле гидразогруппа копланарно связана с пиразолоновым фрагментом. В положении 1 пиразолонового цикла находится дихлорпиридинил- (H_2L^{13}), фенил- (HL^{14}), бензотиазолил- (HL^{15} , HL^{16} , HL^{17}) фрагменты. Гидразопиразолоновый фрагмент в свою очередь соединен с нитрофенольным фрагментом (H_2L^{13}), с пиразолоновым фрагментом (HL^{14} , HL^{15}) или с пиразольными фрагментами (HL^{16} , HL^{17}) (рис. 44).

В оптимизированной структуре H_2L^{13} (рис. 45) дихлорпиридиниловый фрагмент развернут относительно плоскости пиразолонового фрагмента, вследствие отталкивания атомов кислорода и хлора: двугранный угол N2N3C6N1 составляет 52° . Поворот дихлорпиридинового фрагмента на 180° вокруг связи N3-

C6 не приводит к существенному изменению энергии. Интересно, что в NH-таutomere молекулы H_2L^{13} двугранный угол N2N3C6N1 составляет лишь 26° , а атом водорода, связанный с атомом N2, немного выходит из плоскости пиразолонового фрагмента: сумма углов вокруг атома N2 составляет 252° . Это связано с образованием слабой внутримолекулярной водородной связи $N1 \cdots H(N2)$ (рассчитанная длина связи $2,25 \text{ \AA}$). Этот факт, вообще говоря, может указывать на возможность участия хелатирующего цикла N2N3C6N1 в комплексообразовании, несмотря на значительную величину двугранного угла N2N3C6N1 в молекуле H_2L^{13} .

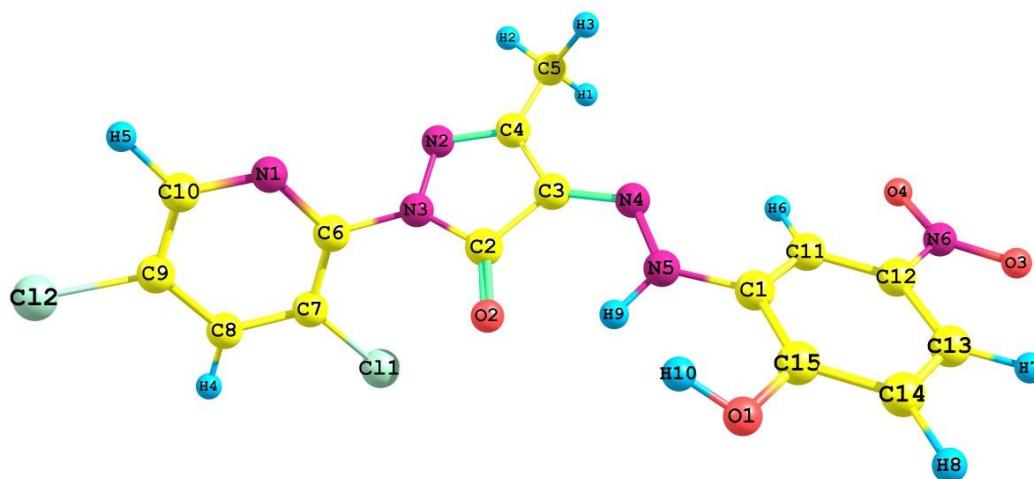


Рис. 45. Оптимизация структуры H_2L^{13} по данным расчета методом DFT.

Нитрофенильный фрагмент в молекуле H_2L^{13} развернут относительно плоскости азогруппы, вследствие отталкивания атомов водорода: двугранный угол N4N5C1C11 составляет 18° . Поворот нитрофенильного фрагмента относительно связи N5C1 на 180° приводит к изомерной форме молекулы H_2L^{13} , которая вследствие образования внутримолекулярной водородной связи на 7 ккал/моль стабильнее, чем приведенная на рис. 38 форма H_2L^{13} , в которой нитрофенольный фрагмент лежит в одной плоскости с азопиразолоновым

фрагментом. Можно предположить, что соединение H_2L^{13} в свободном состоянии существует именно в этой форме.

Молекула HL^{14} (рис. 46), согласно квантово-химическому оптимизированию структуры, имеет плоскостное строение, из плоскости молекулы выходит лишь фенильный фрагмент у атома азота N5. Найденное методом DFT строение молекулы HL^{14} удовлетворительно согласуется с результатами РСА исследования этого соединения.

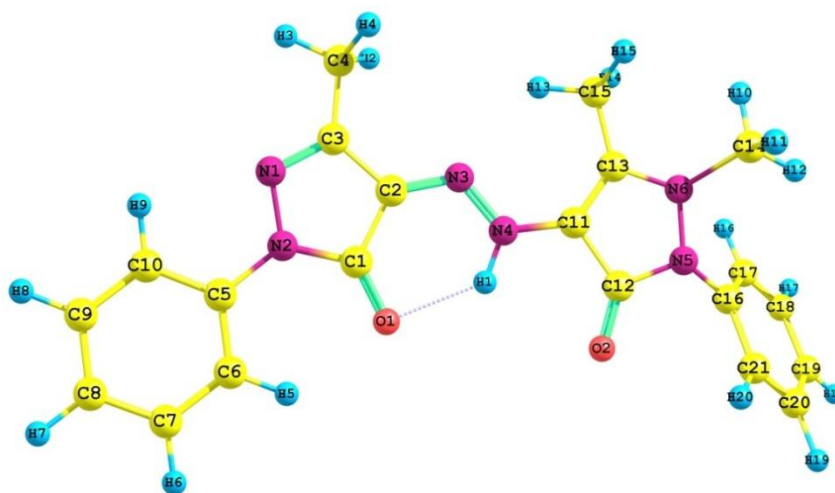


Рис. 46. Оптимизация структуры HL^{14} по данным расчета методом DFT.

В молекулах HL^{15} , HL^{16} , HL^{17} (рис. 47 – рис. 49) бензотиазольный фрагмент лежит в одной плоскости с гидразопиразолоновым фрагментом, а поворот этого фрагмента вокруг связи C-N на 180° не приводит к существенному изменению энергии. Молекулярное и электронное строение бензотиазольного фрагмента в молекулах HL^{15} , HL^{16} и HL^{17} практически одинаковое. При этом обращает внимание величина заряда на атоме азота бензотиазольного фрагмента, которая существенно больше, чем на других атомах азота (табл. 8).

Рис. 49. Оптимизация структуры HL¹⁷ по данным расчета методом DFT.

1.4.2. Квантово-химическое моделирование металлокомплексов

Определение возможности оценки пространственного и электронного строения комплексных соединений производных азопиразолона-5 с помощью квантово-химического моделирования проводилось на примере координационных соединений HL^{14} и HL^{15} для соотношения $M : L$ как $1 : 1$ и $1 : 2$. В качестве моделей были выбраны металлокомплексы кобальта, никеля, цинка и меди, причем соединения меди рассчитаны в рамках неограниченного метода Хартри – Фока (UHF). Оптимизированные структуры соединений приведены на рис. 50-54. Поскольку молекула HL^{14} входит в состав комплексов в анионной форме, были рассчитаны молекулы $CoL^{14}OH$, $Co(L^{14})_2$, $NiL^{14}Cl$, $Ni(L^{14})_2$, $CuL^{14}Cl$, $Cu(L^{14})_2$, $ZnL^{14}Cl$, $Zn(L^{14})_2$.

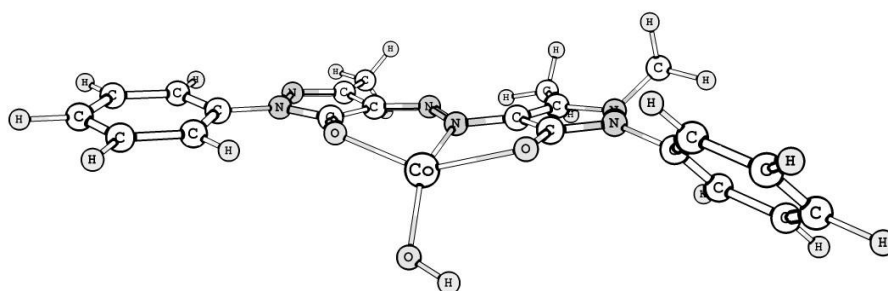


Рис. 50. Молекулярное строение комплекса CoL^2OH по данным расчета методом DFT.

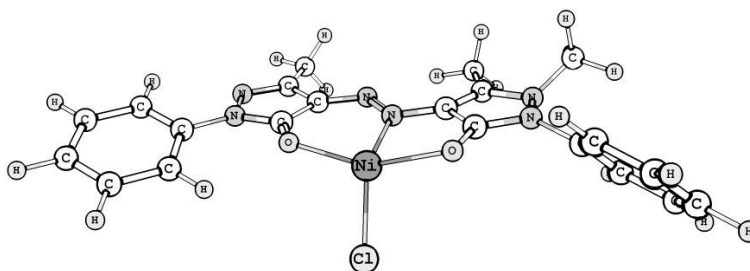


Рис. 51. Молекулярное строение комплекса NiL^2Cl по данным расчета методом DFT.

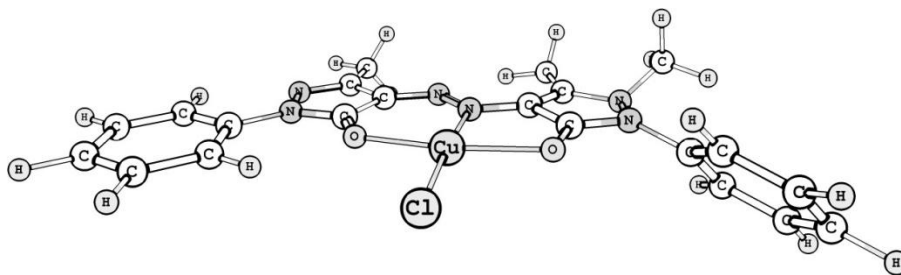


Рис. 52. Молекулярное строение комплекса CuL^2Cl по данным расчета методом DFT.

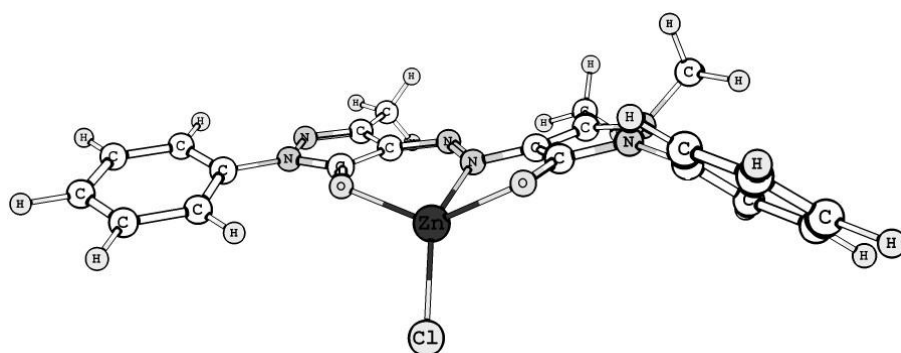


Рис.53. Молекулярное строение комплекса ZnL^2Cl по данным расчета методом DFT.

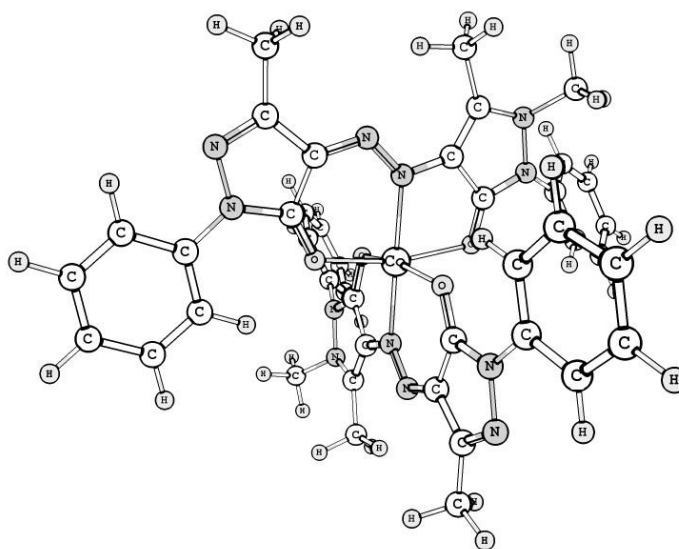
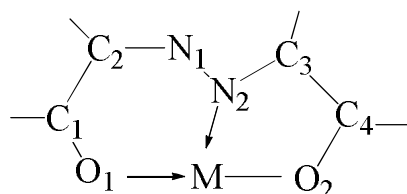


Рис. 54. Молекулярное строение комплекса $\text{Co(L}^2\text{)}_2$ по данным расчета методом DFT.

Как следует из расчетов, молекула HL^{14} в составе координационных соединения является трехдентатным лигандом и координируется ионами металла через атомы O1, O2 и N2 в анионной форме, образуя шести- и пятичленные металлоциклы. Нумерация атомов металлохелатного цикла представлена следующим образом:



В случае комплексов состава $M : L$ равного $1 : 1$ комплексообразователь достраивает свою координационную сферу до четырех, взаимодействуя с X (Cl или OH). В случае комплексов состава $M : L$ равного $1 : 2$ комплексообразователь достраивает свою координационную сферу до шести, взаимодействуя с атомами O1', O'2 и N2' второй молекулы лиганда.

Согласно расчетам, координационным полиэдром металла в медном и цинковых комплексах состава $M : L$ $1 : 1$ является квадрат и искаженный тетраэдр соответственно (рис. 55).

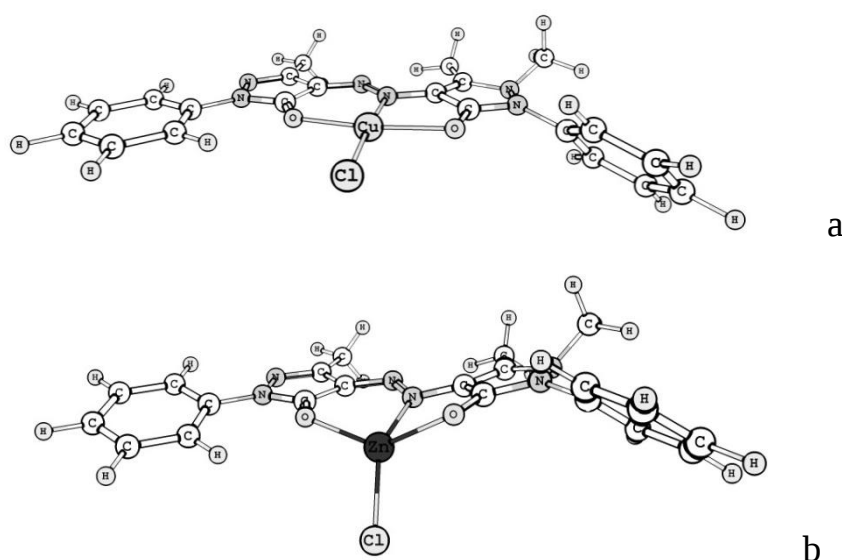


Рис. 55. Молекулярное строение комплексов $CuL^{14}Cl$ (a) и $ZnL^{14}Cl$ (b) по данным расчета методом DFT.

Искаженный тетраэдрический полиэдр возникает из стремления цинка иметь тетраэдрическое окружение и сохранением плоскостного строения хелатного узла лиганда O1-N2-O2. Эти результаты соответствуют классическим представлениям о строении комплексов меди и цинка [89]. Однако, в кобальтовом и никелевом комплексах состава $M : L 1 : 1$ координационным полиэдром может быть как квадрат, так и искаженный тетраэдр. На основании расчетов найдено, что комплексы, имеющие искаженное тетраэдрическое строение координационного полиэдра, с мультиплетностью 4 и 3 соответственно для комплексов Co и Ni, более устойчивы (на 6,9 и 5,6 ккал/моль соответственно), чем соответствующие квадратные комплексы с более низкой (2 и 1) мультиплетностью.

В случае всех комплексов состава $M : L$ равного 1 : 2 координационным полиэдром металла является искаженный октаэдр. Тетрагональные искажения наиболее характерны для комплекса меди, так связи Cu-O1 и Cu-O1' равны 2,110 и 2,128 Å, а связи Cu-O2 и Cu-O2' равны 2,289 и 2,320 Å, в тоже время связи Cu-N2 и Cu-ON2' одинаковы и равны 2,021 Å. В остальных комплексах длины соответствующих связей в обоих лигандах практически одинаковы. При этом расчет комплексов кобальта и никеля выполнялся с мультиплетностью 4 и 3 соответственно. Расчет с низкой мультиплетностью (2 и 1 соответственно) был менее выгодным (на 7,8 и 28,2 ккал/моль для комплексов кобальта и никеля соответственно), и приводил к существенно большим тетрагональным искажениям, чем в случае комплекса с медью.

Строение координационных полиэдров оценивалось также с помощью величин углов (табл. 13), образуемых металлом и связанными с ним атомами и характеризующих координационный полиэдр.

Таблица 13.

Рассчитанные методом DFT углы O1MO2, N4MX и N4MN4' в комплексах металлов с молекулой HL¹⁴.

Молекула	CoL ¹⁴ OH	NiL ¹⁴ Cl	CuL ¹⁴ Cl	ZnL ¹⁴ Cl	Co(L ¹⁴) ₂	Ni(L ¹⁴) ₂	Cu(L ¹⁴) ₂	Zn(L ¹⁴) ₂
Рисунок	64	65	66	67	68	69	70	71
Угол O1MO2	146,0°	151,3	171,8	135,3°	166,7	171,6 °	171,1°	167,1°
Угол N4MX*	141,6°	127,6	176,3	137,4°	-	-	-	-
Угол N4MN4*'	-	-	-	-	177,4	174.6	174,1 °	172,1°

* M = Co, Ni, Cu, Zn; X = Cl, O

Из приведенных результатов следует, что в комплексах M(L¹⁴)₂, углы O1MO2 и N4MN4' близки к углам в октаэдрических комплексах, равных 180. При этом наибольшие отличия от 180 ° наблюдаются для цинкового комплекса.

В табл. 14 найденные экспериментально длины некоторых связей металлокомплексов HL¹⁴ сравниваются с соответствующими рассчитанными длинами связей. Их хорошее совпадение позволяет говорить о достоверности полученных данных о моделировании строения координационных соединений.

Таблица 14.

Длины некоторых связей в металлокомплексах HL^{14} (экспериментальные данные и расчет методом DFT).

Связь	$CuL^{14}Cl$ (экспер.)	$CuL^{14}Cl$ (DFT)	$Cu(L^{14})_2$ (DFT)	$CoL^{14}OH$ (DFT)	$Co(L^{14})_2$ (экспер.)	$Co(L^{14})_2$ (DFT)	$NiL^{14}Cl$ (DFT)	$Ni(L^{14})_2$ (DFT)	$ZnL^{14}Cl$ (DFT)	$Zn(L^{14})_2$ (DFT)
M*-O1	1.975(10)	1.977	2,110/ 2,128	2,028	2.010(5)	2.078	1.980	2.051	2.025	2.081
M-O2	2.088(10)	2.089	2,289/ 2,320	2.210	2.155(6)	2.190	2.129	2.188	2.171	2.261
M-N4	2.048(13)	2.062	2,021	2.064	2.105(3)	2.130	2.018	2.075	2.090	2.134
M-X**	2.183(5)	2.203	-	1.812	-	-	2.188	-	2.177	-
O1-C1	1.27(2)	1.258	1.250	1,260	1.335(10)	1.258	1.262	1.255	1.263	1.255
C1-C2	1.45(2)	1.451	1.456	1,457	1.423(3)	1.451	1.454	1.453	1.456	1.453
C2-N3	1.34(2)	1.327	1.330	1,332	1.279(3)	1.338	1.332	1.336	1.334	1.335
N3-N4	1.306(17)	1.289	1.283	1,293	1.364(3)	1.285	1.289	1.284	1.290	1.287
N4-C11	1.39(2)	1.387	1.389	1,386	1.300(8)	1.386	1.385	1.384	1.382	1.384
C11-C12	1.44(2)	1.441	1.454	1,448	2.010(5)	1.450	1.445	1.450	1.448	1.454
C12-O2	1.255(19)	1.247	1.234	1,245	2.155(6)	1.240	1.246	1.240	1.246	1.237

* M = Cu, Co, Ni, Zn.

** X = Cl, O

Для изучения электронного строения молекулы HL^{14} и ее комплексов нами выполнен расчет зарядов методом анализа орбиталей натуральных связей (NBO – Natural Bond Orbital analysis). Рассчитанные заряды для некоторых атомов трех различных форм HL^{14} и четырех комплексов приведены в табл. 15.

Таблица 15.

Рассчитанные заряды (NBO) в анионе $(\text{L}^{14})^-$ и в комплексах CoL^{14}OH , $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$, NiL^{14}Cl , $\text{Ni}(\text{L}^{14})_2$, CuL^{14}Cl , $\text{Cu}(\text{L}^{14})_2$, ZnL^{14}Cl и $\text{Zn}(\text{L}^{14})_2$.

Атом	$(\text{L}^{14})^-$	CoL^{14}OH	$\text{Co}(\text{L}^{14})_2$	NiL^{14}Cl	$\text{Ni}(\text{L}^{14})_2$	CuL^{14}Cl	$\text{Cu}(\text{L}^{14})_2$	ZnL^{14}Cl	$\text{Zn}(\text{L}^{14})_2$
M*	-	+1,389	+1.505	+1.302	+1.453	+1.193	+1.340	+1.486	+1.625
X**	-	-1.080/ +0.424	-	-0.660	-	-0.621	-	-0.720	-
O1	-0.640	-0.751	-0.756	-0.749	-0.746	-0.713	-0.727	-0.791	-0.778
C1	+0.638	+0.639	+0.643	+0.640	+0.645	+0.641	+0.648	+0.641	+0.647
C2	-0.040	-0.005	-0.016	-0.002	-0.018	-0.002	-0.012	-0.009	-0.014
N3	-0.266	-0.204	-0.211	-0.196	-0.206	-0.193	-0.197	-0.193	-0.207
N4	-0.307	-0.480	-0.434	-0.458	-0.426	-0.453	-0.489	-0.506	-0.467
C11	+0.034	+0.025	+0.029	+0.022	+0.028	+0.023	+0.025	+0.024	+0.029
C12	+0.689	+0.671	+0.683	+0.671	+0.681	+0.669	+0.680	+0.671	+0.679
O2	-0.615	-0.720	-0.705	-0.715	-0.702	-0.693	-0.683	-0.734	-0.712

* M = Cu, Co, Ni, Zn

** X = Cl, O/H

Рассчитанный заряд на атоме металла существенно меньше величины +2, характерной для ионной связи. Это указывает на перенос электронной плотности с анионов L^{14} и X на катион металла. Образование координационного соединения обычно связывают с образованием донорно-акцепторной связи между катионом металла (акцептором) и донорным атомом молекулы лиганда. При этом предполагается, что электронная плотность переносится с донорного атома на акцептор. Это заставляет предположить, что электронная плотность на атомах O1, N4 и O2 должна уменьшаться. Однако расчеты показывают, что при переходе от аниона L^2 к комплексам она увеличивается именно на этих атомах. В этом проявляется особенность комплексообразования сопряженной системы, когда электронная плотность перемещается по всей системе в целом. Наличие, например, заряда +1,340 на атоме меди в $Cu(L^{14})_2$ означает, что при образовании связи катиона Cu^{2+} с двумя анионами L^{14} происходит перенос 0,330 электрона с каждого аниона на катион никеля. Аналогично, можно видеть, что при образовании комплекса $CuL^{14}Cl$ из аниона L^{14} , катиона Cu^{2+} и аниона Cl^- , происходит перенос 0,428 e^- с аниона L^{14} и 0,379 e^- с хлорид-иона на катион меди, создавая там заряд + 1,193. Как связать это с тем, что, как отмечено выше, электронная плотность на атомах донорах возрастает. Очевидно, что электронная плотность уходит со многих атомов водорода и углерода всей молекулы, обуславливая донорные свойства всей сопряженной системы. Атомы-доноры лишь передают электронную плотность катиону металла, при этом электронная плотность на них самих увеличивается.

Молекула HL^{15} сходна с молекулой HL^{14} по наличию трехдентатного хелатирующий центр, однако замена бензольного заместителя в пиразолоновом цикле HL^{14} на бензотиазольный цикл в молекуле HL^{15} приводит к появлению дополнительного хелатирующего цикла с участием в координации атома азота бензотиазольного цикла. В координации могут также участвовать как атом азота пиразолонового цикла (пятичленный

металлохелатный цикл), так и атом кислорода карбонильной группы (шестичленный металлохелатный цикл).

Оценка относительной стабильности этих типов координации проводилась на примере цинковых комплексов $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HL}^{15}_{\text{NN}}$ с координацией через два азота (рис. 56) и комплекса $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{HL}^{15}_{\text{NO}}$ с координацией через атомы азота и кислорода (рис. 57).

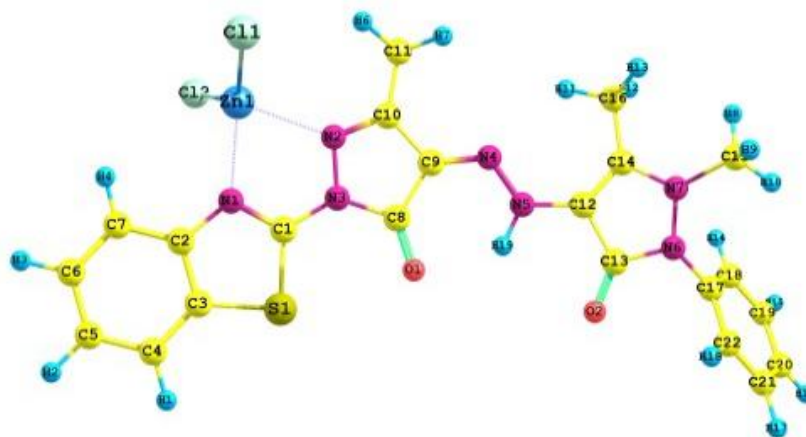


Рис. 56. Молекулярное строение комплекса $\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NN}}$ по данным расчета методом DFT.

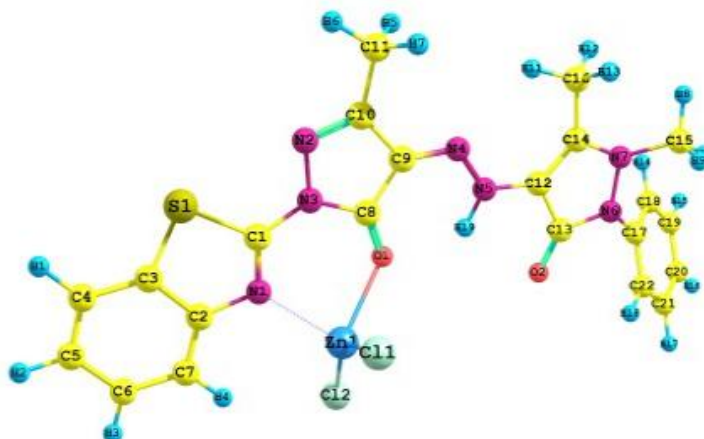


Рис. 57. Молекулярное строение комплекса $\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NO}}$ по данным расчета методом DFT.

Сравнение общих и относительных энергий комплексов (табл. 16) показывает, что энергии $\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NN}}$ и $\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NO}}$ близки между собой и выбор предпочтительной структуры на основании результатов расчета

затруднителен, хотя комплекс $\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NN}}$ найден более устойчивым. Вероятнее всего, в процессе комплексообразования следует ожидать реализацию одновременно обоих типов координации.

Таблица 16.

Полные (E_{tot}) и относительные (ΔE_{tot}) энергии модельных комплексов HL^{15} по данным расчета методом DFT.

Комплекс	E_{tot} (хартри)	ΔE_{tot} (ккал/моль)
$\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NN}}$	-4479,962422	0
$\text{ZnCl}_2\text{HL}^{15}_{\text{NO}}$	-4479,959827	+1,628

1.5. Кислотно-основные равновесия арил- и гетарилазопроизводных пиразолона-5 и их метокомплексов.

Очевидно, что колористические свойства красителей определяются характеристиками их длинноволновых полос поглощения (ДП) (положением, формой, интенсивностью). В случае металлсодержащих красителей основной вклад в цветовые характеристики красителя будет вносить ионизированная (депротонированная) форма органической молекулы. В связи с этим несомненный интерес представляло изучение кислотно-основных равновесий органических молекул в растворах и выявление закономерностей изменения электронных спектров поглощения при ионизации соединений (табл. 17).

Таблица 17.

Положение полос в электронных спектрах поглощения некоторых арил- и гетарилпроизводных пиразолона-5 и величины констант кислотной диссоциации.

Соединение	Нейтральные этанольные растворы		Щелочные этанольные растворы		pKa
	λ_{max} , нм	$lg\varepsilon$	λ_{max} , нм	$lg\varepsilon$	
HL ¹	385	4,63	418	4,59	10,37±0,08
	253	4,61	289	4,29	
			262	4,57	
HL ²	386	4,41	403	4,34	10,83±0,05
	244	4,35	284	4,11	
			249	4,39	
H ₂ L ³	401	4,1	425	3,86	11,27±0,05
	244	4,12	244	4,10	
H ₂ L ¹²	413,0	4,34	498,0	4,85	7,43±0,11
H ₂ L ¹³	427,0	4,12	496,0	4,81	7,49±0,17
HL ¹⁴	423,0	4,31	414	4,26	7,93±0,06
			376	4,13	
HL ¹⁶	404,0	4,24	428,0	4,82	7,93±0,16
HL ¹⁷	394,0	4,07	392,0	5,18	7,14±0,26

Анализ изменения электронных спектров поглощения замещенных азопиразолонов-5 позволил выявить следующие закономерности. Постепенное добавление щелочи к растворам арилазопиразолонов, в том числе и содержащих гетероциклический заместитель в пиразолоновом цикле, приводит к появлению в спектрах изобестических точек и значительному батохромному смещению длинноволновых полос поглощения (рис. 58, 59).

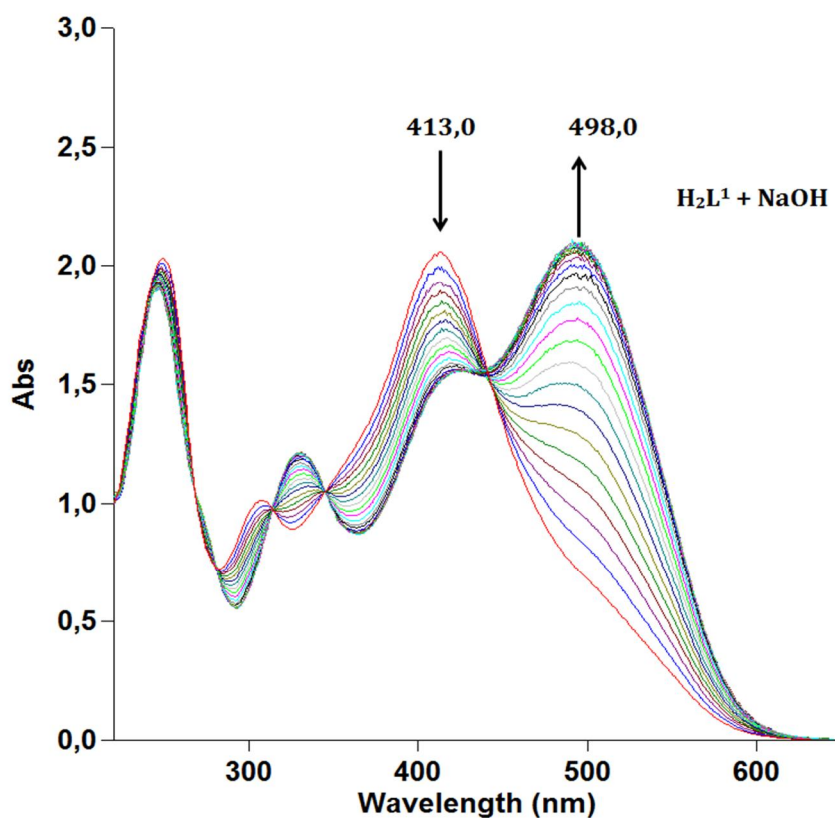


Рис. 58. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании H_2L^{12} раствором NaOH в интервале pH от 6,36 до 9,36.

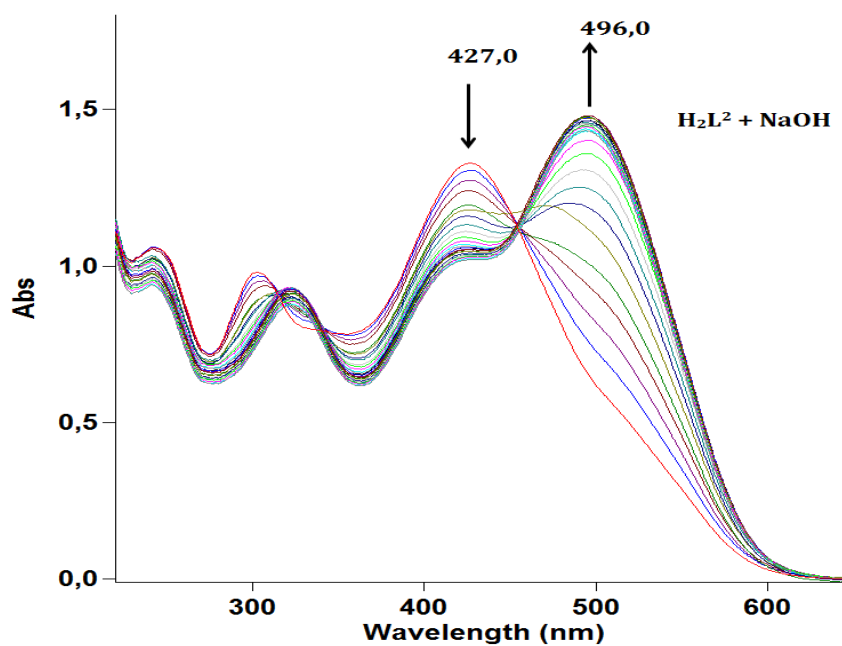


Рис. 59. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании H_2L^{13} раствором NaOH в интервале pH от 6,09 до 9,97.

Такое изменение в спектрах соответствует известным в литературе фактам по ионизации других азопроизводных пиразолона-5 [17, 20, 90, 91] и соответствует существованию арилазопиразолонов в растворах в виде гидразо-таутомеров.

С другой стороны, ионизация соединений HL^{14} – HL^{18} , особенностью строения которых является наличие двух пиразолоновых (пиразольных) циклов, соединенных азо-группой, сопровождается гипсохромным сдвигом длинноволновых полос поглощения при добавлении щелочи (рис. 60, 61).

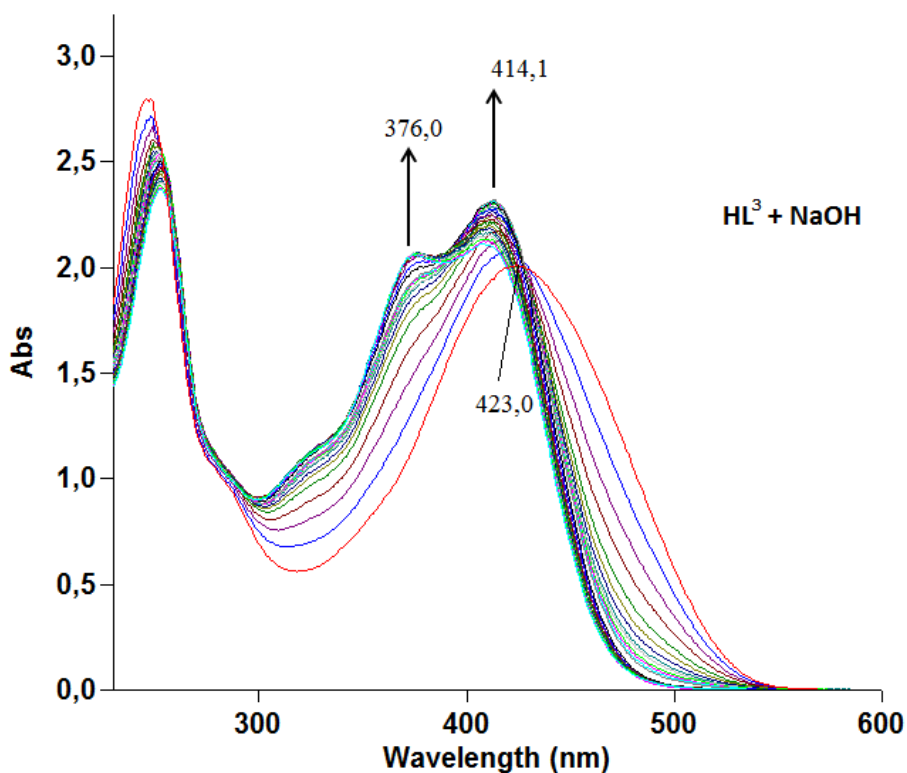


Рис. 60. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании HL^{14} раствором NaOH.

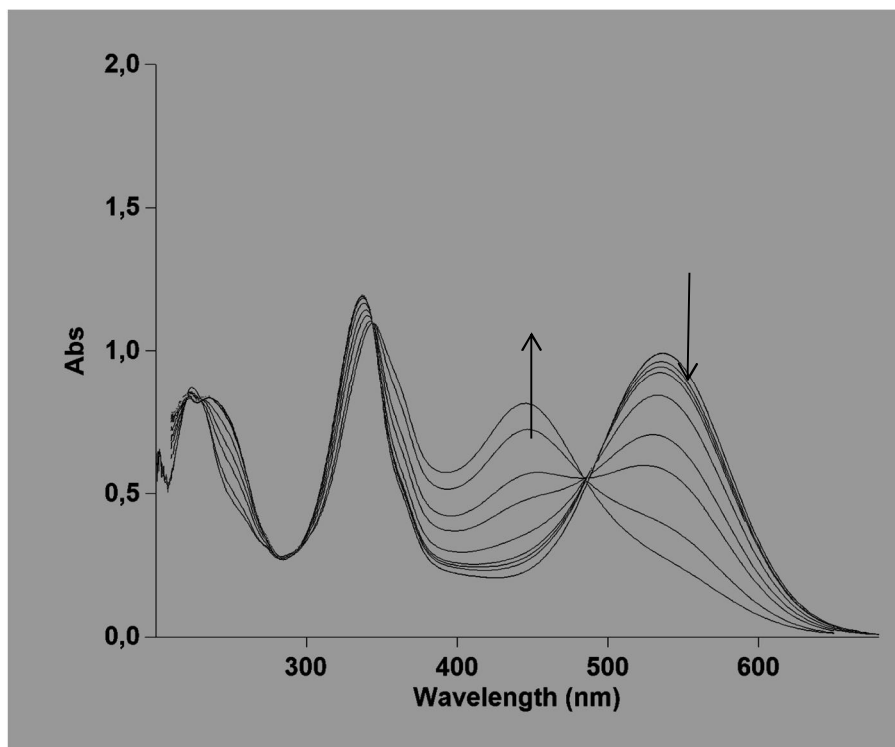


Рис. 61. Спектрофотометрическое титрование этанольного раствора HL¹⁸ раствором NaOH.

Такое изменение в спектрах можно объяснить нарушением плоскостного строения и взаимном поворотом фрагментов молекулы относительно азо-группы, связанном с разрывом внутримолекулярной водородной связи.

Добавление раствора кислоты к растворам арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 не приводит к значительному изменению положения длинноволновых полос поглощения, но сопровождается изменением их интенсивности и появлению в спектрах изобестических точек. Расчет величин констант основности показывает, что введение в азопиразолоновый фрагмент гетероциклических заместителей приводит к усилению их основных свойств по сравнению с арилпроизводными примерно на порядок. Этот факт указывает на высокую основность гетероциклического атома азота и его возможное участие в альтернативной координации металлами (табл. 18).

Таблица 18.

Положение полос в электронных спектрах поглощения некоторых арил- и гетарилпроизводных пиразолона-5 и величины констант основности.

Соединение	Нейтральные этанольные растворы		Подкисленные этанольные растворы		pK _b
	λ_{max} , нм	$lg\varepsilon$	λ_{max} , нм	$lg\varepsilon$	
H ₂ L ¹²	413,0	4,34	412,0	4,02	5,88±0,16
H ₂ L ¹³	427,0	4,12	426,1	4,89	4,58±0,38
HL ¹⁴	423,0	4,31	424,1	4,93	4,38±0,77
HL ¹⁶	404,0	4,24	403,0	4,88	4,82±0,12
HL ¹⁷	394,0	4,07	396,0	5,34	4,71±0,48

Рассчитанные константы ионизации арил- и гетарилпроизводных азокпиразолона-5 по кислотному и основному типам приведены в табл. 17. Добавление солей металлов различной природы к растворам производных арилазокпиразолона-5 приводит к батохромному смещению длинноволновых полос поглощения (рис. 62, 63), величина которого определяется характером заместителей в арильном фрагменте молекулы. Так, наличие нитрогруппы приводит к значительному смещению длинноволновой полосы поглощения при комплексообразовании ($\Delta\lambda$ до 85 нм), в то время, как карбоксильная и метоксильная группы значительно уменьшают его ($\Delta\lambda = 3 - 10$ нм) и вызывают уменьшение интенсивности длинноволновой полосы поглощения. Введение пиридинового фрагмента в пиразолоновый цикл при сохранении нитро-группы в арильной компоненте сохраняют большую величину $\Delta\lambda$ (рис. 64).

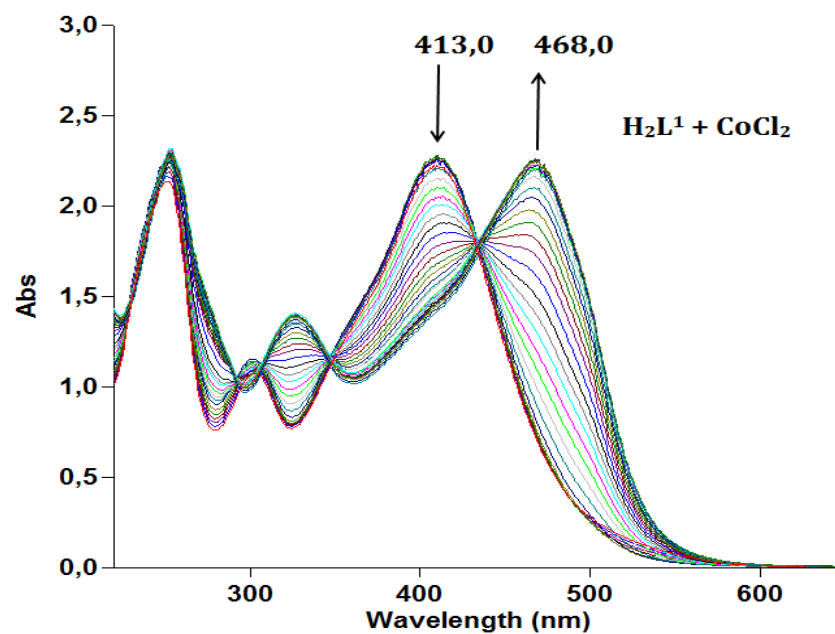


Рис. 62. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании H_2L^{12} раствором $CoCl_2$.

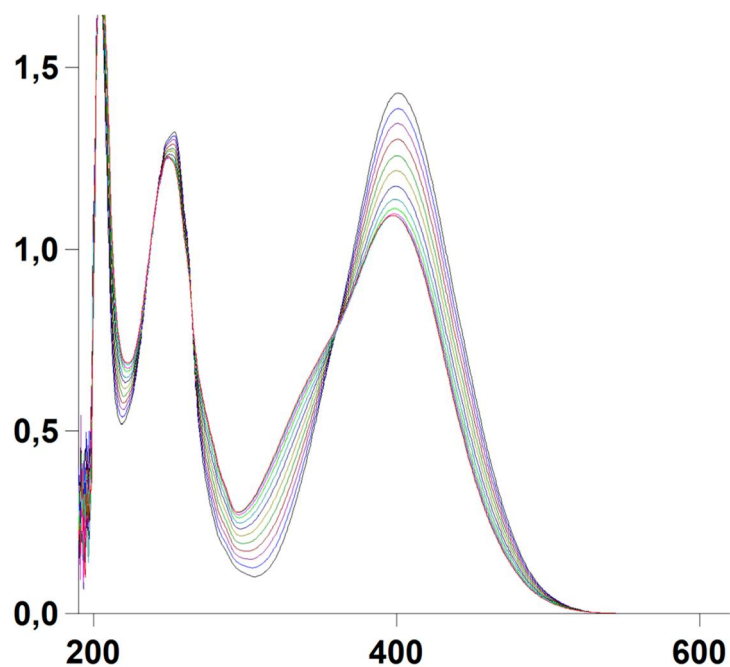


Рис. 63. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании H_2L^2 раствором $NiCl_2$.

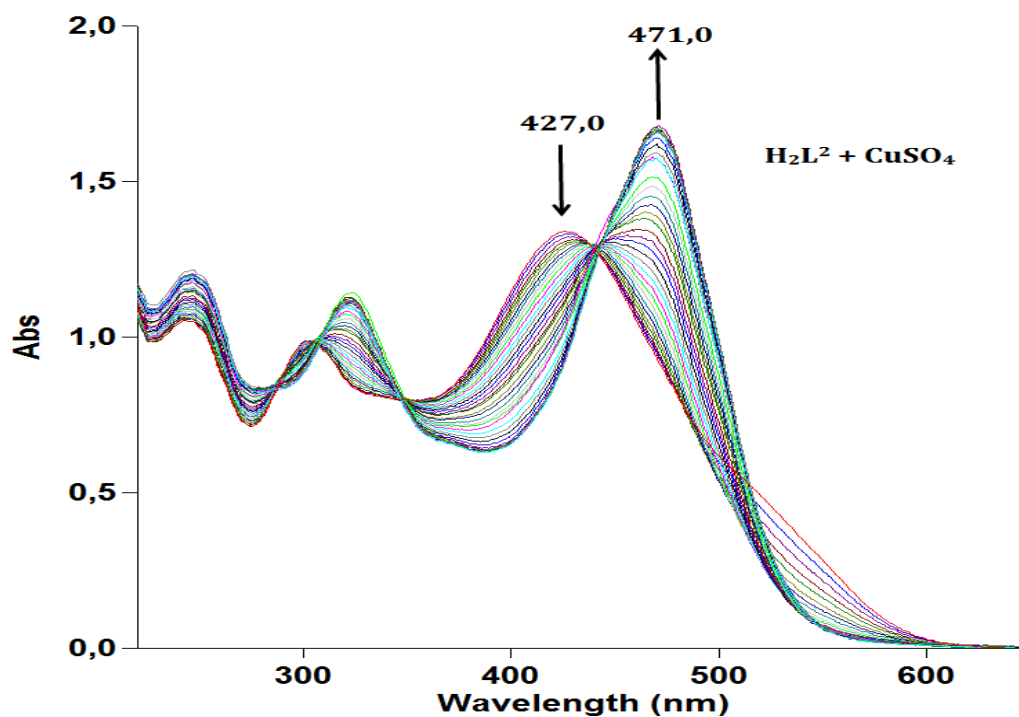


Рис. 64. Изменения в электронных спектрах поглощения при титровании H_2L^{13} раствором $CuSO_4$.

Титрование растворов HL^{14} – HL^{17} , полученных по реакции азосочетания двух пиразолоновых циклов и не содержащих в своем составе нитрогрупп, растворами солей металлов (рис. 65, 66) приводит к изменениям в электронных спектрах поглощения, которые аналогичны таковым для арилазопиразолонов, не содержащих нитрогрупп, а именно, к сохранению положения длинноволновой полосы поглощения и увеличению ее интенсивности.

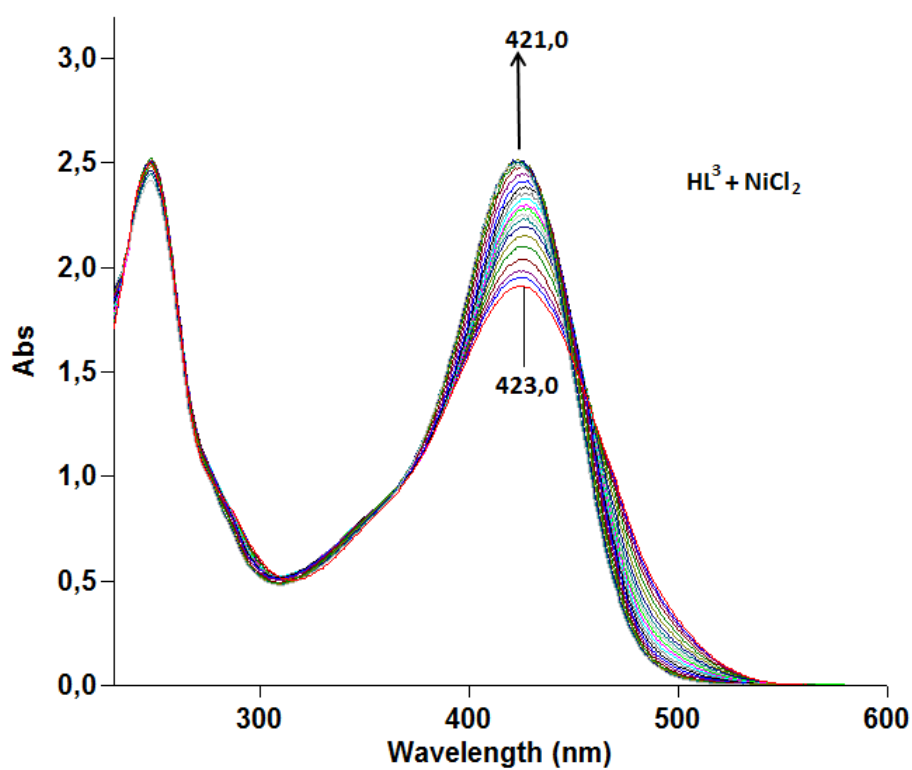


Рис. 65. Изменения в электронном спектре поглощения при добавлении раствора NiCl_2 к этанольному раствору HL^{14} .

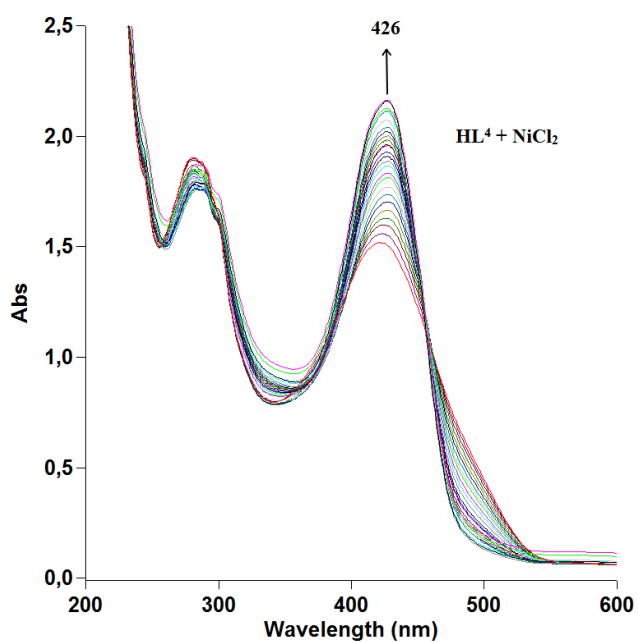


Рис. 66. Изменения в электронном спектре поглощения HL^{15} при постепенном добавлении NiCl_2 .

Следует особо отметить поведение соединения HL¹⁸ (производного рубазиновой кислоты) при ионизации и комплексообразовании. Электронные спектры поглощения его этанольных растворов окрашены в оранжево-красный цвет и имеют четыре полосы поглощения: $\lambda_1 = 540$ нм (плечо), $\lambda_2 = 442$ нм, $\lambda_3 = 350$ нм и $\lambda_4 = 230$ нм (рис. 67). Титрование раствором NaOH в интервале pH 6,23 – 9,32 приводит к тому, что плечо λ_1 проявляется в виде индивидуальной полосы поглощения.

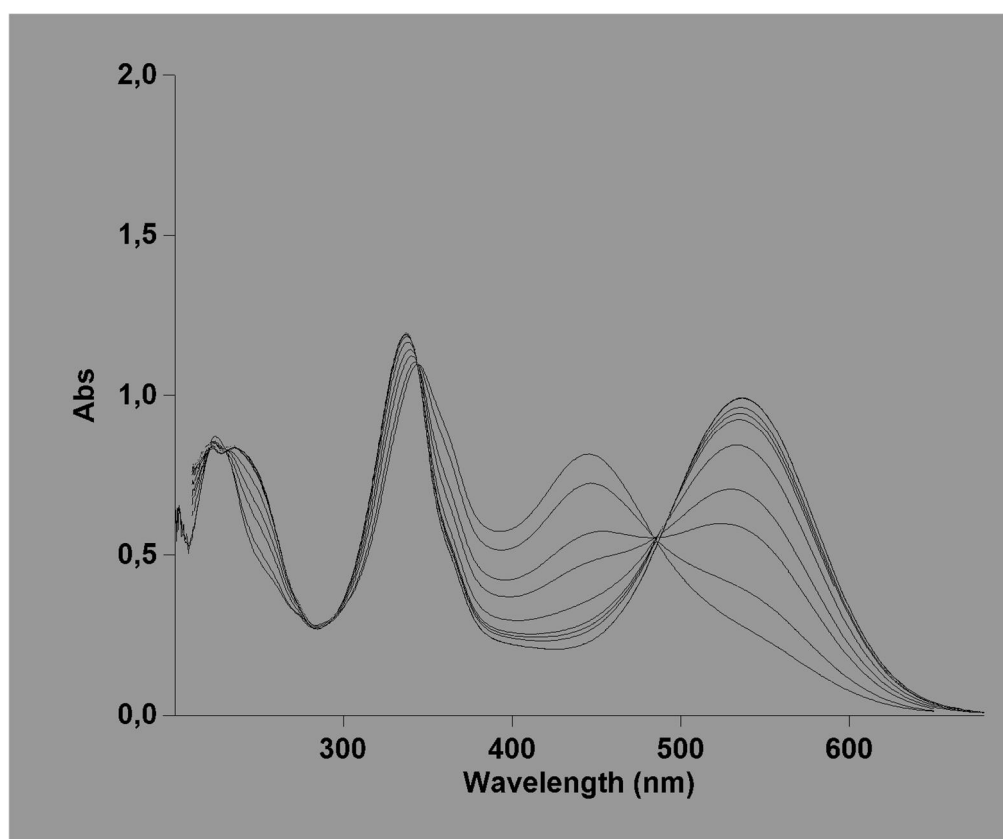
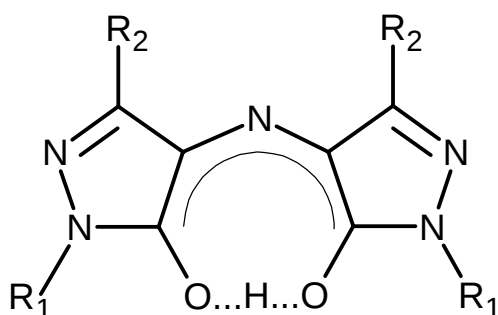


Рис. 67. Спектрофотометрическое титрование этанольного раствора HL¹⁸ раствором NaOH.

Такое изменение в спектрах может указывать на частичную ионизацию HL¹⁸ в нейтральных этанольных растворах. Следует ожидать, что полоса поглощения 442 нм характеризует нейтральную, а полоса 540 нм – ионизированную форму HL¹⁸.

Характер изменения электронного спектра в процессе ионизации органической молекулы соответствует литературным данным по его кристаллической структуре. Так, согласно работе [92] и полученным нами кристаллографическим данным, атом водорода гидроксильной группы пиразолинового цикла образует прочную внутримолекулярную водородную связь (восьмичленный хелатный цикл):



Стерические препятствия приводят к тому, что атом водорода “выталкивается” из плоскости, а угол при иминогруппе увеличивается по сравнению со стандартным для sp^2 -типа гибридизации атома азота. Угол между двумя пиразольными циклами равен $11,7^\circ$, что нарушает сопряжение между циклами и приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. Отрыв протона в щелочной среде частично снимает стерические препятствия. В результате молекула уплощается, сопряжение восстанавливается и длинноволновая полоса претерпевает значительный батохромный сдвиг ($\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2 = 98$ нм). В результате цвет раствора в щелочной среде изменяется от красного до малинового.

Спектрофотометрическое титрование HL¹⁸ растворами солей металлов проводили в нейтральных и щелочных растворах. Показано, что при титровании нейтральных растворов наблюдается исчезновение длинноволнового плеча (рис. 68), а при добавлении растворов солей металлов к щелочным растворам HL¹⁸ наблюдается значительное гипсохромное смещение длинноволновой полосы поглощения (рис. 69).

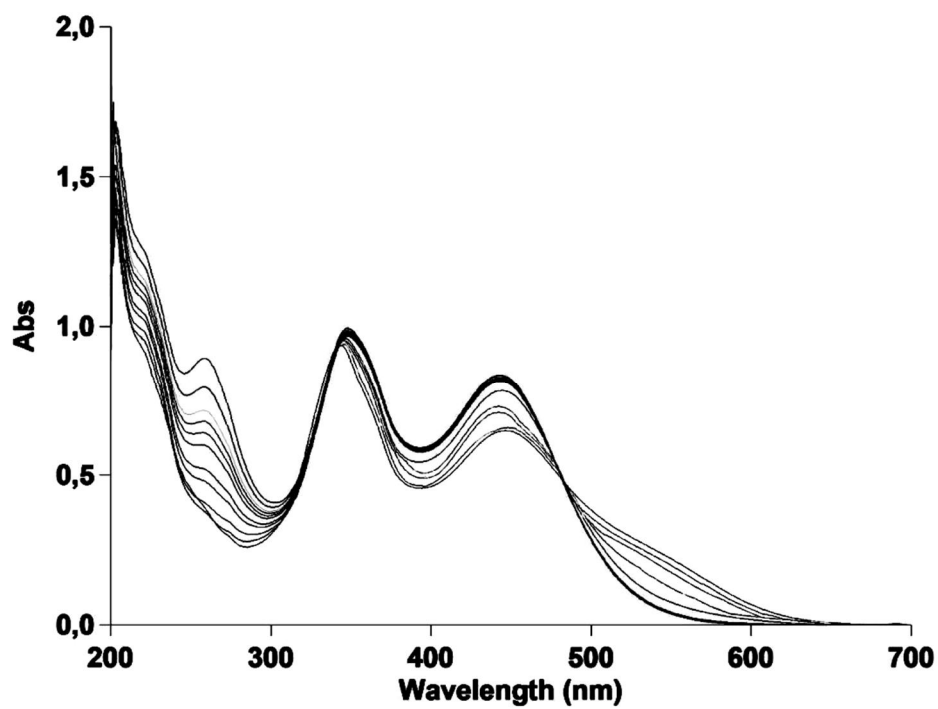


Рис. 68. Спектрофотометрическое титрование этанольных растворов HL¹⁸ этанольным раствором CuCl₂ в нейтральной среде.

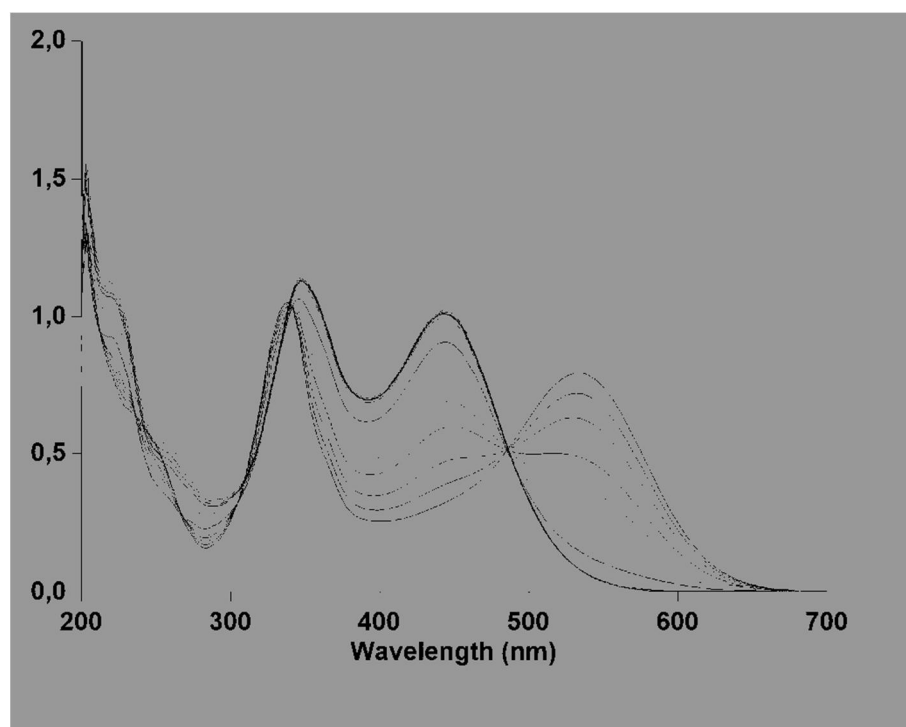


Рис. 69. Спектрофотометрическое титрование этанольных растворов HL¹⁸ этанольным раствором CuCl₂ в щелочной среде.

Вероятно, этот факт можно объяснить тем, что катион металла-комплексобразователя принимает участие в формировании восьмичленного металлохелатного цикла, заменяя катион водорода, то есть образует координационные связи значительной степени ковалентности. Большой размер катиона металла приводит к нарушению плоскостного строения молекулы и, как результат, к гипсохромному смещению длинноволновой полосы поглощения HL^{18} при комплексообразовании.

Считая, что положение длинноволновой полосы поглощения в подкисленных растворах (HL^{18} в нейтральной форме) характеризуют 100%-ную ковалентную связь, а в щелочных растворах (ионизированный L^{18-}) – 100%-ную ионную связь, можно оценить степень ковалентности связи металл – лиганд, которая для катионов переходных металлов лежит в пределах 40 – 95% и изменяется в ряду $Fe(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) = Zn(II) = Ag(I) > Cd(II)$.

Во всех случаях добавление растворов солей металлов к растворам азопроизводных пиразолона-5 приводит к появлению в спектрах изобестических точек, которые свидетельствуют о равновесии реакций комплексобразования и об образовании одного продукта реакции. Построение и анализ кривых насыщения (примеры приведены на рис. 70) позволили рассчитать состав комплексов в растворах (ML и ML_2 в зависимости от типа органической молекулы и природы комплексобразования) и константы образования металлокомплексов в водно-этанольных растворах. Для возможности сравнения прочности связи металл – органическая молекула в табл. 19 приведены значения констант образования в пересчете на 1 молекулу лиганда ($lg\beta/n$).

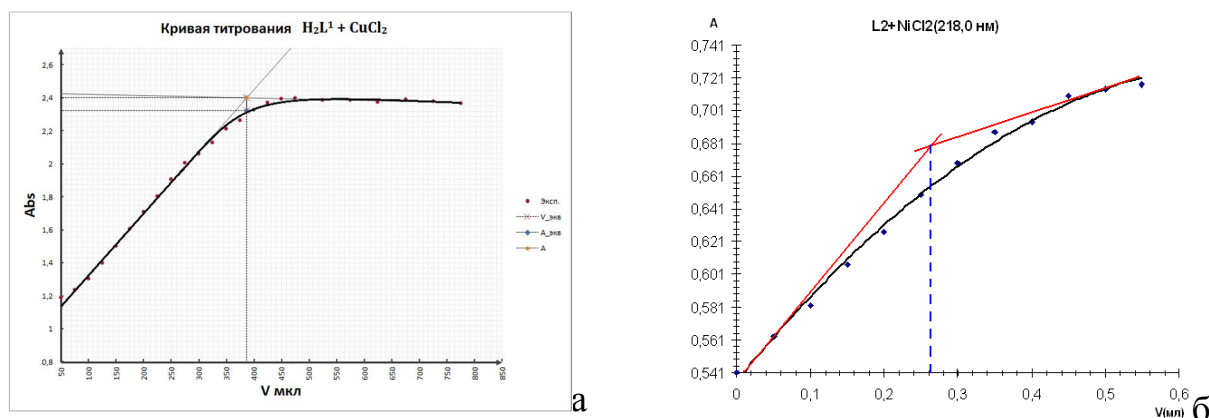


Рис. 70. Кривые насыщения, построенные по результатам спектрофотометрического титрования, представленного на (а) и (б).

Таблица 19

Величины констант устойчивости металлокомплексов некоторых производных азопиразолона-5 в пересчете на одну молекулу лиганда ($lg\beta/n$) (погрешность эксперимента лежит в пределах 10 – 20%).

M^{n+}	Органическая молекула									
	HL ¹	HL ²	H ₂ L ³	H ₂ L ¹²	H ₂ L ¹³	HL ¹⁴	HL ¹⁵	HL ¹⁶	HL ¹⁷	HL ¹⁸
Mn ²⁺				5,13		6,98		7,80	6,75	
Fe ²⁺				6,24	7,44		7,14	7,99	6,23	7,63
Co ²⁺	6,40	6,96	6,82	5,81	6,76	7,23	7,07	7,08	6,33	5,91
Ni ²⁺	7,07	6,74	6,77	5,77	5,90	6,64	6,70		6,84	5,67
Cu ²⁺	8,02	8,69	9,52	6,57	6,58	7,16	7,03		5,84	6,47
Zn ²⁺				5,26	6,32	6,43	6,93	7,98	6,46	4,95
Cd ²⁺				5,53	6,48	6,67			6,37	4,74
Mg ²⁺					5,74			6,76	6,55	
Ca ²⁺						7,06			6,42	
Ba ²⁺				6,30	5,29				6,59	
Pb ²⁺				5,34	6,21	6,49	6,84		6,78	
Fe ³⁺					6,50			6,87	5,54	
Cr ³⁺						6,45		7,39	6,46	
Al ³⁺				5,11	5,83	8,40			8,26	
Ag ⁺		7,61	7,94		7,56	8,00	7,50			3,78

Анализ величин констант образования различных производных азопиразолона-5 с фиксированным металлом позволяет заключить, что все измеренные величины $lg\beta/n$ близки между собой, то есть в растворах азопиразолоновых красителей осуществляется одинаковый тип взаимодействия с неорганическим анионом с участием хелатирующего азопиразолонового фрагмента. Среди металлов первого переходного ряда наибольшую устойчивость имеют соединения Fe(II), что не противоречит литературным данным о повышенном сродстве катионов железа к полидентантным кислородсодержащим лигандам [93]. Изменение устойчивости соединений в ряду $Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ соответствует так называемому ряду Ирвинга-Уильямса [94].

Введение нитрогруппы в состав молекулы (H_2L^{12} и H_2L^{13}) уменьшает устойчивость металлокомплексов, что можно объяснить перераспределением электронной плотности в органической молекуле и стягивании ее на нитрогруппу. Более низкие величины $lg\beta/n$ найдены также для металлокомплексов HL^{17} , в котором доступ катиона металла к азопиразолоновому хелатирующему фрагменту стерически затруднен из-за наличия объемных фенильных заместителей в пиразольном фрагменте молекулы. Достаточно низкие значения констант образования в случае HL^{18} объясняются тем, что два пиразолоновых фрагмента соединены между собой не через гидразо-группу, а через атом азота. В результате хелатирование объемных катионов металлов должно из-за стерических факторов приводить к взаимному развороту двух пиразолоновых фрагментов и, как следствие, к нарушению сопряжения в молекуле металлокомплекса и уменьшению ее устойчивости. Данное утверждение подтверждается тем, что при увеличении радиуса катиона металла (переходе от катионов 4 периода периодической системы к Ag^+ наблюдается значительное уменьшение величины константы образования металлокомплекса).

Процессы комплексообразования можно объяснить с точки зрения теории жестких и мягких кислот и оснований [95].

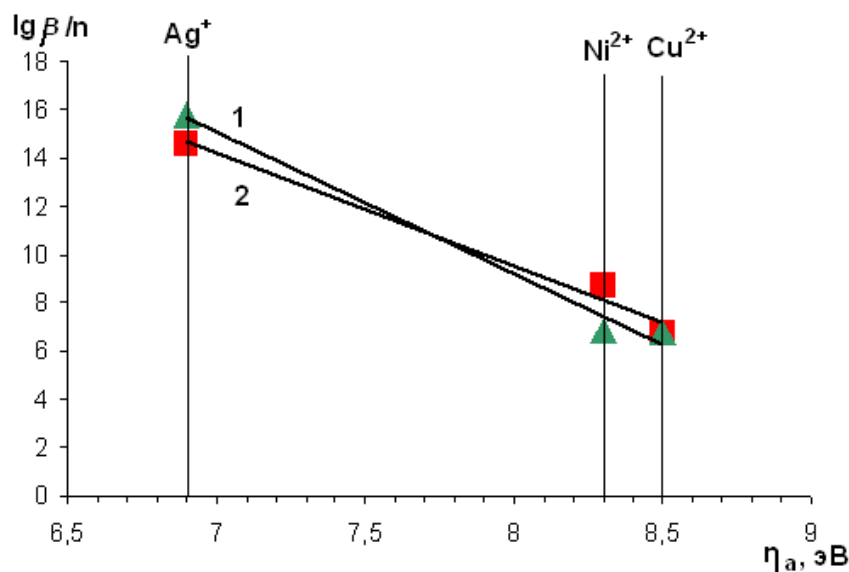


Рис. 71. Зависимость величины $\lg \beta / n$ от абсолютной жесткости иона комплексообразователя: 1- H_2L^3 , 2- HL^2 .

Как видно из рис. 71, существует тенденция уменьшения устойчивости координационных соединений азопиразолонов-5 при увеличении величины абсолютной жесткости катиона металла. Так как ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} относятся к промежуточным по жесткости, а катион Ag^+ - к мягким кислотам Льюиса, можно считать, что изучаемые лиганды относятся к мягким основаниям Льюиса.

1.6. Определение возможных областей использования гетарилазопроизводных пиразолона-5

В связи с тем, что арилазопроизводные пиразолона-5 и их металлокомплексы являются широко известными и активно применяющимися на практике красителями и пигментами [1, 2, 15, 16], было интересно сравнить колористические характеристики арил- и гетарилпроизводных. Для этого по стандартным методикам [97] были

проведены пробные выкраски полиамидного волокна (капрон) соединениями H_2L^{12} – HL^{17} и их металлокомплексами (рис. 72).

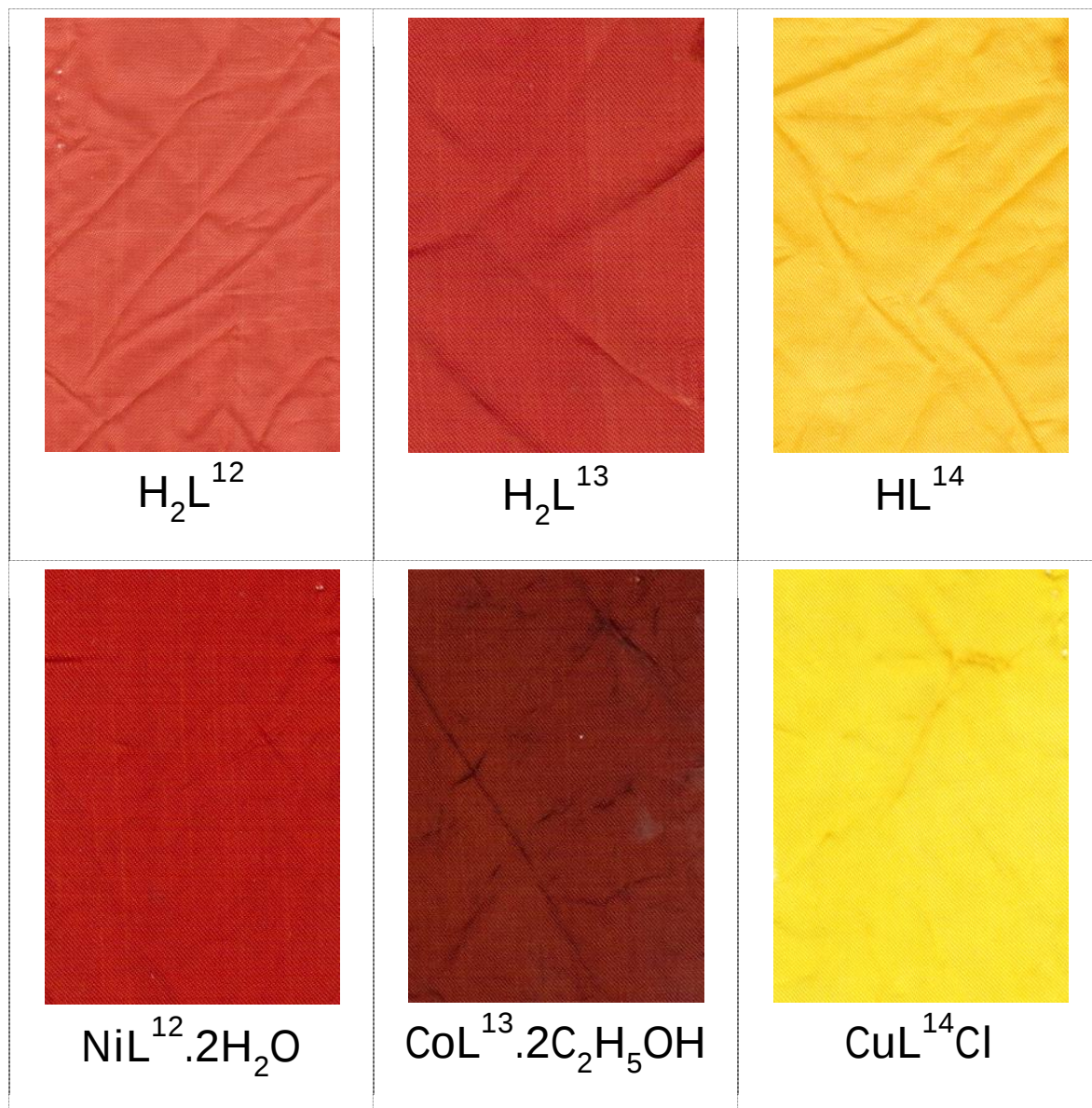


Рис. 72. Примеры выкраски полиамидной ткани H_2L^{12} – HL^{14} и их металлокомплексами

Колористические свойства соединений были охарактеризованы методом электронной спектроскопии (рис. 73). Показано, что исходный полиамидный материал не имеет значимых полос поглощения в видимой области. В электронном спектре поглощения окрашенного образца наблюдается широкая полоса поглощения 350 – 550 нм с максимумом при

430,5 нм Она примерно на 8 нм батохромно смещена относительно спектра этанольного раствора красителя. Комплексообразование батохромно смещает длинноволновую полосу поглощения примерно на 7 нм и уменьшает ее полуширину.

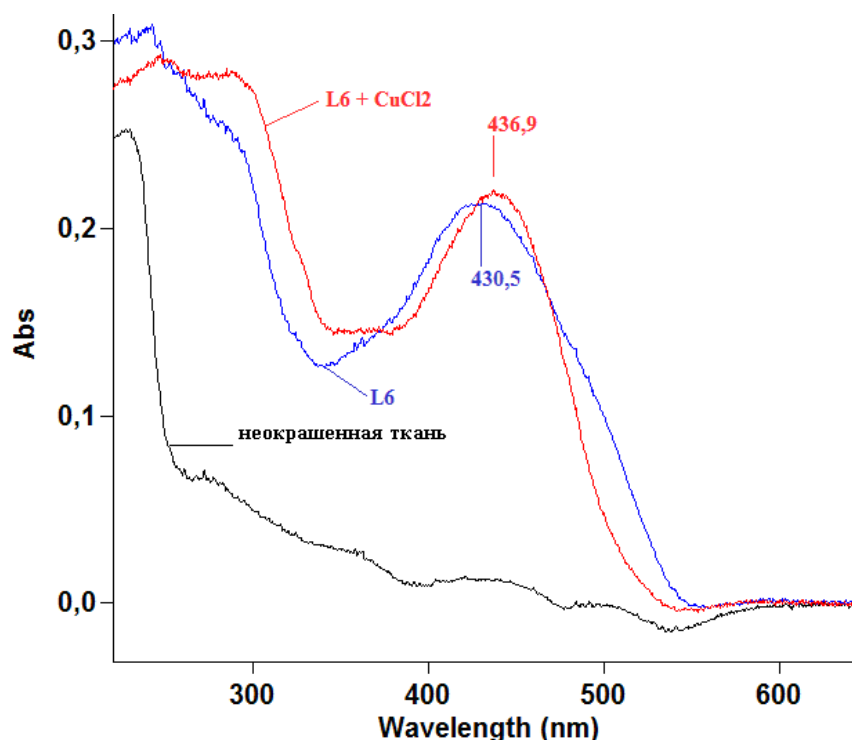


Рис. 73. Электронные спектры поглощения полиамидной ткани, а также ткани, окрашенной азосоединением HL¹⁴ и его медным комплексом.

Полученные окрашенные образцы исследовали на устойчивость к сухому и мокрому трению ГОСТ 9733.27-83, мокрой обработке ГОСТ 9733.4-83 (MS ISO 105CO5) [98-100]. Устойчивость окраски образцов оценивалась по 5-ти бальной шкале серых эталонов на спектрофотометре Datacolor mod.3880 с помощью пакета программ для решения задач текстильной колористики «Павлин». Результаты испытаний выкрасок представлены в табл. 20.

Таблица 20.

Устойчивость окрашенных образцов к механическим воздействиям.

Азосоединение	Me ⁿ⁺	ЭСП $\lambda_{\max}$, нм ¹	ЭСП $\lambda_{\max}$, нм ²	$\Delta\lambda_{\max}$	Устойчивость окрашенных материалов к физико-химическим воздействиям ³			
					Сухое трение	Мокрое трение	Стирка	Пот
H₂L¹²	-	413,0	433,9	20,9	5/5	5/4	5/5/5	5/5/5
	Ag ⁺	411,9	433,0	21,1	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Co ²⁺	468,0	442,5	-25,5	5/5	5/5	5/5/5	5/4/4
	Cu ²⁺	470,0	485,6	15,6	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Fe ³⁺	409,9	457,5	47,6	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Ni ²⁺	470,0	452,0	-18,0	5/5	5/4	5/5/5	5/4/4
H₂L¹³	-	427,0	435,5	8,5	5/5	4/4	5/4/5	5/4/4
	Ag ⁺	488,0	437,9	-50,1	5/5	5/4	5/4/4	5/3/4
	Co ²⁺	468,1	439,6	-28,5	5/5	5/4	5/5/5	5/5/5
	Cu ²⁺	471,0	458,2	-12,8	5/5	5/5	5/4/5	5/5/5
	Fe ³⁺	446,0	459,9	13,9	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Ni ²⁺	470,0	467,2	-2,8	5/5	5/5	5/5/5	5/3/4
HL¹⁶	-	404,0	423,5	19,5	5/5	5/4	5/5/4	5/5/5
	Ag ⁺	381,0	390,9	9,9	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Cu ²⁺	425,9	437,5	11,6	5/5	5/4	5/5/5	5/5/5
HL¹⁷	-	394,0	420,6	26,6	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Ag ⁺	396,0	383,9	-12,1	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Cu ²⁺	378,0	386,0	8,0	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Zn ²⁺	380,0	396,0	16,0	5/5	5/4-5	5/4/4	5/4/4
HL¹⁵	-	421,0	419,0	-2,0	5/5	5/4-5	5/5/4	5/4/5
	Cu ²⁺	435,9	440,1	4,2	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Zn ²⁺	426,9	420,4	-6,5	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
HL¹⁴	-	423,0	430,5	7,5	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Ag ⁺	426,0	424,5	1,5	5/5	5/4	5/5/5	5/5/4
	Cu ²⁺	430,9	436,9	6,4	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Fe ³⁺	395,9	423,5	27,6	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5
	Ni ²⁺	421,0	430,5	9,5	5/5	5/5	5/5/5	5/5/5

¹ Спектры азосоединений их металлокомплексов записаны в этаноле.² Спектры азосоединений их маталлокомплексов после закрепления на полиамидной ткани³ Оценка проводилась по 5-балльной шкале серых эталонов

В связи с тем, что проведенные исследования показали хорошие цветовые характеристики и высокую устойчивость окраски к внешним

воздействиям, некоторые образцы были переданы для дальнейших исследований на предприятиях текстильной промышленности (см. приложения).

Известно, что пиразолоновый и бензотиазольный фрагменты обладают широким спектром биологической активности, поэтому их также следует ожидать от выделенных в настоящей работе гетарилазопиразолонов-5. Координация катионами металлов может как усилить, так и ослабить биологическое воздействие. На примере HL¹⁴ и HL¹⁵ показано (табл. 21), что синтезированные соединения обладают фунгицидной активностью, которая усиливается при координации катионами меди(II).

Таблица 21.

Фунгицидная активность диметилформамидных растворов HL¹⁴ и HL¹⁵ и их металлокомплексов с Cu(II).

Вариант	<i>Chaetomium globosum</i>	<i>Ulocladium atrum</i>	<i>Aspergillus flavus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
HL ¹⁴ 1%	3	5	3	5	5
HL ¹⁴ 0,1%	4	5	4	5	5
CuL ¹⁴ Cl 1%	1	0	0	1	1
CuL ¹⁴ Cl 0,1%	4	1	2	4	5
HL ¹⁵ 1%	4	5	2	5	5
HL ¹⁵ 0,1%	4	5	4	4	5
Cu(HL ¹⁵) ₂ Cl ₂ 1%	2	0	0	4	3
Cu(HL ¹⁵) ₂ Cl ₂ 0,1%	3	3	4	5	3

0 – полное подавление роста с образованием зоны подавления вокруг образца.

1 – полное подавление роста без образования зоны подавления вокруг образца.

2 – ограниченный рост без спороношения.

3 – ограниченный рост со спороношением.

4 – слабое подавление роста, отличается от контроля более низкой плотностью мицелия.

5 – подавление роста грибов отсутствует. От контроля не отличается.

1.7. Заключение и выводы по разделу 1.

1. Таким образом, в процессе работы впервые выделено и идентифицировано совокупностью физико-химических методов исследования 18 арил- и гетарилпроизводных азопиразолона-5 и 42 комплексных соединений на их основе. Десять соединений выделены в виде монокристаллов, определенные кристаллографические параметры дополнили немногочисленные банки данных по кристаллическим структурам азопиразолонов и их металлокомплексов.

2. Совокупностью структурных (РСА), спектральных (ИКС, ЭСП, ^1H ЯМР) и теоретических (DFT B3LYP) методов исследования установлено, что замена арильной азокомпоненты на второй пиразолоновый или пиразольный фрагмент не приводит к изменению таутомерной формы: в кристаллическом состоянии и в растворах гетероциклические производные азопиразолона-5 существуют в виде плоского гидразо-таутомера, который сохраняется при координации катионами металлов. Значительное смещение полос поглощения карбонильных групп в ИК спектрах и сохранение положения длинноволновой полосы поглощения в электронных спектрах поглощения связано не с переходом органических молекул в форму азо-аниона, а значительной степенью ковалентности связи металл – лиганд, которая лежит в пределах 40 – 90%.

3. Основным местом координации как арил-, так и гетарилазопроизводных пиразолона-5 является гидразопиразолоновый фрагмент, координация осуществляется с участием атома кислорода карбонильной группы и одного атома азота ионизированной гидразо-группы (бидентатно хелатная координация). В случае, если в составе молекулы присутствует дополнительный атом кислорода в α -положении к гидразопиразолоновому фрагменту, основной центр координации представляет собой тридентатно хелатный металлоцикл.

4. Введение в состав органических молекул дополнительных электронодонорных фрагментов (пиридиновый и бензотиазольный заместители в пиразолоновом кольце) приводят к реализации дополнительной хелатной координации с участием пиразолонового атома азота и атома азота заместителя, что вызывает образование полимерных или многоядерных металлокомплексов.

5. Координационные полиэдры металлов при образовании металлокомплексов с арилазопиразолонами $HL^1 - HL^{13}$ – это слегка вытянутые октаэдры типа 4+2 (четыре короткие и две удлиненные связи). Экваториальные практически выровненные связи образованы основным координационным узлом органической молекулы и неорганическими анионами, а в образовании аксиальных связей участвуют молекулы растворителя (вода, ацетон) или дополнительный N,N-хелатирующий фрагмент соседних молекул. В случае пиразолилазопиразолона HL^{14} координационные полиэдры металлов – правильный или тетраэдрически искаженный квадрат. Введение бензотиазольного заместителя в пиразолоновое кольцо ($HL^{15} - HL^{17}$) и использование в качестве лиганда производного рубазиновой кислоты HL^{18} приводит к нарушению плоскостного строения органических соединений и формированию сильно искаженных тетраэдрических металлокомплексов.

6. Комплексообразование в водно-этанольных растворах приводит к образованию соединений состава ML и ML_2 , устойчивость которых в пересчете на одну молекулу лиганда лежит в пределах $lg\beta/n = 3,78 - 8,69$, то есть металлокомплексы имеют среднюю устойчивость. Отмечено уменьшение устойчивости соединений при увеличении абсолютной жесткости комплексообразователя.

7. Показана способность органических молекул и их металлокомплексов стойко окрашивать полиамидное волокно в желто-красные цвета, а также проявлять фунгицидные свойства.

2. Новые азо- и нитрозопроизводные метилфлороглуцина и координационные соединения на их основе: синтез, строение, свойства

Развитие химии азокрасителей в настоящее время обусловлено не только систематизацией и переосмыслением накопленных знаний с целью повышения эффективности их действия и придания красителям дополнительных полезных свойств. Большую роль в свете все более ужесточающихся экологических требований приобретают поиск новых полифункциональных красителей и пигментов, имеющих низкую токсичность, умеренную цену и высокую эффективность. Большое значение приобретает также решение проблем, связанных с реализацией безопасных для окружающей среды синтетических подходов, уменьшение токсичности целевых и побочных продуктов реакций, а также переработка техногенных отходов с целью перевода их в товары мирного потребления [101].

Одной из важных народно-хозяйственных проблем, поднимаемой в последние десятилетия в Российской Федерации, является проблема утилизации 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) как морально устаревшего взрывчатого вещества.

Наиболее интересным, на наш взгляд, подходом к утилизации ТНТ является перевод его не только в безопасное с точки зрения способности к детонации и токсичности соединение, но в полупродукт, обладающий определенным реакционным потенциалом для получения на его основе новых веществ, обладающих полезными свойствами. С этой точки зрения привлекает внимание тригидроксианалог ТНТ – метилфлороглуцин (МФГ), имеющий два реакционных центра – атомы водорода полифенольного кольца в положениях 3 и 5. МФГ представляет собой потенциальный полупродукт в синтезе флавононов, ксантонов, грандиолов, пенополиуританов, эпоксидных

смол, а также азокрасителей, способных к хелатированию катионов металлов [102].

2.1. Химические аспекты утилизации тринитротолуола, строение и свойства продуктов его превращения (литературный обзор).

Значительная сложность получения МФГ синтетическими методами и, как результат, высокая стоимость, до последнего времени делали его невостребованным в практике органического синтеза.

2.1.1. Перевод ТНТ в МФГ.

Долгое время существовало несколько основных подходов к синтезу МФГ из ТНТ [103-108] (рис. 74).

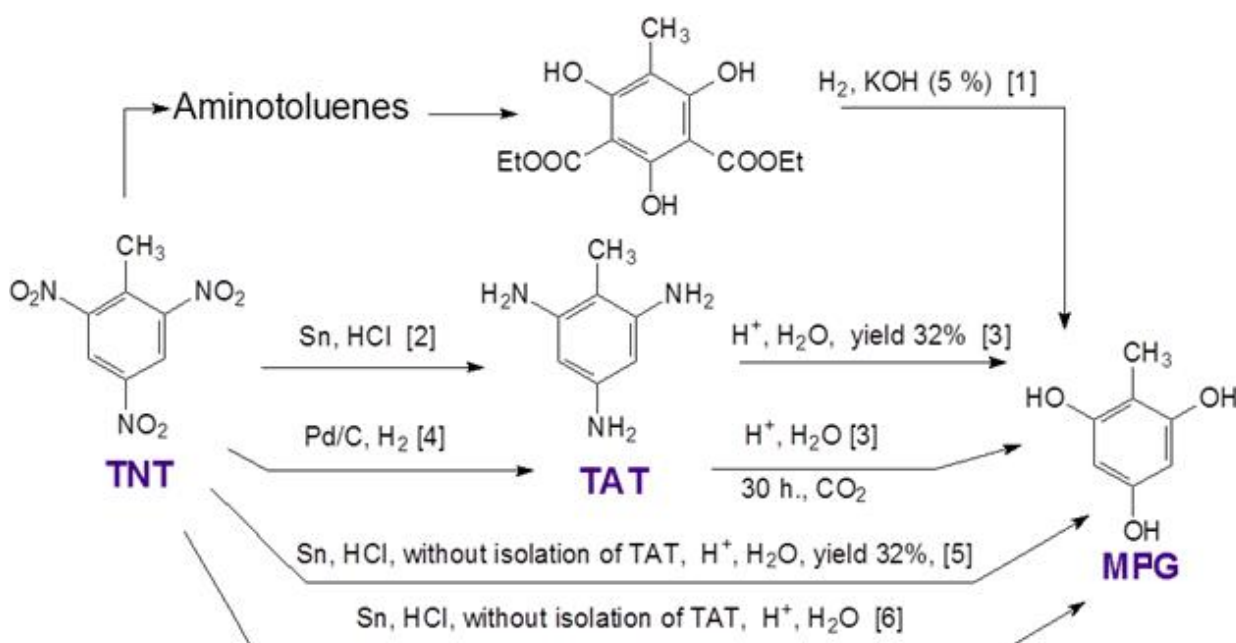


Рис. 74. Основные пути синтеза МФГ из ТНТ

Во всех из них ключевой стадией являлся процесс восстановления ТНТ до триаминопроизводного (ТАТ). Процесс гидразин-гидратом в среде кипящего метанола в присутствии FeCl_3 ; оловом, хлоридом олова(II) или железом в соляной и уксусной кислотах [109, 110]. Однако, низкая гидролитическая устойчивость аминогрупп в кислых средах не позволяют таким образом получать ТАТ высокой степени чистоты.

Каталитическое гидрирование ТНТ до ТАТ [111] показали ряд преимуществ, однако выход конечного продукта не превышал 60%.

Описан способ гидролиза ТАТ до МФГ [112] путем кипячения водного раствора тригидрохлорида ТАТ в течение 30 часов с последующим упариванием более 85% воды, дальнейшей экстракцией концентрата амиловым спиртом с последующей отгонкой растворителя с водяным паром и экстракцией остатка эфиром. МФГ-сырец очищают переводом в соль Pb(II) , которую затем разлагают с помощью H_2S . Такой способ выделения и очистки МФГ не только технически сложен, но и сомнителен с экологической точки зрения.

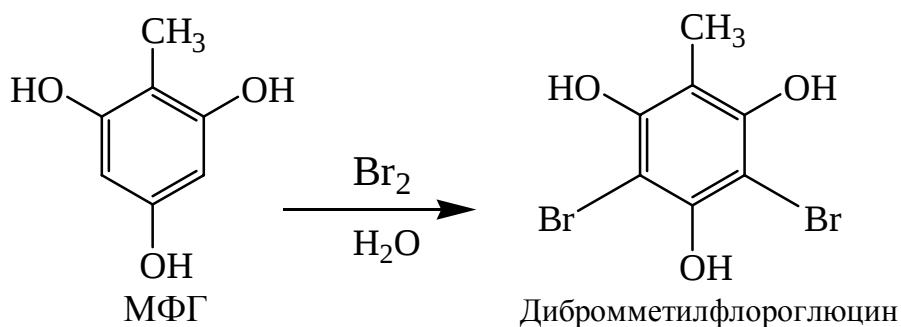
Таким образом, долгое время малые выходы и многоступенчатые и экономически затратные процессы перевода ТНТ в МФГ приводили к значительной дороговизне последнего и, как результат, к его малой доступности в качестве исходного сырья для синтеза товаров народного потребления.

В последние годы в ИОХ РАН под руководством проф. Шевелева С.А. был разработан технологически удобный и экономически выгодный способ получения МФГ из ТНТ [113], который позволил значительно снизить себестоимость продукта и увеличить чистоту и доступность конечного продукта. Тем самым, появляется экономический интерес для изучения химических свойств метилфлороглуцина и его использования как полупродукта и синтеза на его основе соединений с практическими народно-хозяйственными свойствами.

2.1.2. Дальнейшие возможности химического превращения МФГ.

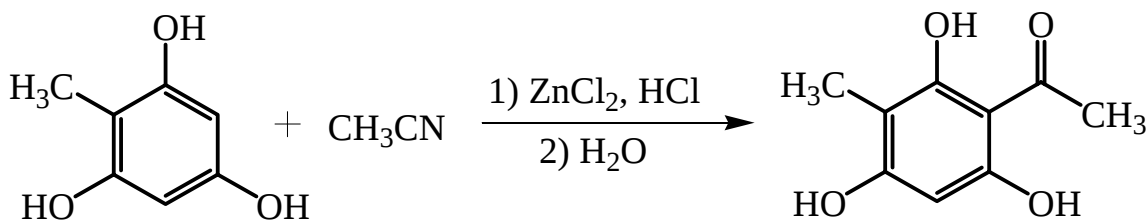
Появление доступного источника МФГ и значительное снижение экономических затрат его синтеза привело к началу систематического исследования свойств соединения с целью дальнейшего поиска путей возможного использования продуктов его переработки на базе кафедры органической химии Московского государственного университета дизайна и технологии и кафедры общей химии Российского университета дружбы народов [102, 114-116]. Основное внимание исследователей уделено реакциям электрофильного замещения [117] и процессам циклизации.

Первая реакция бромирования МФГ была описана более ста лет назад [118, 119]:

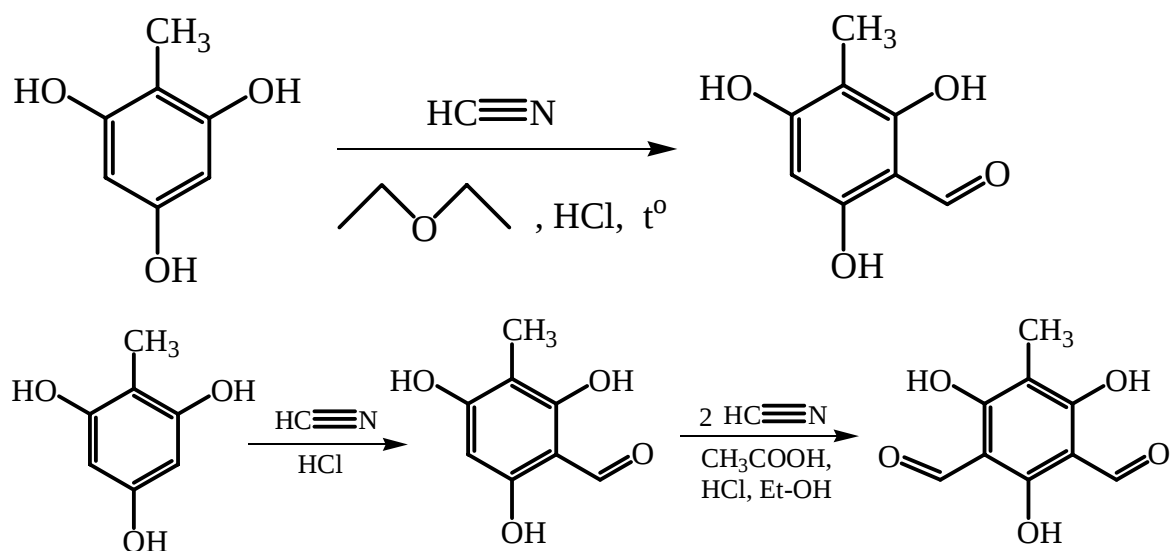


Реакция проводилась капельным добавлением водного раствора МФГ к Br_2 или в среде уксусной кислоты при комнатной температуре.

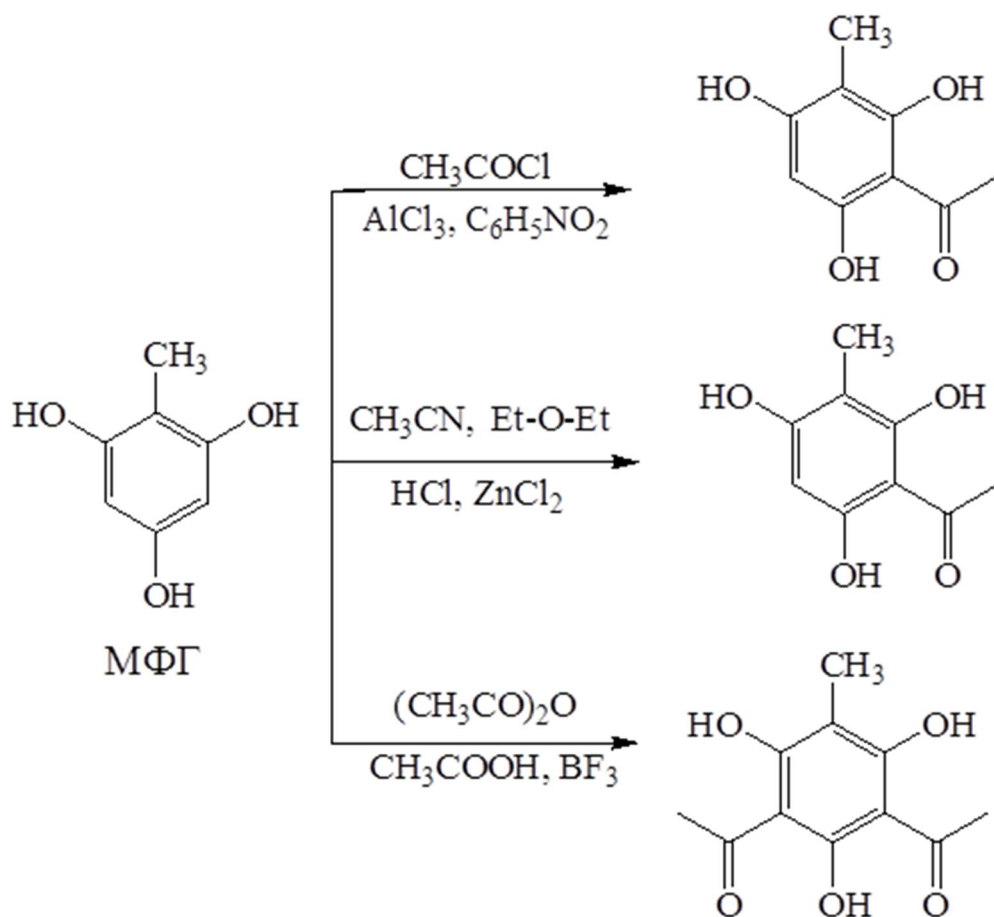
Ацилирование МФГ проводится с использованием стандартных ацилирующих агентов [120]:



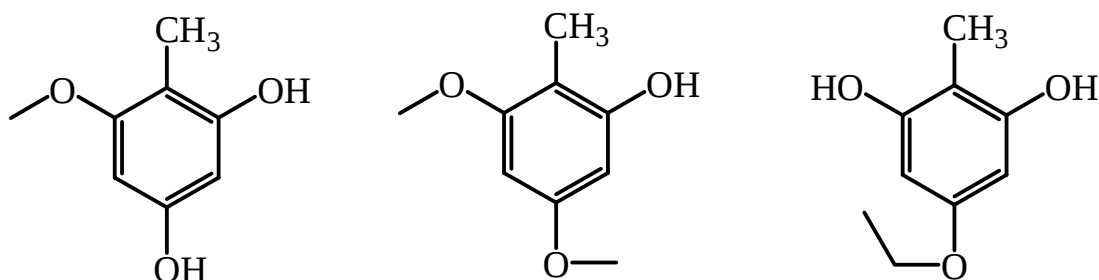
Методом варьирования состава реакционной среды, температуры и типа ацилирующих агентов возможно получать продукты моно- и дизацелирования [106, 121]:



Другие методики получения моно- и бисацелированного МФГ приведены в работах [122-124]:



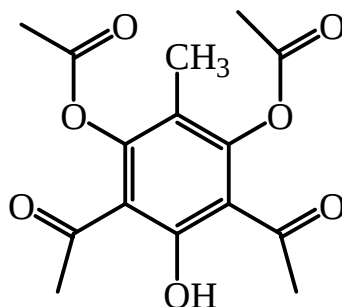
Известны реакции алкилирования и ацилирования по гидроксильным группам МФГ в присутствии соляной кислоты, приводящие к получению простых и сложных эфиров [125, 126]:



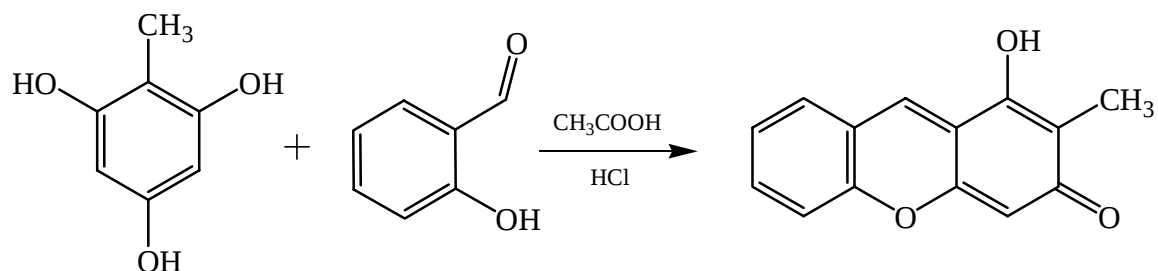
Алкилировать все три гидроксильные группы в изученных авторами условиях не удалось.

Для ацилирования МФГ по гидроксильным группам [119, 125, 127] используют ацетат натрия, этиловый эфир хлоркарбоновой кислоты, уксусный ангидрид или бензоилхлорид в щелочной среде в присутствии растворов NaOH или NaHCO₃.

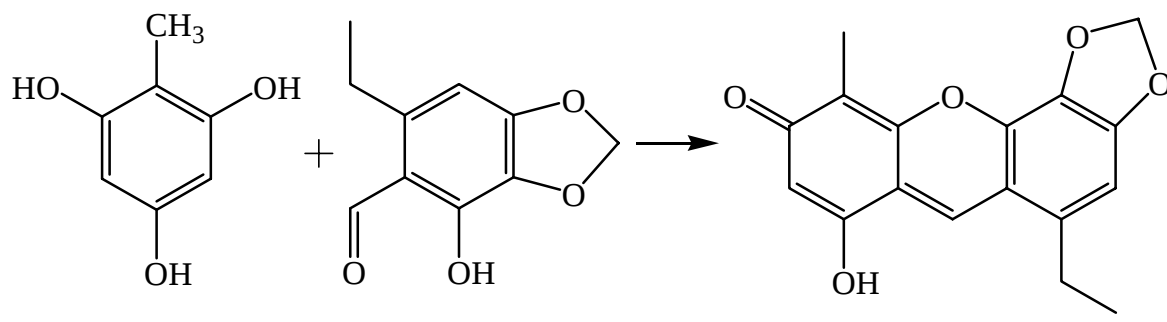
В 1958 году Робертсон [128] описал реакцию одновременного ацилирования гидроксильных групп и бензольного кольца МФГ уксусным ангидридом в присутствии BF₃:



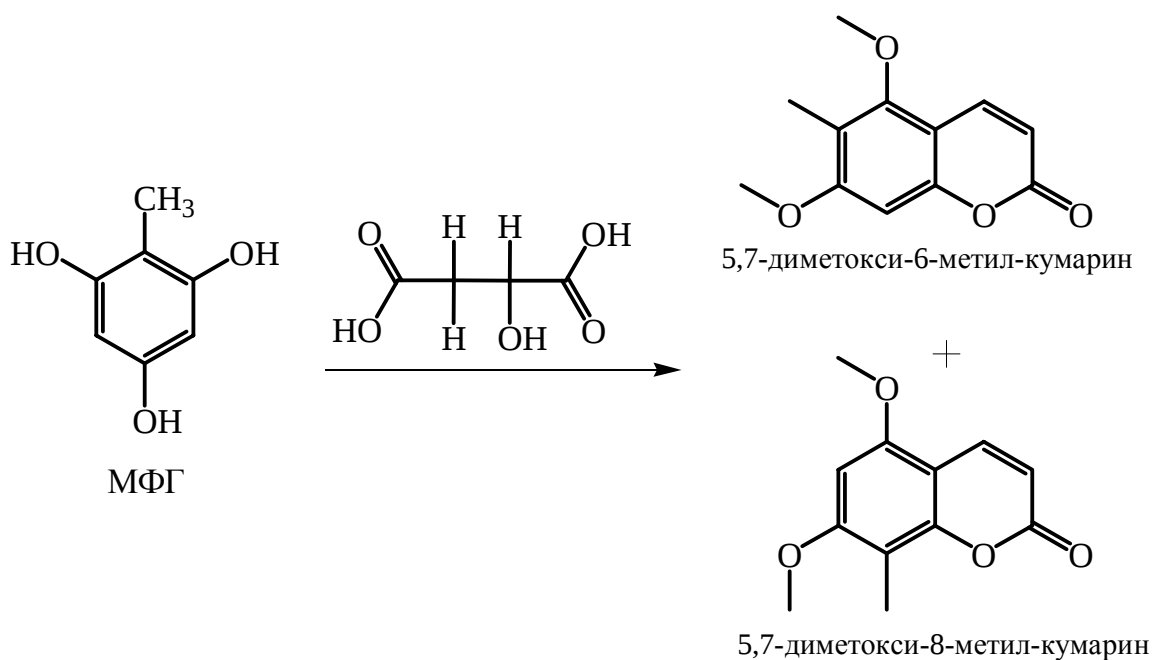
Ксантоны, флавононы и кумарины получают по реакции конденсации МФГ с янтарной кислотой, производными фенолальдегида и сложными эфирами. Так, впервые конденсация МФГ с салициловым альдегидом была осуществлена в 1900 году [129].

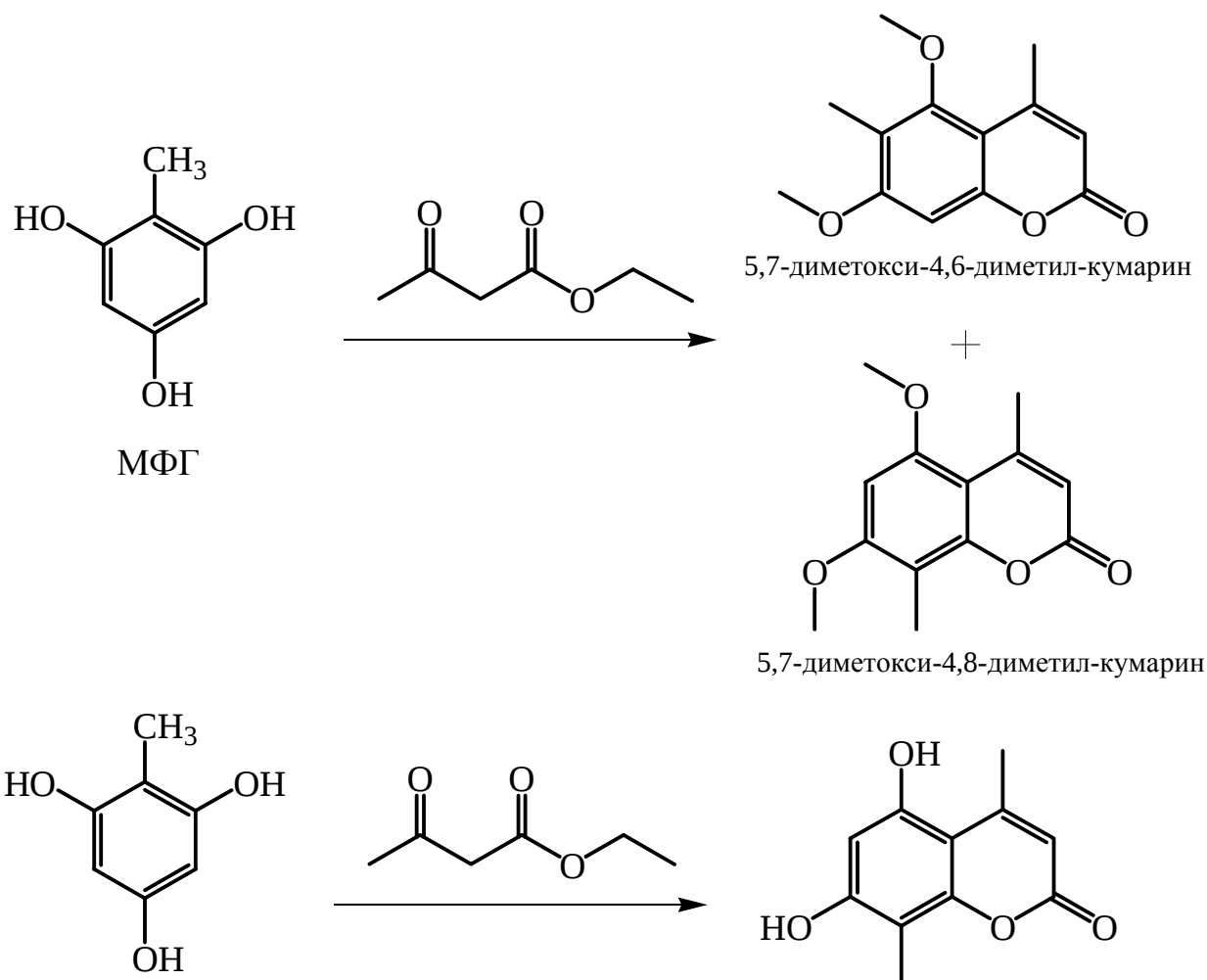


Ксантоны более сложной структуры также получают по реакции конденсации с ароматическими альдегидами [130]:

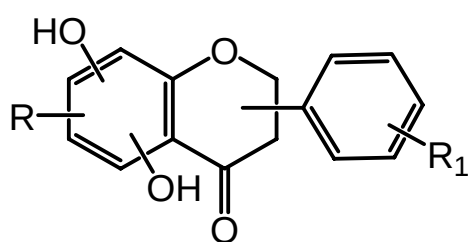


а кумарины и их эфиры – по реакции конденсации метилфлороглюцина с двухосновными карбоновыми кислотами или эфирами на основе кетокислот [131, 132]:



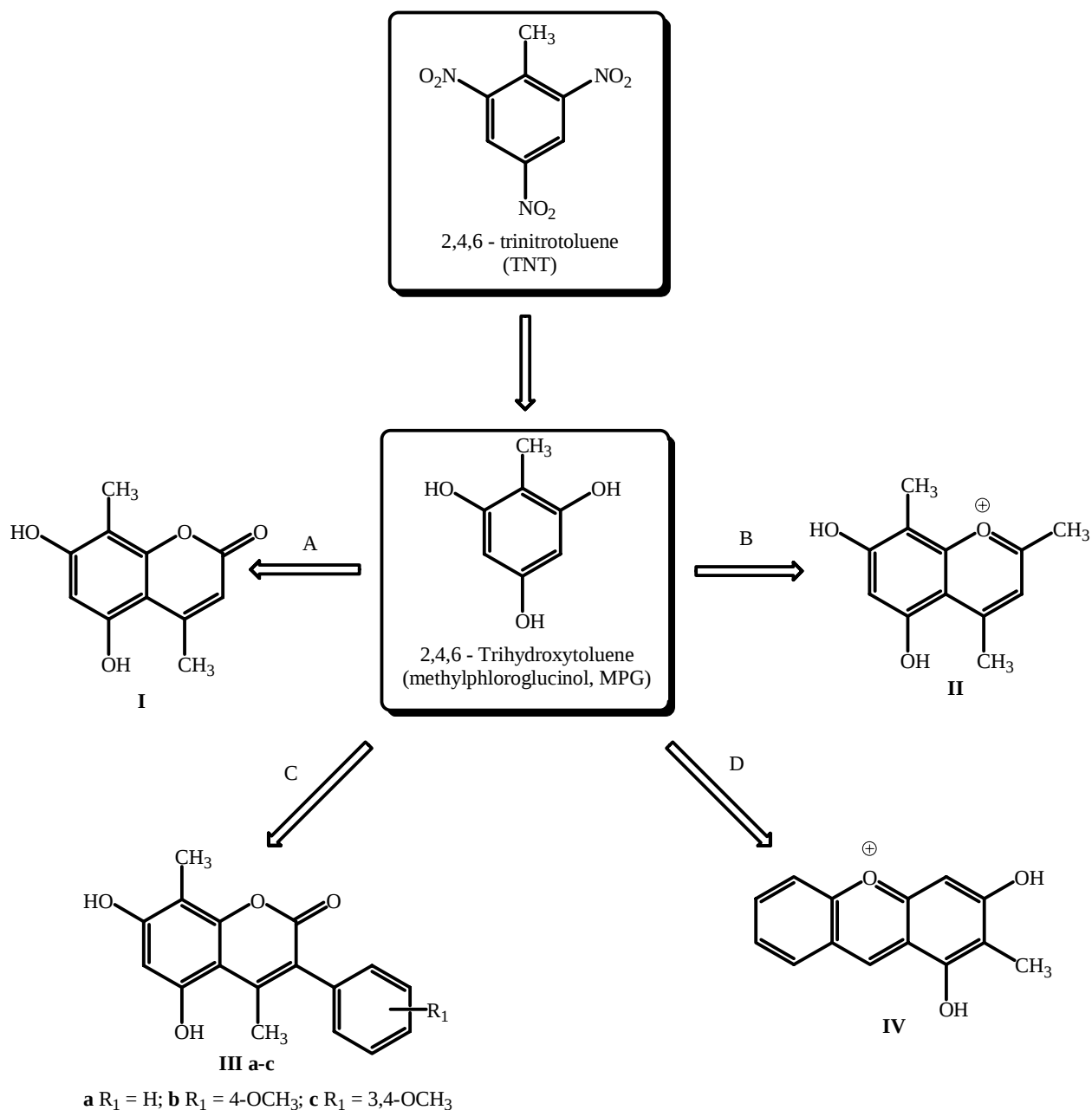


Продуктами конденсации МФГ являются хроманоны [133-135] общей формулы:



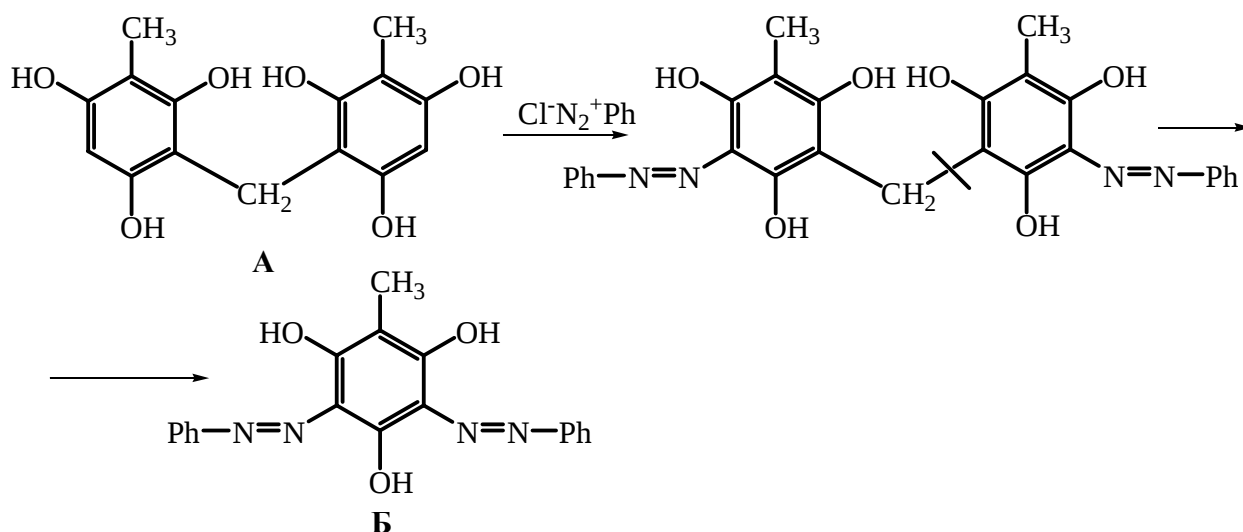
Где $R=CH_3$, $R_1=OH$, $O-CH_3$.

Различные методы конденсации МФГ как продукта химического превращения ТНТ и структуры получаемых соединений обобщены в работе [101]:



A: CH_3COCH_2COOEt , $AcOH$, HCl ; **B:** $CH_3COCH_2COCH_3$, $AcOH$, HCl ; **C:** $CH_3COC(CN)Ph-R_1$, CF_3COOH ; **D:** Salicylic aldehyde, $AcOH$, H_2SO_4

Несмотря на кажущуюся очевидность, до начала настоящего исследования реакциям азосочетания МФГ посвящено ограниченное число работ. Так, еще в начале XX века Боем [136] сообщал об азосочетании фенилдиазонийхлорида и продукта конденсации МФГ с формальдегидом:



В диссертационных работах Ушкарова [102] и Алафинова [114] приводятся предварительные результаты по возможности использовать продукты азосочетания МФГ в качестве перспективных красителей для различных материалов. Установлено [137, 138], что красители на основе МФГ обладают высокой устойчивостью к физическим и химическим воздействиям. Показано, что некоторые синтезированные авторами соединения обладают фунгицидной активностью и могут обеспечивать защиту текстильных материалов от биоповреждений. Исследования, однако, носят чисто синтетический характер и не затрагивают вопросов пространственного и электронного строения молекул, а также исследования их способности к образованию металлокомплексов.

2.1.3. Пространственное и электронное строение МФГ и модельных полифенолов.

В связи с серьезными проблемами, связанными с возможностью выделения монокристаллов как МФГ, так и других полифенолов, число работ, посвященных определению их кристаллической структуры весьма

ограничено, большинство из них связано с рентгеноструктурными исследованиями сокристаллизатов с растворителями. Так, в Кембриджской базе структурных данных (КБСД) [139] содержится описание около 40 сокристаллизатов пирокатехина с кислород-содержащими растворителями (рис. 75).

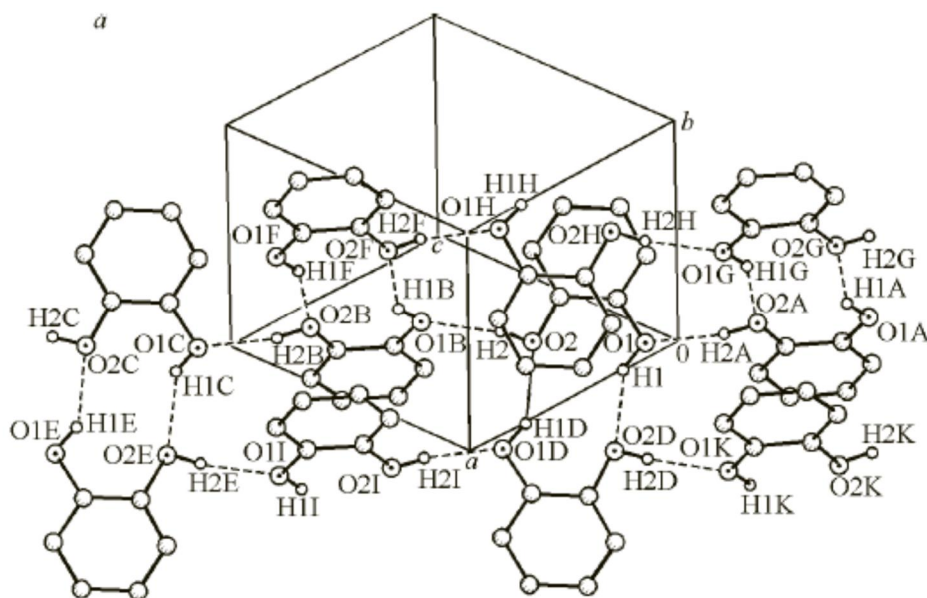


Рис. 75. Фрагмент кристаллической структуры пирокатехина в сокристаллизате с диметиосульфоксидом [140].

Сокристаллизат флороглюцина (тригидроксибензола, ТНВ) и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты (ТМА) состава 1 : 2 [141] представляет собой 3D структуру самоорганизованных молекул, объединенных водородными связями (рис. 76), причем независимые слои не параллельны и слегка сдвинуты.

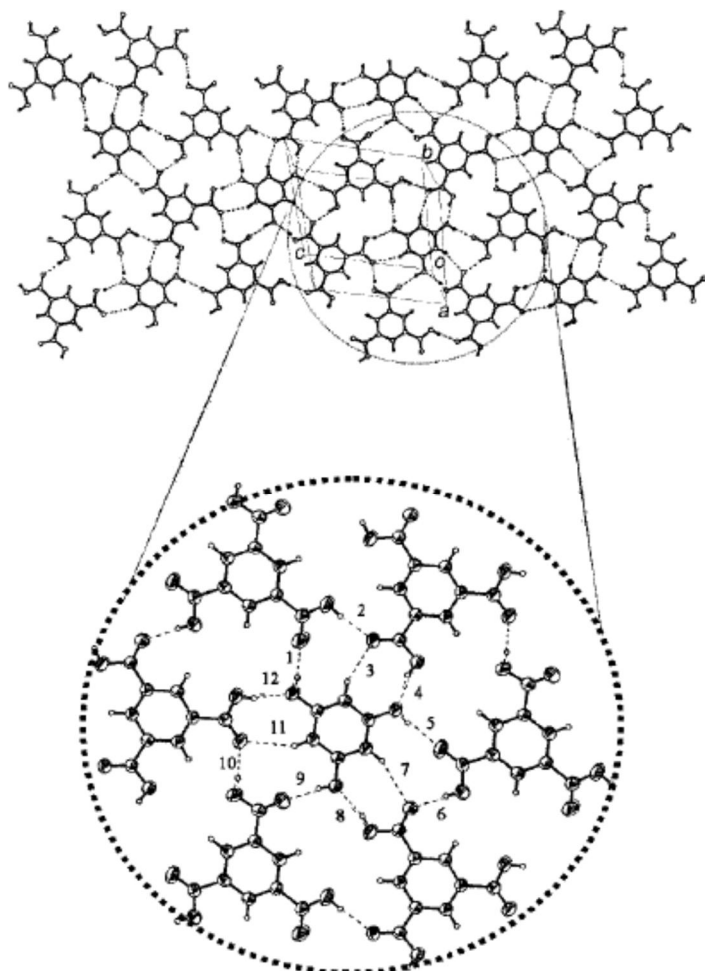


Рис. 76. Фрагмент кристаллической структуры сокристаллизата 2ТМА
1ТНВ [141].

Кристаллизация 5-ферроценилпиримидина (FcPM) с флороглюцином также приводит к образованию трехмерной структуры, которую можно представить формулой $[\text{FcPM}(\text{флороглюцин}) 2\text{H}_2\text{O}]_n$ [142], объединенной водородными связями (рис. 77). Две из трех гидроксильных групп флороглюцина участвуют в образовании межплоскостных водородных связей.

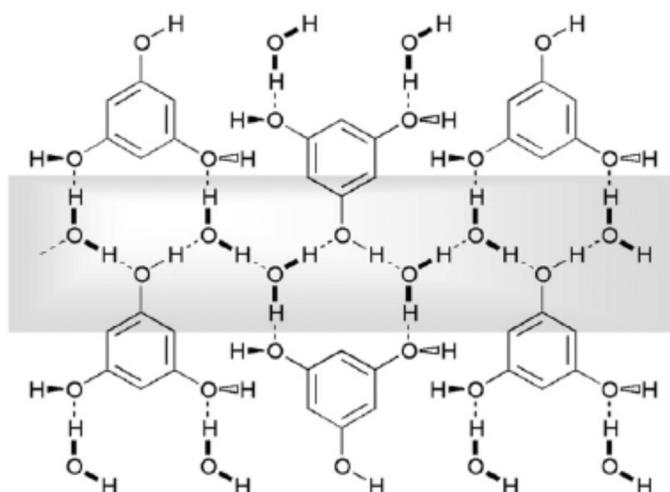
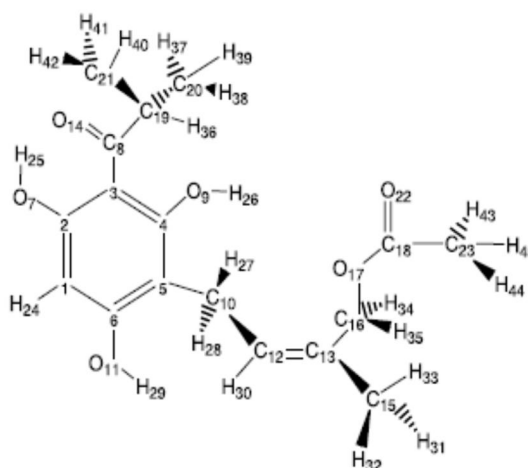


Рис. 77. Образование водородных связей в сокристаллизате [FсPM (флороглуцин) $2\text{H}_2\text{O}$]_n [142].

Похожая система формирования водородных связей флороглуцина в кристаллогидрате приводится в работе [143].

Полуэмпирические расчеты AM1 и PM3 межмолекулярных водородных связей [144] проведено для молекулы:

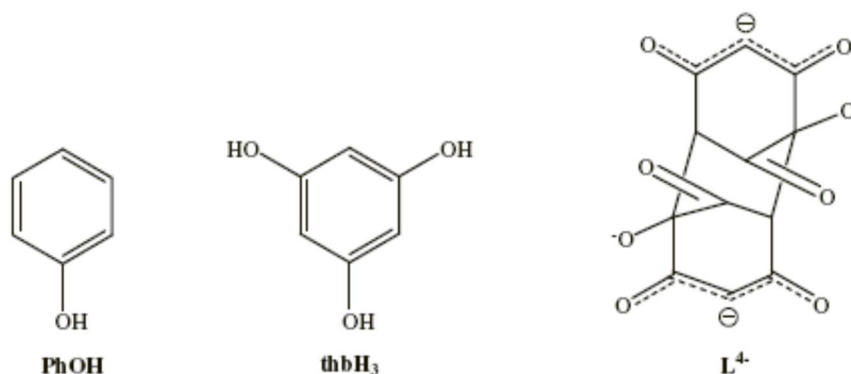


Расчеты показали преимущественное образование Н-связи с участием донорных атомов заместителей, однако однозначно оценить геометрию молекулы данным методом не представилось возможным.

2.1.4. Комплексные соединения полифенолов с металлами.

Фенольная группа имеет слабые электронодонорные свойства, которые могут быть усилены за счет хелатообразования [145]. В работе [146] изучены комплексообразующие свойства фенолов в различных интервалах pH, показано, что депротонирование приводит к полному прохождению реакции взаимодействия гидроксильной группы с катионами металлов [147-151].

Процесс комплексообразования полифенолов изучен явно недостаточно в связи с малой устойчивостью органических лигандов. Рентгеноструктурные исследования представлены в работах [152, 153], которые посвящены изучению карбоксилатных кластеров $[\text{Fe}_8(\text{OH})_4(\text{Oph})_8(\text{CH}_3\text{COO})_{12}]$ и $[\text{Mn}_6(\text{CH}_3\text{COO})_8(\text{L})(\text{CH}_3\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, в органический полидентатный лиганд L образуется в процессе комплексообразования при окислении флороглюцина:



Введение дополнительных электронодонорных фрагментов в ароматические гидроксил-содержащие системы облегчает комплексообразование за счет хлатирования, но приводит к конкурентной координации [154-158] (рис. 78).

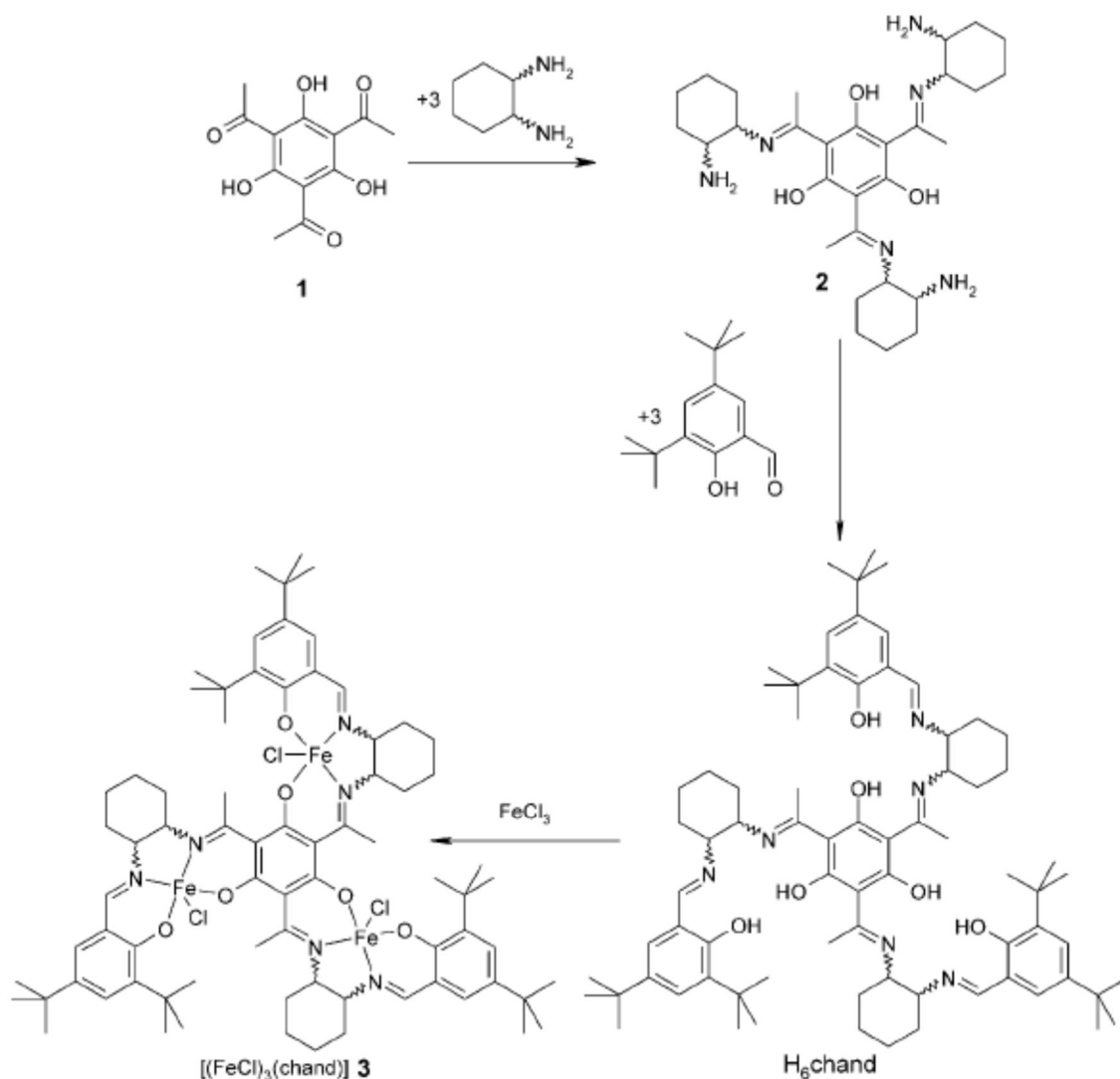


Рис. 78. Схема синтеза и строения координационных соединений [154].

Биядерная хелатная координация органических анионов доказана методами магнетохимии и рентгеноструктурного анализа. Длины связей N-N в металлокомплексах равны 1.287 – 1.295 Å [158], что указывает преимущественное существование азо-таутомерной формы лиганда.

Комплексные соединения азосоединений на основе флороглюцина и метилфлороглюцина в литературе не известны.

Таким образом, на основании анализа литературных данных было определено направление исследований настоящей работы, связанное с дальнейшим изучением синтетических особенностей продукта превращения

тринитротолуола – метилфлороглуцина, с особым акцентом на реакции азосочетания, позволяющей получить эффективные полифункциональные азокрасители. Наряду с синтетическими аспектами, большое внимание было посвящено изучению пространственной и электронной структуры соединений и их способности к взаимодействию с катионами металлов (комплексообразованию) с привлечением метода квантово-химического моделирования.

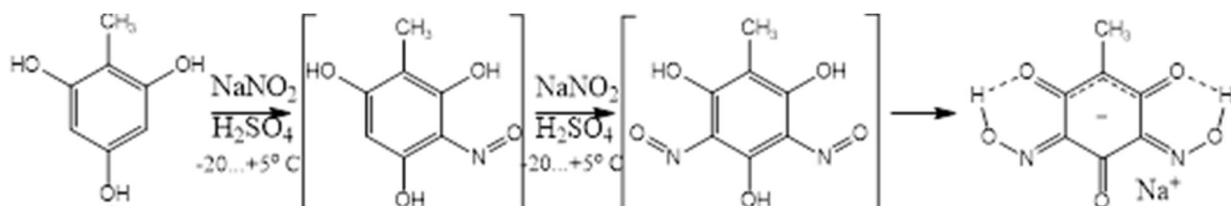
2.2. Синтез, строение, спектральные характеристики и координирующие свойства продукта нитрозирования метилфлороглуцина.

Нам не удалось обнаружить литературных источников, описывающих реакции нитрозирования МФГ или его производных. На наш взгляд, подобные продукты нитрозирования имеют определенный теоретический и практический интерес. Это связано с тем, что, нитрозогруппа может подвергаться дальнейшим химическим трансформациям, например, реакциям окисления или восстановления, обладать определенным спектром биологической активности и служить электронодонорным центром, находящимся в α -положении к гидроксильной группе, то есть обеспечивать возможность хелатообразования при взаимодействии с катионами металлов.

2.2.1. Синтетические аспекты.

Взаимодействие с нитрозирующим агентом (NaNO_2) в среде серной кислоты в интервале температур $-20 \div +5$ °C (МФГ : NaNO_2 1:0,5÷2,5) во всех случаях приводило к выделению одного продукта (**61**), соответствующему

одновременному нитрозированию сразу двух активных положений бензольного кольца:



$\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ (**61**)

Состав соединения **61** подтвержден элементным анализом. В его масс-спектре обнаружен наиболее интенсивный пик m/z 198, что соответствует молекулярному иону $[\text{M}^+]$.

2.2.2. Кристаллическая и молекулярная структура $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$.

Согласно результатам расшифровки кристаллической структуры, соединение **61** представляет собой кристаллогидрат натриевой соли дигидроксииминотаутомера (рис. 79).

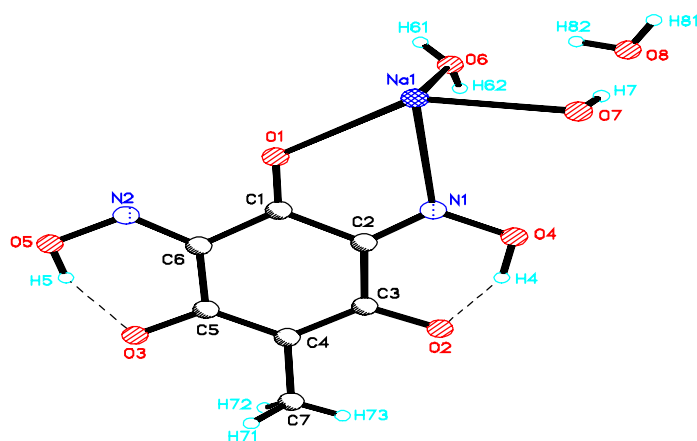


Рис.79. Молекулярная структура $\text{NaH}_2\text{L}^{19} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Длины СО связей были найдены равными 1,220(2)Å; 1,271(2)Å и 1,265(2)Å, что соответствует полуторным СО – связям, которые в большей степени соответствуют двойным, чем одинарным связям [159]. Атомы кислорода соседних гидроксильных групп участвуют в образовании внутримолекулярных водородных связей с оксимной группой в α-положении (рис. 80).

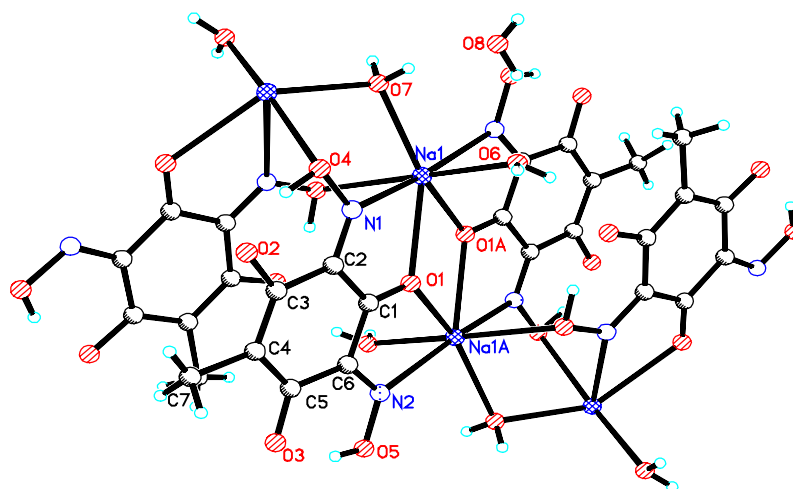


Рис. 80. Фрагмент кристаллической решетки $\text{NaH}_2\text{L}^{19} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$.

Полученные результаты расшифровки кристаллической структуры соответствуют литературным данным, согласно которым α-нитрозофенолам характерно таутомерное превращение, приводящее к образованию α-оксогидроксиламино-соединений [160, 161], а кристаллографические параметры совпадают с таковыми для известных подобных структур [162-165].

Методом квантово-химического моделирования была проведена оценка стабильности возможных нитрозо- и гидроксимино-таутомеров и их совокупности (рис. 81). Как видно, устойчивость таутомеров определяется числом внутримолекулярных водородных связей. Рассчитанные

энергетические характеристики наиболее устойчивого конформера дигидроксиимино-таутомера: $E_{\text{TOTAL}} = -755,974102$ а.е.; $E_{\text{ZPE}} = 0,136728$ а.е.; $E_{\text{OK}} = -755,837474$ а.е. Выигрыш энергии при переходе от динитрозо- к дигидроксиимино-таутомеру равен 17,85 кДж/моль при 0 К.

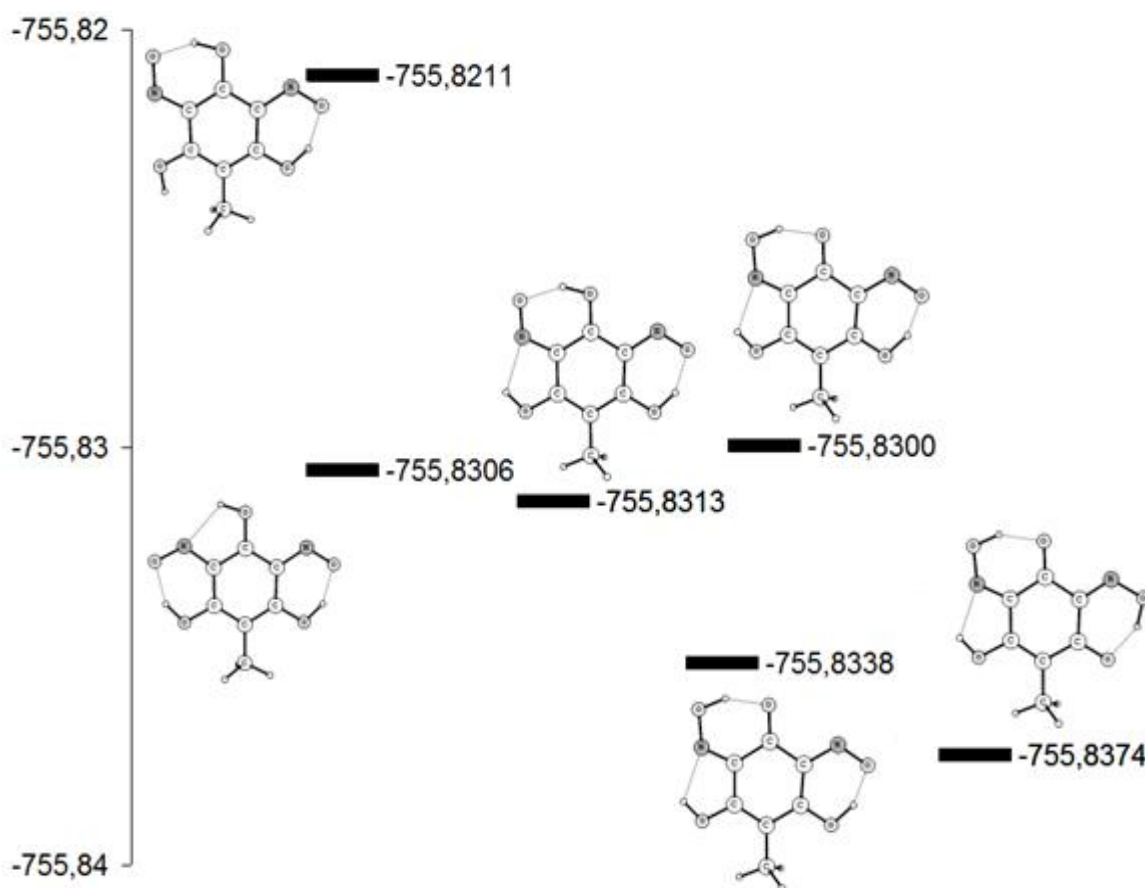


Рис. 81. Энергетические характеристики наиболее стабильных таутомеров **61** (в вакууме при 0 К).

2.2.3. Спектральные характеристики и кислотно-основные равновесия.

Несмотря на то, что H_2L^{19} представляет собой анион, два протона оксимных групп могут диссоциировать, придавая веществу кислотные

свойства. Оценка кислотно-основных свойств и отнесение полос в спектрах к той или иной таутомерной форме проводилась методом электронной спектроскопии и привлечением квантово-химических расчетов.

Электронный спектр поглощения этанольного раствора $\text{NaH}_2\text{L}^{19} \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 82) характеризуется полосами поглощения 273 нм ($\lg \epsilon = 4,03$) и 380 нм ($\lg \epsilon = 3,83$) и высокочаститным плечом, которое исчезает при титровании соединения раствором HCl .

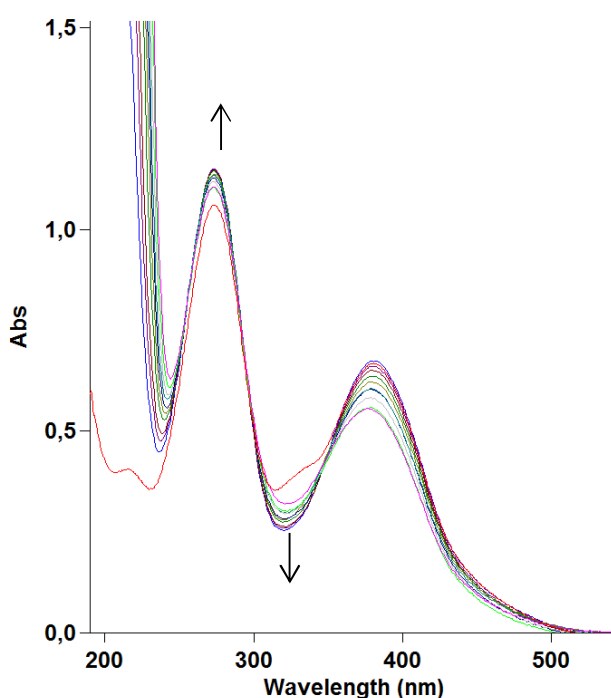


Рис. 82. Изменения в электронном спектре поглощения раствора $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ при спектрофотометрическом титровании раствором HCl при изменении рН от 6,50 до 1,55.

Сохранение положения и формы полос поглощения при подкислении указывает на сохранение электронной структуры молекулы. Вероятно, в нейтральной форме H_3L^{19} является достаточно сильной кислотой.

Для доказательства из сильно кислых сред была выделена нейральная форма H_3L^{19} , которая была оттитрована потенциометрически раствором NaOH (рис. 83).

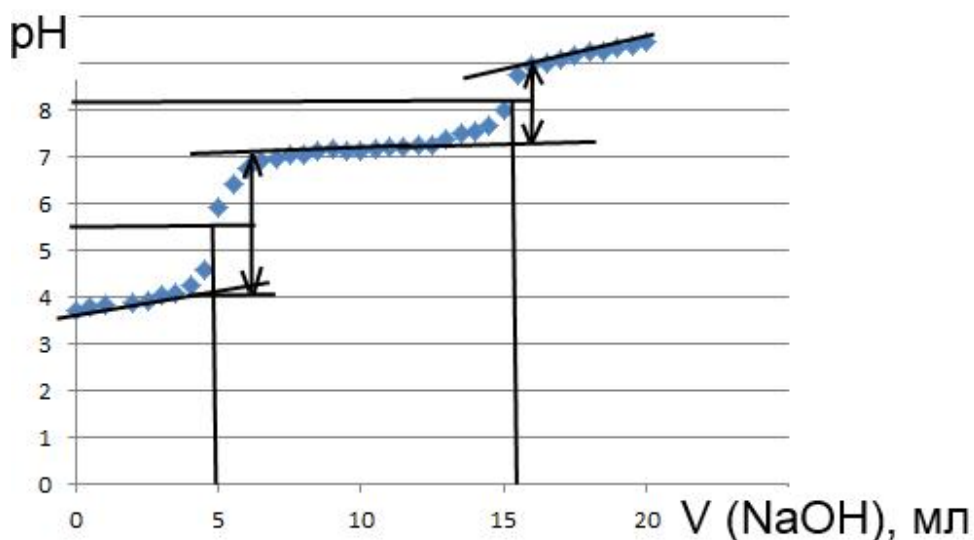
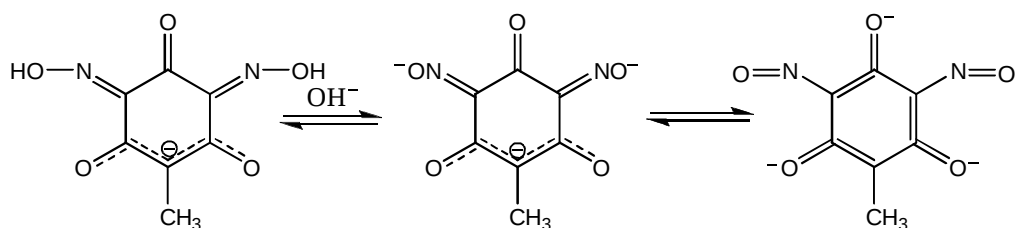


Рис. 83. Кривая потенциометрического титрования 10 мл 0,01 М раствора H_3L^{19} 0,0200 М раствором NaOH.

На кривой титрования H_3L^{19} (рис. 83) отчетливо видны два скачка pH, первый из которых, согласно расчетам по криво титрования, характеризует диссоциацию одного протона. Величина $\text{pH}_{1/2} = 5,6$ соответствует достаточно сильной органической кислоте, сравнимой с $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($K_a = 6,5 \cdot 10^{-5}$).

Дальнейшее изменение pH приводит к появлению второго скачка титрования в интервале 7,0–9,5. Согласно расчетам, он соответствует одновременному удалению протонов оксимных групп. $\text{pH}_{1/2} = 8,15$, , что соответствует кислотности циклических ароматических оксимов [166].

Образование трианиона не исключает переход оксимной формы молекулы в нитрозо–форму:



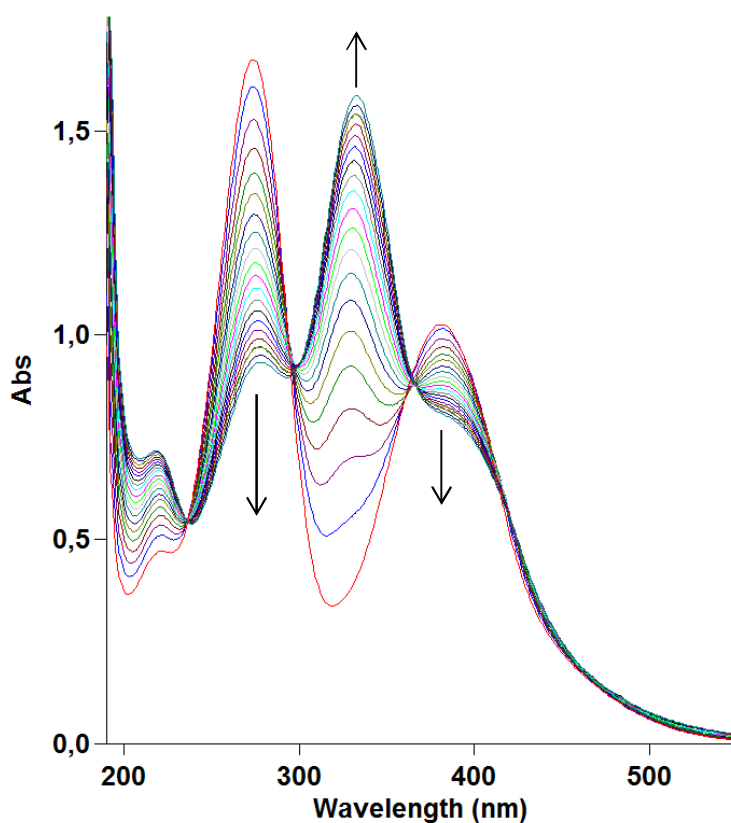


Рис. 84. Изменения в электронном спектре поглощения $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ при спектрофотометрическом титровании раствором NaOH при изменении pH от 6,78 до 10,01.

В электронном спектре поглощения $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ в присутствии гидроксида натрия (рис. 84) вместо полос 273 и 378 нм появляется полоса 329 нм ($\lg \epsilon = 4,25$). Рассчитанная константа диссоциации ($\text{pK}_a = 7,55 \pm 0,42$) удовлетворительно соответствует потенциометрическому титрованию ($\text{pK} = \text{pH}_{1/2} = 8,15$).

Квантово-химический расчет электронных спектров поглощения нитрозо- и гидроксиимино-форм $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ (рис. 85) подтверждает предположение о гидроксиимино–нитрозо таутомерном превращении при ионизации.

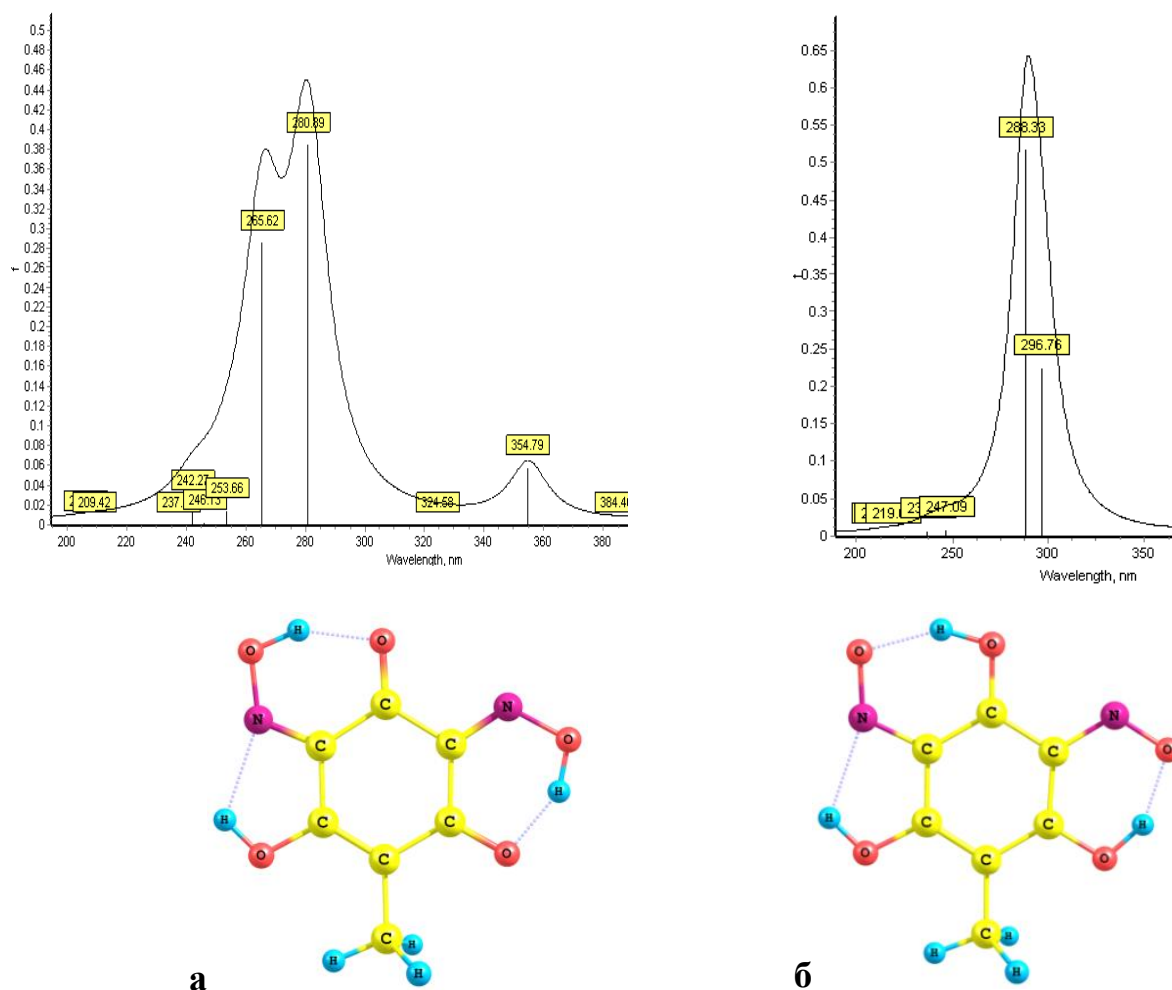


Рис. 85. Квантово-химическое моделирование электронных спектров поглощения дигидроксиимино- (а) и динитрозо-таутомеров (б) $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$.

Так, спектр нейтрального этанольного раствора $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ удовлетворительно согласуется с рассчитанным спектром дигидроксиимино-таутомера (рис.85(а)), а спектр этого соединения при pH 10 – со спектром нитрозо-таутомера (рис.85(б)).

Таким образом, совокупностью методов РСА, ЭСП и квантово-химических расчетов были установлены критерии ионизации гидроксииминных групп $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ при изменении pH среды.

2.2.4. Комплексные соединения металлов с $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$.

Наличие гидроксильных и гидроксимино-групп в α -положении друг к другу предполагает, что соединение **61** ($\text{NaH}_2\text{L}^{19}$) может образовывать стабильные металлокомплексы полимерного строения.

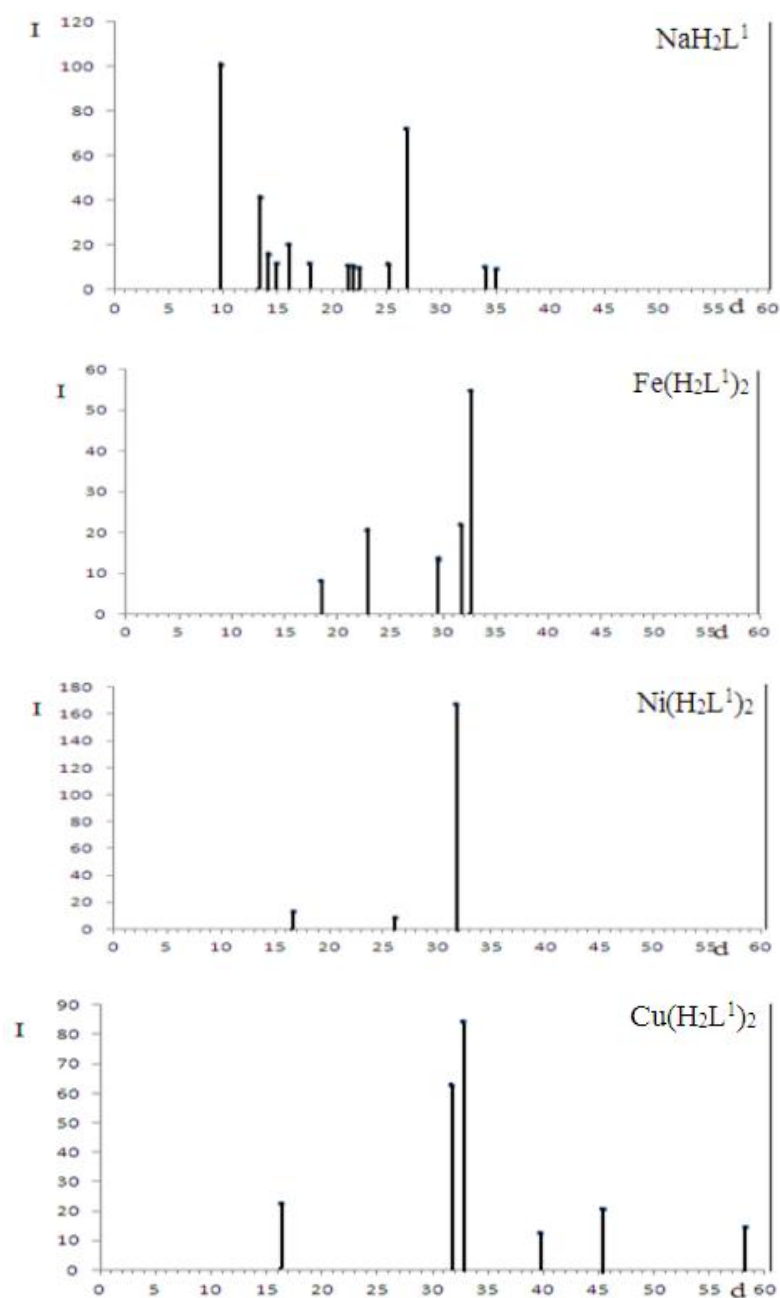


Рис. 86. Штрихрентгенограммы комплексных соединений $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ с металлами.

И действительно, было показано, что смешивание этанольных, уксусных, ацетонитрильных или диметилформамидных растворов $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ с растворами солей металлов различной природы независимо от исходного соотношения металл : лиганд приводило к немедленному осаждению соединений состава $\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (62); $\text{Fe}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2$ (63); $\text{CoH}_2\text{L}^{19}\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (64); $\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2$ (65); $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2$ (66); $\text{ZnH}_2\text{L}^{19}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (67); $\text{Cd}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2$ (68), индивидуальность которых подтверждена методом РФА (рис. 86).

Комплексное соединение бария выделено в виде монокристаллов и изучено методом РСА (рис. 87) [167].

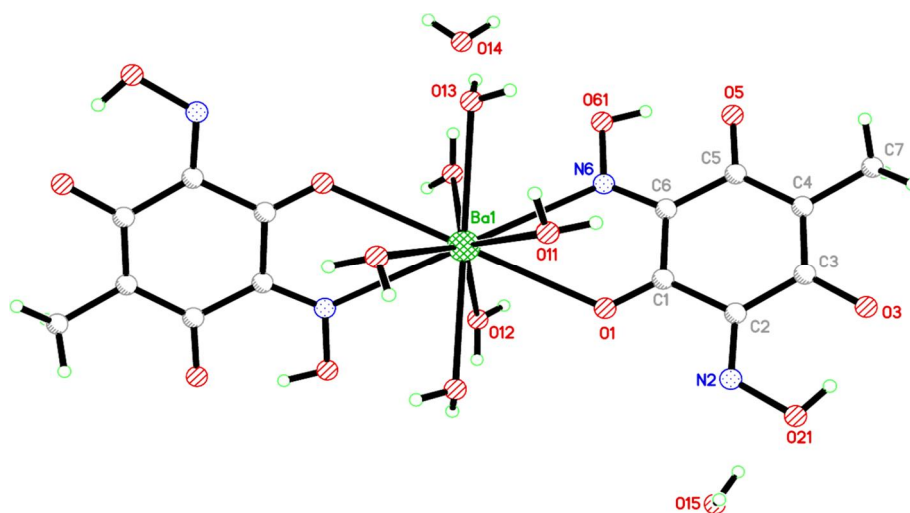


Рис. 87. Молекулярная структура $\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (62).

Как видно из рис. 87, органический лиганд в форме моноаниона (гидроксиминовые фрагменты не ионизированы) координирован катионом бария бидентетно хелатно и образует мономерные структуры. Длины связей $\text{Ba}(1)\text{--O}(1)$ и $\text{Ba}(1)\text{--N}(6)$ составляют 2,8716(17) и 3,035(2) Å. Координационная сфера бария достраивается шестью атомами кислорода молекул координированной воды, длины связей $\text{Ba--O}(\text{H}_2\text{O})$ 2,880(2),

Ba(1)–O(12) 2,849(2), Ba(1)–O(13) 2,847(2) Å. Еще две молекулы воды кристаллизационные, которые связывают мономеры комплексного соединения в трехмерный каркас за счет межмолекулярных водородных связей.

Методом NBO были рассчитаны эффективный заряд бария в комплексном соединении (+1,780) и его электронная конфигурация иона ([Xe]6s^{0,12}5d^{0,06}6p^{0,01}6d^{0,03}). Полученные результаты указывают на значительную степень ионности связи Ba–O. И действительно, в ИК спектрах поглощения в случае соединения **62** практически не наблюдается смещение полос поглощения карбонильных и оксимных групп при переходе от органической молекулы к металлокомплексу (табл. 22).

Таблица 22.

Некоторые полосы в ИК спектрах поглощения **NaH₂L¹⁹ · 2, 5H₂O** и его металлокомплексов (см⁻¹).

Соединение	ν_{CO}	ν_{NOH}
NaH₂L¹⁹ · 2, 5H₂O	1681 ср, 1620 ср	3451
Ba(H₂L¹⁹)₂ · 10H₂O	1681 о сл, 1620 ср	3445
Cu(H₂L¹⁹)₂	1639 ср	3445
Ni(H₂L¹⁹)₂	1659 с	3344
Fe(H₂L¹⁹)₂	1665 ср	3346

В случае комплексных соединений переходных металлов с этим же соединением, полосы валентных колебаний карбонильных групп значительно смещены в область низких частот, что указывает на ковалентный тип взаимодействия (табл. 22).

На основании литературных данных [168], полосу поглощения 3451 см⁻¹ можно отнести к колебаниям гидроксильной группы оксимного фрагмента органического аниона. При переходе к спектрам металлокомплексов она расщепляется, что свидетельствует о

неэквивалентном характере оксимных групп, то есть подтверждает их участие в координации через атомы азота. Температуры удаления воды (табл. 23) указывают на ее кристаллизационный и координационный характер.

Таблица 23.

Рассчитанная и экспериментально найденная убыль массы в процессе термогравиметрического анализа $\text{ZnH}_2\text{L}^{19}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Соединение	T, °C	Тип эффекта	Δm (экспер.), %	Предполагаемый процесс	Δm (теор.), %
$\text{ZnH}_2\text{L}^{19}\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	74	эндо	9,89	$-2 \text{H}_2\text{O}$	9,74
	94	эндо	4,88	$-\text{H}_2\text{O}$	4,87
	188	экзо	4,82	$-\text{H}_2\text{O}$	4,87
	235	экзо		Выгорание органической массы	

Примеры спектрофотометрического титрования этанольных растворов $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ солями ряда двух- и трехвалентных металлов различной природы приведены на рис. 88.

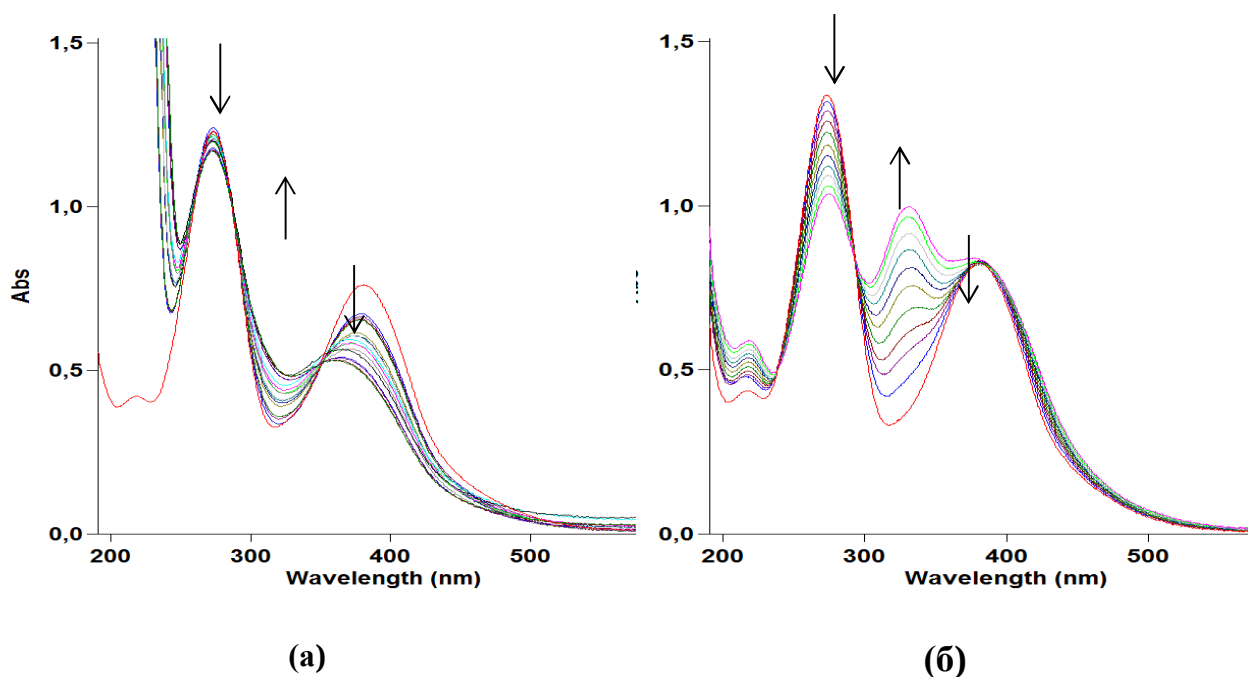


Рис. 88. Спектрофотометрическое титрование $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ растворами BaCl_2 (а) и раствора NiCl_2 (б).

Появление в спектрах полос поглощения ≈ 300 нм, соответствующей полосе нитрозо-таутомера можно объяснить таутомерной перестройкой молекулы, которая участвует в координации металлами в нитрозо-форме. Состав металлокомплексов в водно-этанольных растворах и константы их образования приведены в табл. 24.

Таблица 24.

Рассчитанные константы образования и составы комплексов H_2L^{19} (ML_n).

M^{n+}	$\lambda_{\max}$, нм	n	β	$\lg\beta/n$
Zn^{2+}	382,0	1	$7,77 \cdot 10^{12}$	12,89
Ni^{2+}	383,1	1	$3,84 \cdot 10^{11}$	11,58
Cu^{2+}	470,0	1	$7,22 \cdot 10^{11}$	11,86
Co^{2+}	434,0	1	$1,90 \cdot 10^{12}$	12,28
Cd^{2+}	382,0	1	$8,32 \cdot 10^{10}$	10,92
Fe^{2+}	382,0	1	$1,37 \cdot 10^{14}$	14,13
Pb^{2+}	382,0	1	$7,77 \cdot 10^{13}$	13,89
Ba^{2+}	379,01	1	$1,13 \cdot 10^{13}$	13,05
Fe^{3+}	379,9	1	$1,63 \cdot 10^{16}$	16,21
Cr^{3+}	382,9	1	$7,02 \cdot 10^{20}$	20,85

Существует представление [168], что природа центрального иона влияет на параметры координационных соединений. Корреляционные зависимости, построенные на основе данных табл. 24 (рис. 89–94), показали линейную зависимость констант образования металлокомплексов H_2L^{19} от некоторых физических характеристик катиона металла: абсолютная электроотрицательность (χ), ионный потенциал ($r_{m/z}$), средний потенциал ионизации (E_i), ионный радиус R , абсолютная жесткость (η), электронность (ϵ).

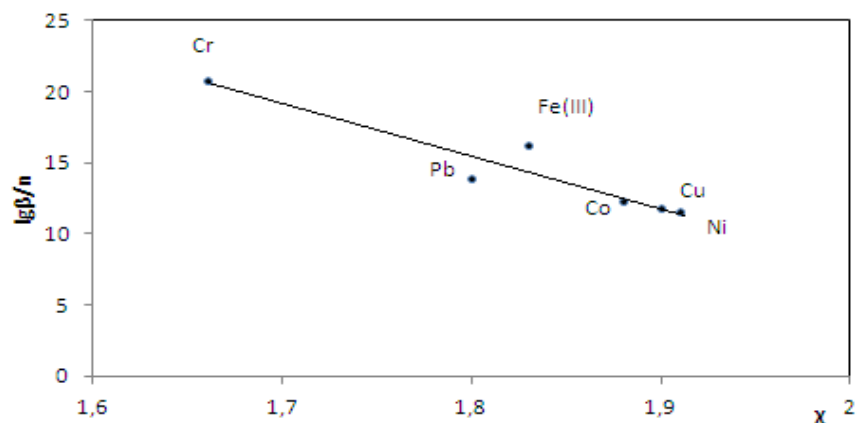


Рис.89. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} с электроотрицательностью катиона металла.

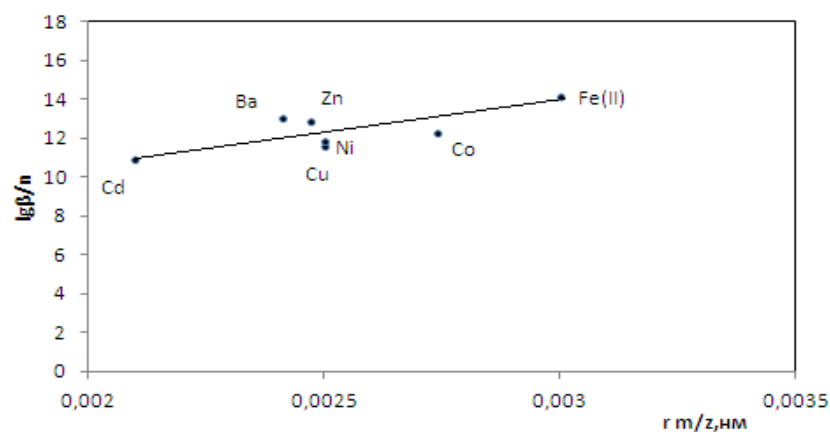


Рис. 90. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} с ионным потенциалом катиона металла.

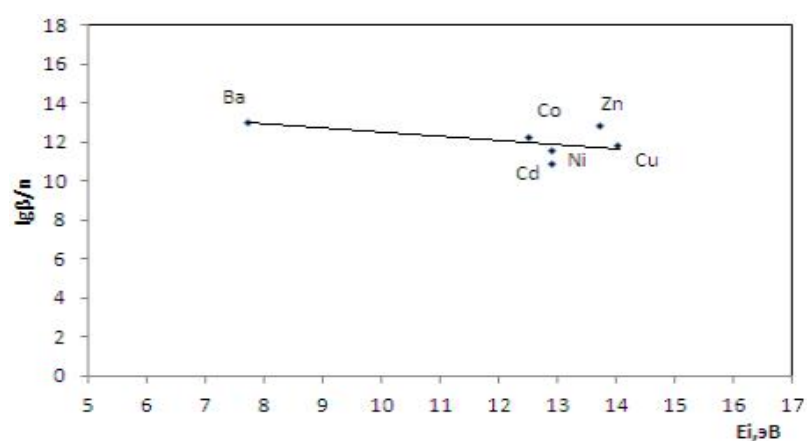


Рис. 91. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} со средним потенциалом ионизации катиона металла.

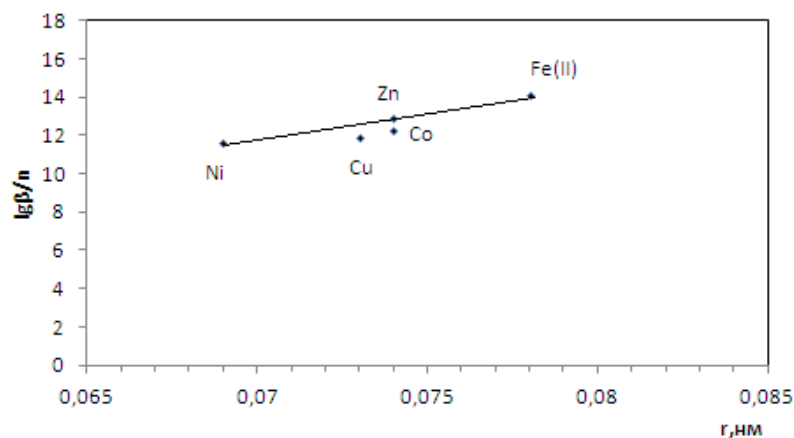


Рис. 92. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} с ионным радиусом катиона металла.

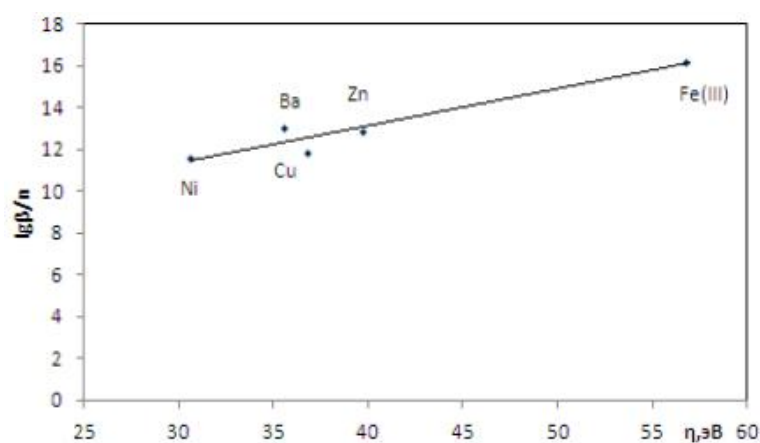


Рис. 93. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} с абсолютной жесткостью катиона металла.

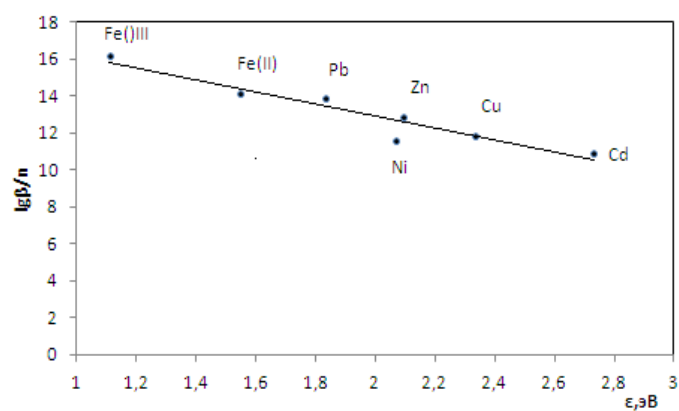


Рис. 94. Корреляция устойчивости металлокомплексов H_2L^{19} с электроотрицательностью катиона металла.

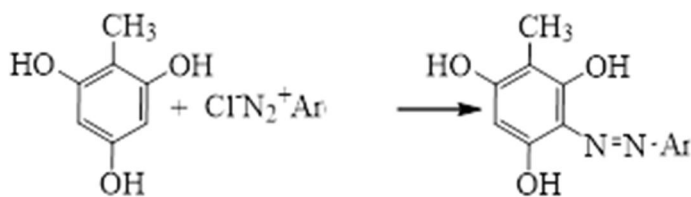
2.3. Моноазопроизводные метилфлороглуцина.

Одним из возможных путей химических превращений МФГ в товары мирного назначения, на наш взгляд, весьма перспективным как с практической, так и с теоретической точек зрения может быть синтез на его основе азосоединений. Большое число гидроксильных групп, входящих в состав МФГ, будут приводить к сильным межмолекулярным взаимодействиям и, как результат, к высокой дисперсности, характерной для красителей текстильных материалов. Синтез моноазопроизводных МФГ интересен тем, что остающееся незамещенное положение 5 бензольного ядра МФГ обуславливает возможность последующих реакций электрофильного замещения, в том числе реакции нитрозирования.

Реакция азосочетания МФГ с солями диазония изучалась в интервале температур $0 \div 5$ °С, в интервале рН среды от 1 до 12, различных соотношениях реагентов.

В результате проведенного систематического исследования были разработаны методики целевого синтеза моноазопроизводных МФГ с высокими выходами (70-90 %). Для этого к раствору МФГ с $\text{pH} < 3$ ($t = -5^\circ\text{C}$) при перемешивании в течение 30 мин. добавляли раствор соли диазония (1,1 моль). Окончание реакции контролировали с R-солью. Осадки отделяли фильтрованием, промывали холодной водой и сушили в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Всего по приведенной выше методике выделено 9 моноазопроизводных МФГ следующего состава:



Соединение	Ar	Соединение	Ar	Соединение	Ar
69 (H ₃ L ²⁰)		70 (H ₄ L ²¹)		71 (H ₄ L ²²)	
72 (H ₃ L ²³)		73 (H ₃ L ²⁴)		74 (H ₃ L ²⁵)	
75 (H ₃ L ²⁶)		76 (H ₃ L ²⁷)		77 (H ₃ L ²⁸)	

Структура синтезированных соединений доказана совокупностью спектральных методов анализа (ЯМР ¹H-, ИК, ЭСП). Так, сигнал незамещенного ароматического протона азопроизводного МФГ смещается в слабое поле на величину от 0,2 до 0,35 м.д. в зависимости от природы диазокомпоненты. В ИК спектрах наблюдаются полосы средней интенсивности валентных колебаний азо-группы в области 1430 – 1450 см⁻¹. Полоса λ_{max} в электронных спектрах поглощения лежит в области 380-460 нм.

Выделенные моноазосоединения представляют собой мелкодисперсные соединения цветов от желтого до красного, которые малорастворимы в воде и хорошо растворимы в полярных органических растворителях.

2.3.1. Пространственное и электронное строение.

Существует представление, что адгезионные свойства азокрасителей во многом определяются их пространственной структурой. В связи с тем, что

выделение монокристаллов полигидроксиазосоединений обычно затруднено, в процессе исследования было проведено квантово-химическое и спектральное изучение таутомерных и конформационных изомеров некоторых из выделенных азосоединений на основе МФГ. В качестве объектов исследования были выбраны 2-((2-гидрокси-4-нитрофенил)дiazенил)-4-метилбензо-1,3,5-триол (**70**), 2-((2-гидрокси-3-хлор-5-нитрофенил)дiazенил)-4-метилбензо-1,3,5-триол (**71**) и 2-((2-нитрофенил)дiazенил)-4-метилбензо-1,3,5-триол (**72**).

Построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) конформеров в координатах поворота фенильных оснований относительно азо-группы проводилось для азокрасителя **I** полуэмпирическим квантово-химическим методом РМЗ (рис. 95).

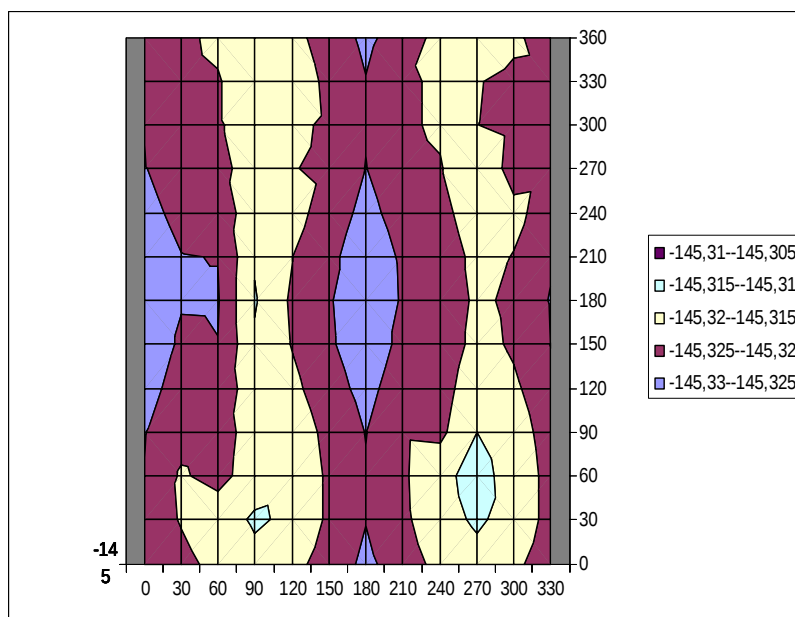
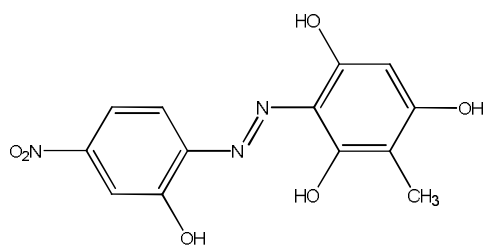
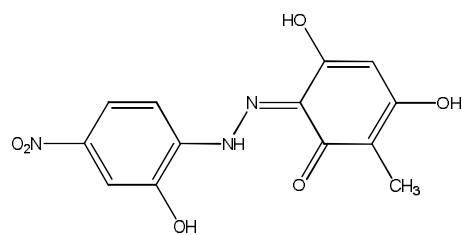
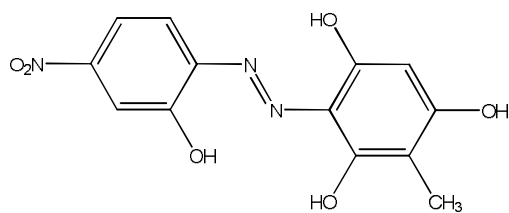
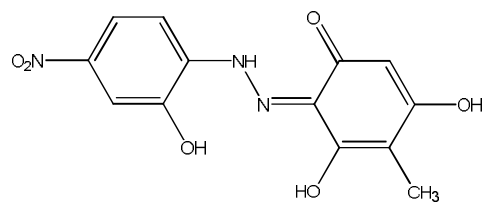
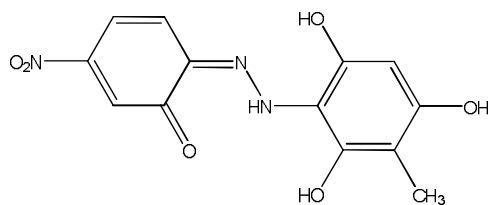
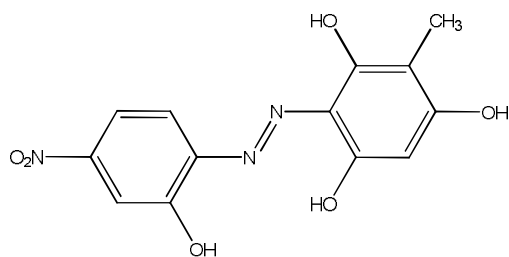
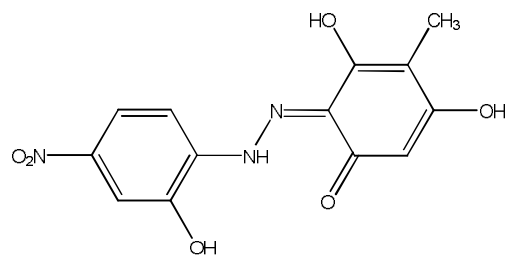
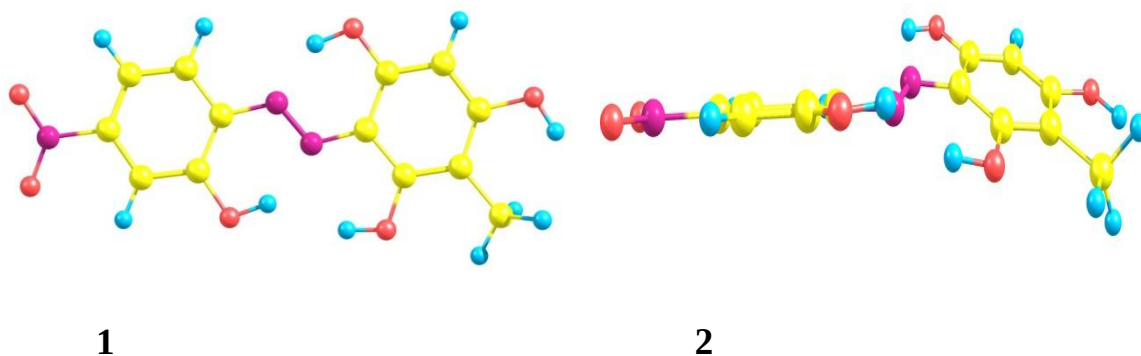


Рис. 95. Поверхность потенциальной энергии конформеров соединения **70**.

Построенная поверхность потенциальной энергии имеет три минимума, для каждого из которых возможны азо- и гидразо-таутомеры (всего семь структур):

**1****1.1****2****2.1****2.2****3****3.1**

Дальнейшая оптимизация выявила два наиболее устойчивых поворотных конформера, один из которых (**1**) плоский, а в другом (**2**) плоскости бензольных колец развернуты на угол 22.5° .



Неплоская азо-форма **2** имеет несколько большую устойчивость по сравнению с плоской структурой **1** (табл. 25), а из трех его таутомеров наиболее устойчив таутомер 2/1.

Таблица 25.

Энергетические характеристики (ккал/моль) некоторых наиболее устойчивых таутомеров и конформеров соединения **70**.

Таутомер	Вакуум	C ₂ H ₅ OH
1	-105.072 / -1117.552	-103.319 / -1117.572
1/1	-90.63218	-89.647
2	-103.784 / -1117.553	-102.169/ -1117.572
2/1	-88.670	-86.971
2/2	-84.586	-82.888
3	-105.021/ -1117.552	-103.253 / -1117.572
3/1	-89.240	-88.033

Электронные спектры азосоединений **70-73** имеют интенсивные полосы поглощения при 430-451 нм и плечо 340-3760 нм. Постепенное добавление NaOH к раствору соединения **70** показывает два последовательных равновесных процесса (рис. 96).

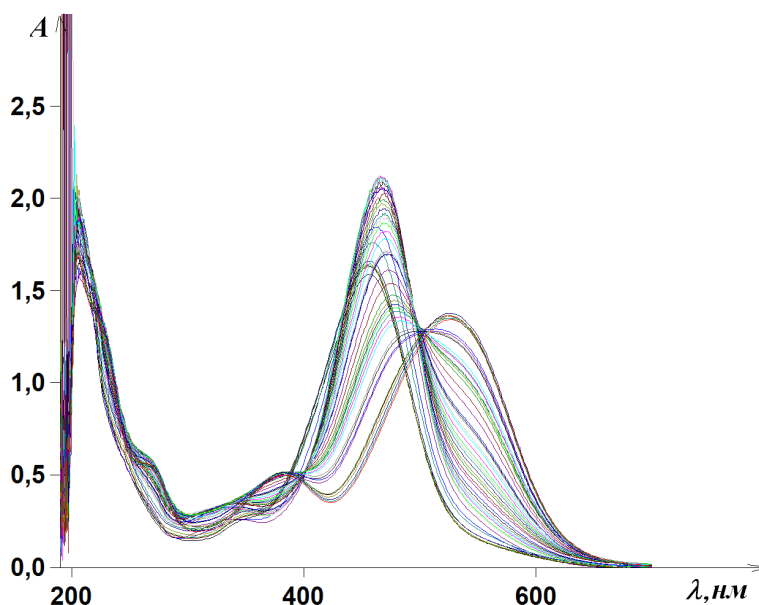


Рис. 96. Титрование раствора соединения **70** раствором NaOH
в интервале pH от 6.3 до 10.5.

В интервале pH 6.5-8.0 длинноволновая полоса смещается батохромно до 471.0 нм ($\lg \epsilon = 4.32$), а коротковолновая полоса - до 264.4 нм ($\lg \epsilon = 3.70$). Увеличение pH батохромно сдвигает полосы до 533.3 нм ($\lg \epsilon = 4.12$) и 382.2 нм ($\lg \epsilon = 3.69$). Вероятно, происходит переход соединения 70 в гидразотаутомер и его последующая ступенчатая диссоциация с суммарным отщеплением двух протонов. Аналогичные батохромные сдвиги длинноволновых полос наблюдаются и для других моноазопроизводных МФГ при титровании их растворов растворами NaOH (рис. 97, 98).

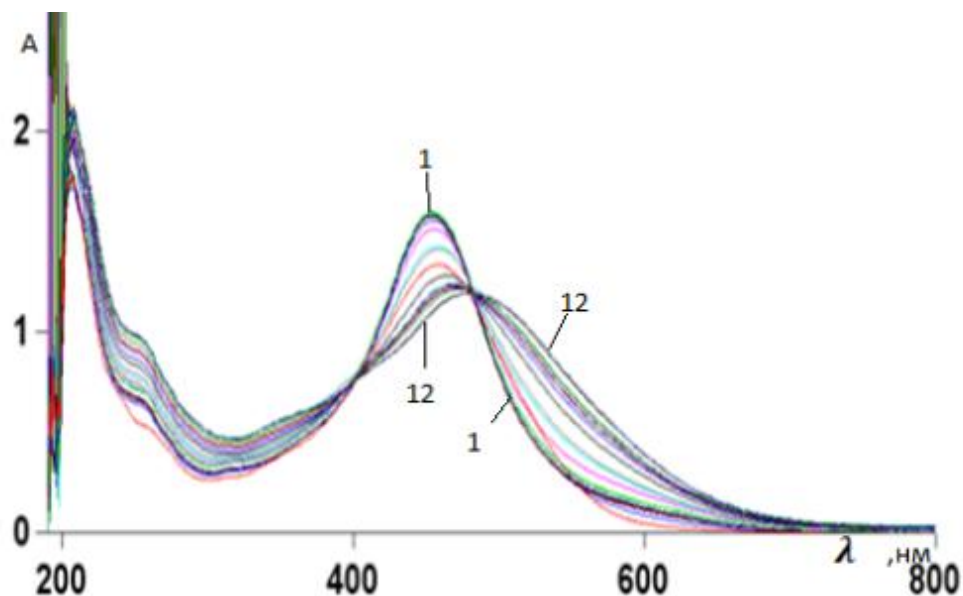


Рис. 97. Спектрофотометрическое титрование этанольного раствора 71 раствором NaOH.

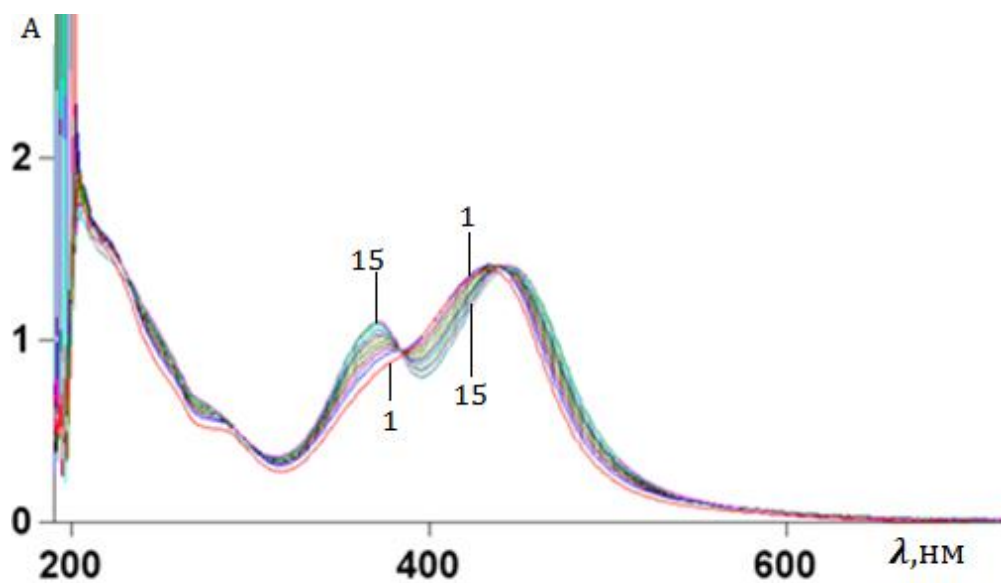


Рис. 98. Спектрофотометрическое титрование этанольного раствора 72 раствором NaOH.

Вычисленные на основании результатов эксперимента константы кислотной диссоциации соединений сведены в табл. 26.

Таблица 26.

Изменения в ЭСП соединений **69 – 76** при титровании NaOH и константы их кислотной диссоциации.

Соединение	λ_{max} (нейтр.)	$lg\varepsilon$ (нейтр.)	λ_{max} (анион.)	$lg\varepsilon$ (анион.)	pKa
69	467	4,31	473	4,27	9,28±0,56
70	469	4,12	533	3,69	9,57±0,59
71	452	4,79	512	4,94	7,57±0,52
72	437	4,95	452	5,08	10,49±0,3
73	383	4,23	441	4,35	8,70±0,78
74	389	4,14	423	4,28	8,54±0,29
75	397	4,38	421	4,42	9,52±0,48
76	381	4,39	407	4,50	9,83±0,57

Для определения предпочтительной таутомерной формы азопроизводных метилфлороглуцина было проведено моделирование электронных спектров поглощения водных и этанольных растворов соединения **70** (табл. 27). Как видно, в экспериментальном спектре присутствуют полосы поглощения азо-форм соединений, но говорить о преимущественном существовании одного из конформеров не представляется возможным.

Таблица 27.

Моделирование электронных спектров поглощения конформеров соединения **70**.

Конформер 1		Конформер 2		Конформер 3		Эксперимент	
λ , нм	f	λ , нм	f	λ , нм	f	λ , нм	$lg\varepsilon$
493.86	0.0486	512.62	0.031	490.5	0.019		
462.2	0.563	460.66	0.709	463.26	0.606	451.0	4.20
411.51	0.124	420.55	0.001	412.5	0.123		
383.02	0.0578	388.94	0.112	383.92	0.056	340.0	3.52
358.94	0.105	358.77	0.094	356.42	0.122		

2.3.2. Процессы комплексообразования моноазопроизводных МФГ.

В связи с высокой дисперсностью, выделение выделение пригодных для идентификации комплексных соединений моноазопроизводных МФГ из нейтральных этанольных растворов не увенчалось успехом. Медленное упаривание растворов, содержащих смеси органических лигандов и солей металлов приводило к образованию лакоподобных пленок. Поэтому синтез проводили из слабощелочных этанольных растворов при pH 8-10. Всего выделено в кристаллическом состоянии и идентифицировано 10 комплексных соединений следующего состава: $Mn_2(L^{21}) \cdot 6H_2O$ (78), $Ni_2(L^{21}) \cdot 2H_2O$ (79), $Cr(HL^{21}) \cdot 3H_2O$ (80), $Mn_2(L^{22}) \cdot 2H_2O$ (81), $Ni_2(L^{22})$ (82), $Co_2(L^{22}) \cdot 2H_2O$ (83), $Cr(HL^{22}) \cdot 2H_2O$ (84), $Cr(L^{23}) \cdot 6H_2O$ (85), $Ni_2(L^{23})$ (86), $Cu_2(L^{23})$ (87).

Исходные органические соединения и их металлокомплексы рентгеноаморфны, поэтому использовать метод РФА для их идентификации не представилось возможным. Согласно кристаллооптическому анализу, комплексные соединения являются мелкодисперсными однородными веществами более тусклых оттенков по сравнению с исходными лигандами, что согласуется с известными литературным представлениям о металлокрасителях [170].

Следует отметить, что состав ряда комплексных соединений, в которых два катиона металла соединены с одной органической молекулой, не противоречат строению моноазопроизводных МФГ, для которых вероятно формирование сразу двух металлохелатных циклов и образование биядерных комплексов (рис. 99).

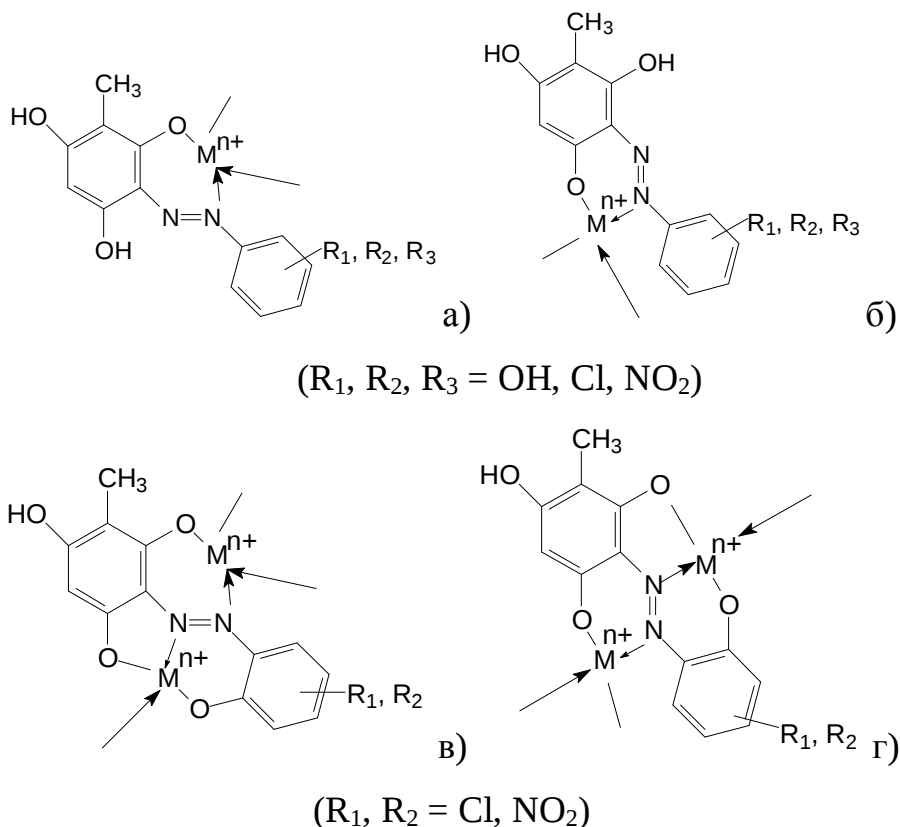


Рис. 99. Предполагаемое формирование металлохелатных циклов в процессах комплексообразования моноазопроизводных МФГ.

Отсутствие характеристичных полос в ИК спектрах моноазопроизводных МФГ не дало возможность использовать метод колебательной спектроскопии для установления типа координации органической молекулы металлами.

В связи с тем, что моноазопроизводные МФГ можно рассматривать как потенциальные красители, а процессы крашения в большинстве случаев происходят с участием растворов соединений в присутствии катионов металлов, основное внимание в работе было уделено изучению процессов комплексообразования соединений этого типа с катионами металлов в растворах с использованием метода электронной спектроскопии (спектрофотометрическое титрование) и квантово-химического моделирования (DFT B3LYP).

2.3.2.1. Электронные спектры поглощения и равновесия в растворах.

Постепенное добавление растворов солей металлов к этанольным растворам моноазопроизводных МФГ (рис. 100) батохромно смещает длинноволновые полосы поглощения лигандов и уменьшает их интенсивности, что близко к изменениям в спектрах при диссоциации (рис. 96-98).

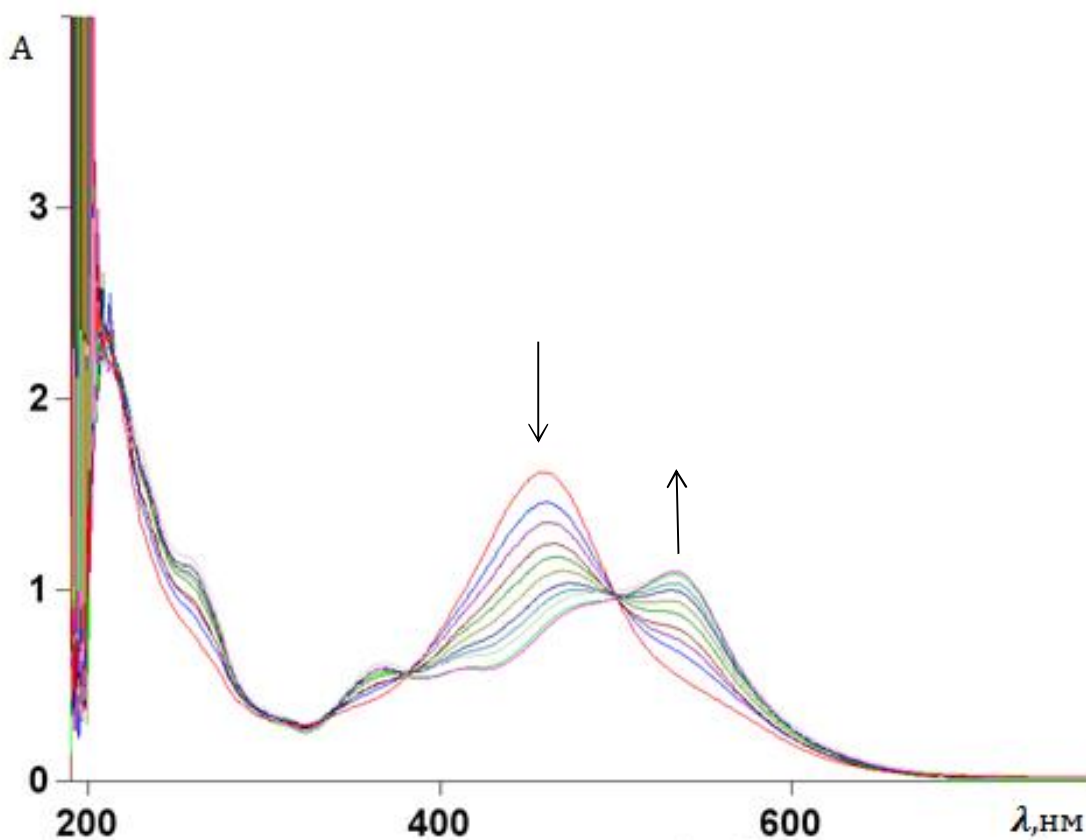


Рис. 100. Изменения в ЭСП при титровании раствором NiCl_2 этанольного раствора соединения **70**.

Рассчитанные константы образования соединений и составы комплексов в водно-этанольных растворах приведены в табл. 28.

Таблица 28.

Константы образования и составы комплексов моноазопроизводных МФГ с катионами металлов (ML_n).

Соед.	M^+	n	β	$\lg\beta/n$	Соед.	M^+	n	β	$\lg\beta/n$
69	Cu^{+2}	1	$5,72 \cdot 10^6$	6,75	73	Cu^{+2}	2	$2,53 \cdot 10^{17}$	8,70
	Fe^{+3}	2	$5,37 \cdot 10^{12}$	6,36		Fe^{+3}	1	$3,34 \cdot 10^6$	6,53
70	Ni^{+2}	1	$1,338 \cdot 10^6$	6,43		Al^{+3}	1	$1,57 \cdot 10^6$	6,20
	Cr^{+3}	1	$3,544 \cdot 10^6$	6,55	74	Cu^{+2}	1	$3,72 \cdot 10^6$	6,57
	Cu^{+2}	1	$6,735 \cdot 10^6$	6,83		Fe^{+3}	2	$4,87 \cdot 10^{12}$	6,34
	Co^{+2}	1	$2,2 \cdot 10^6$	6,34	75	Cu^{+2}	2	$3,18 \cdot 10^{12}$	6,75
	Zn^{+2}	1	$1,2 \cdot 10^6$	6,24		Fe^{+3}	2	$4,48 \cdot 10^{14}$	7,33
71	Zn^{+2}	2	$5,248 \cdot 10^{14}$	7,36	76	Cu^{+2}	2	$2,17 \cdot 10^{12}$	6,16
	Cr^{+3}	2	$2,622 \cdot 10^{16}$	8,21		Fe^{+3}	2	$2,55 \cdot 10^{16}$	8,20
	Cu^{+2}	2	$5,61 \cdot 10^{23}$	11,87					
	Ni^{+2}	2	$3,61 \cdot 10^{18}$	9,27					
	Co^{+2}	2	$6,81 \cdot 10^{17}$	8,97					
72	Cr^{+3}	1	$1,97 \cdot 10^7$	7,29					

Как видно, для металлокомплексов первого переходного ряда соблюдается ряд Ирвинга-Вильямса и максимальная устойчивость комплексных соединений наблюдается для катионов Cu^{2+} (рис. 101).



Рис. 101. Корреляция констант образования металлокомплексов элементов IV периода (в пересчете на одну молекулу лиганда) и положения элемента в Периодической системе: а) для **70**; б) для **71**.

2.3.2.2. Квантово-химическое моделирование металлокомплексов с производными МФГ.

Экспериментально полученные спектральные данные по составам комплексов и батохромному смещению длинноволновых полос поглощения органических молекул при координации были использованы для квантово-химического моделирования металлохелатных циклов, проведенного на примере комплекса никеля с соединением **70** (H_4L^{21}). В связи с тем, что спектрофотометрическое титрование проводили в нейтральной среде, при расчетах принимали во внимание возможность существования только моно- и дианионных форм органической молекулы. В связи с этим было использовано предположение, что в процессе ионизации участвуют только гидроксильные группы в α -положении к азо-группе. В результате реализуются пяти- и шестичленные металлохелатные циклы. Возможными координационными полиэдрами четырехкоординированного катиона Ni^{2+} могут быть квадрат или тетраэдр, а для координационного числа 6 - октаэдр. Достройка координационной сферы в процессах расчетов осуществлялась за счет координации с анионом хлора и молекулами воды.

Оптимизация геометрии комплексного соединения $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^{21})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$, содержащего моноанион H_4L^{21} (рис. 102) подтверждает практически не искаженную квадратную конфигурацию центрального иона. При образовании металлохелата с участием депротонированной группы фенилазо-фрагмента молекулы (рис. 102а) анион $(\text{H}_3\text{L}^{21})^-$ плоский и практически перпендикулярен плоскости координационного полиэдра $[\text{NiNOClO}(\text{H}_2)]$ (угол разворота 74°).

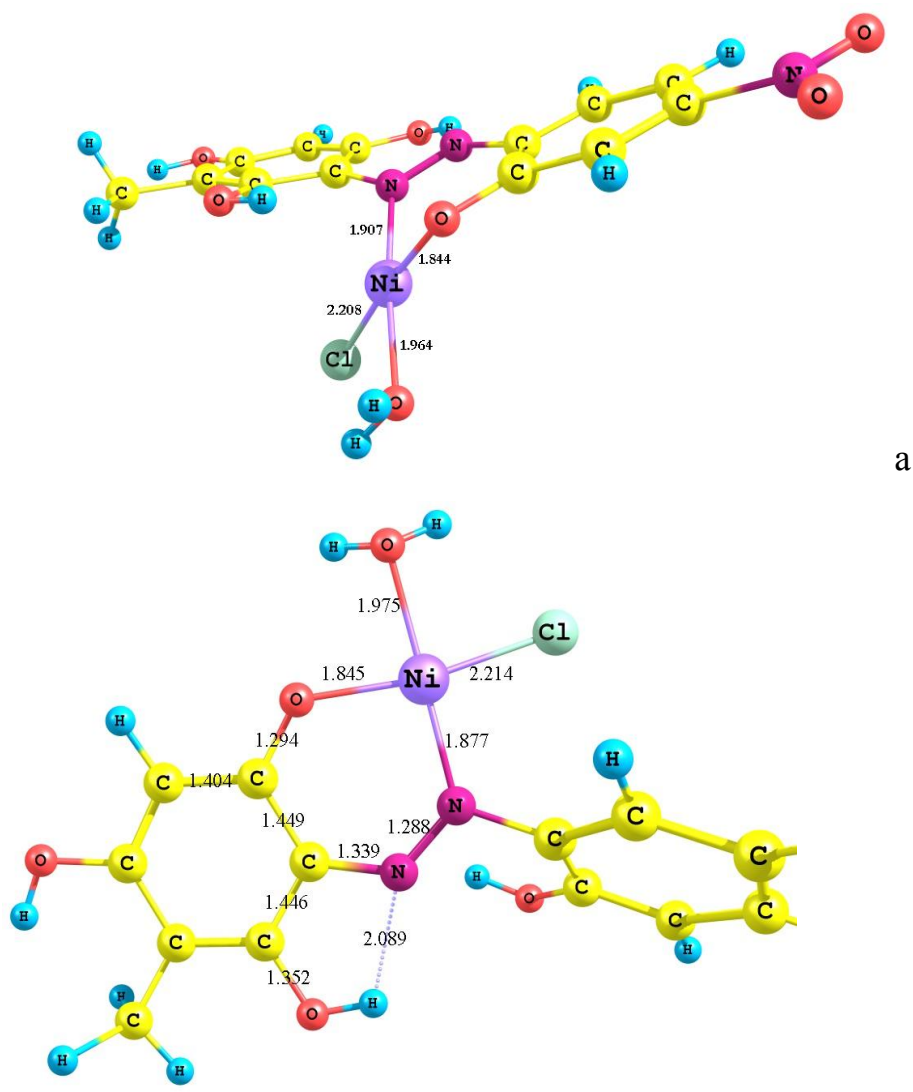
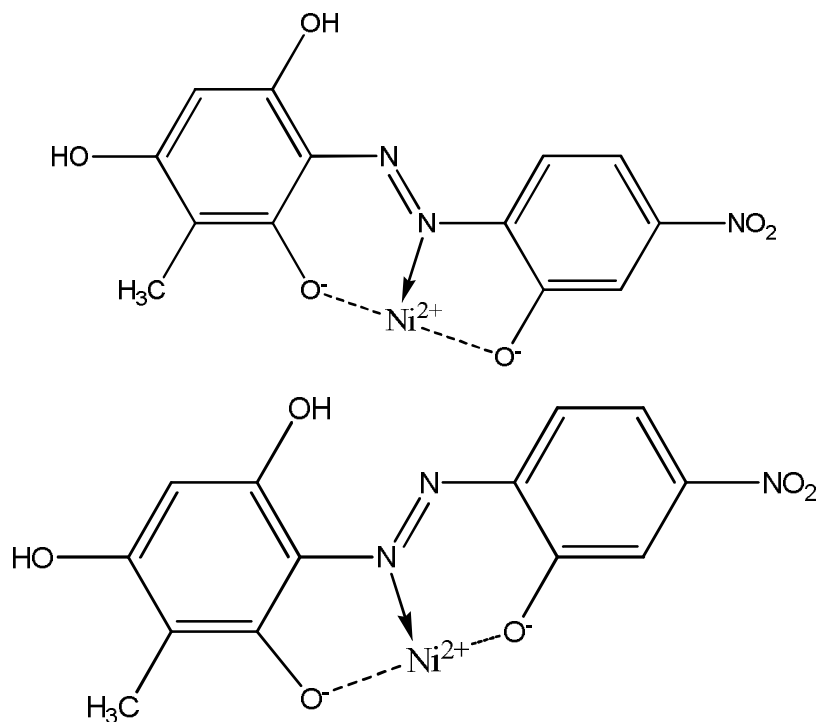


Рис. 102. Оптимизация геометрии $[\text{Ni}(\text{H}_3\text{L}^{21})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$.

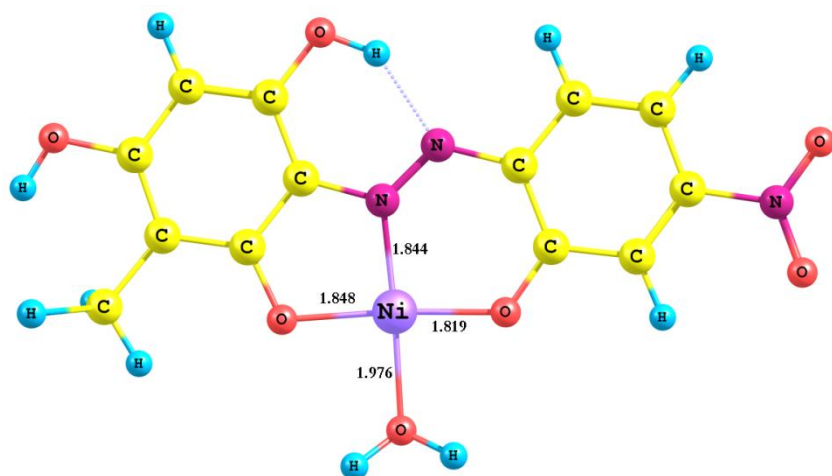
В том случае, если ионизации подвергается гидроксильная группа метилфлороглюцинового фрагмента H_4L^{21} (рис. 102 б) плоскость МФГ практически параллельна плоскости координационного полиэдра, а β -нитрофенольный фрагмент развернут на 56° . Согласно расету общих энергий, таутомер б на 30,79 кДж/моль устойчивее по сравнению с таутомером а. Рассчитанные длины связей в координационных полиэдрах согласуются с традиционными для катиона никеля(II). Расчет эффективных зарядов для

таутомеров а и б (+0,934 и +0,960 соответственно) свидетельствует о значительной степени ковалентности связей в металлохелатном цикле.

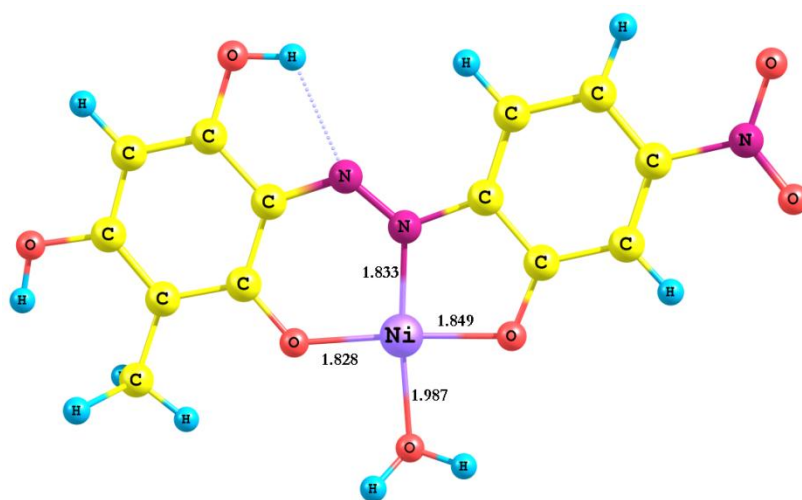
При моделировании комплекса никеля с дианионом H_4L^{21} учитывали две возможные конформерные модификации:



Оптимизация геометрии $[Ni(H_2L^{21})H_2O]$ показала равновероятную возможность образования только квадратных структур в и г (рис. 103), которые различаются по энергии не более, чем на 8 кДж/моль. Октаэдрические комплексы $[Ni(H_2L^{21})(H_2O)_3]$ не имели минимумов на поверхности потенциальной энергии. Расчет эффективных зарядов на атомах также указывает на высокую степень ковалентности связи $M-L$.



B



Г

Рис.103. Оптимизация геометрии $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L}^{21})\text{H}_2\text{O}]$.

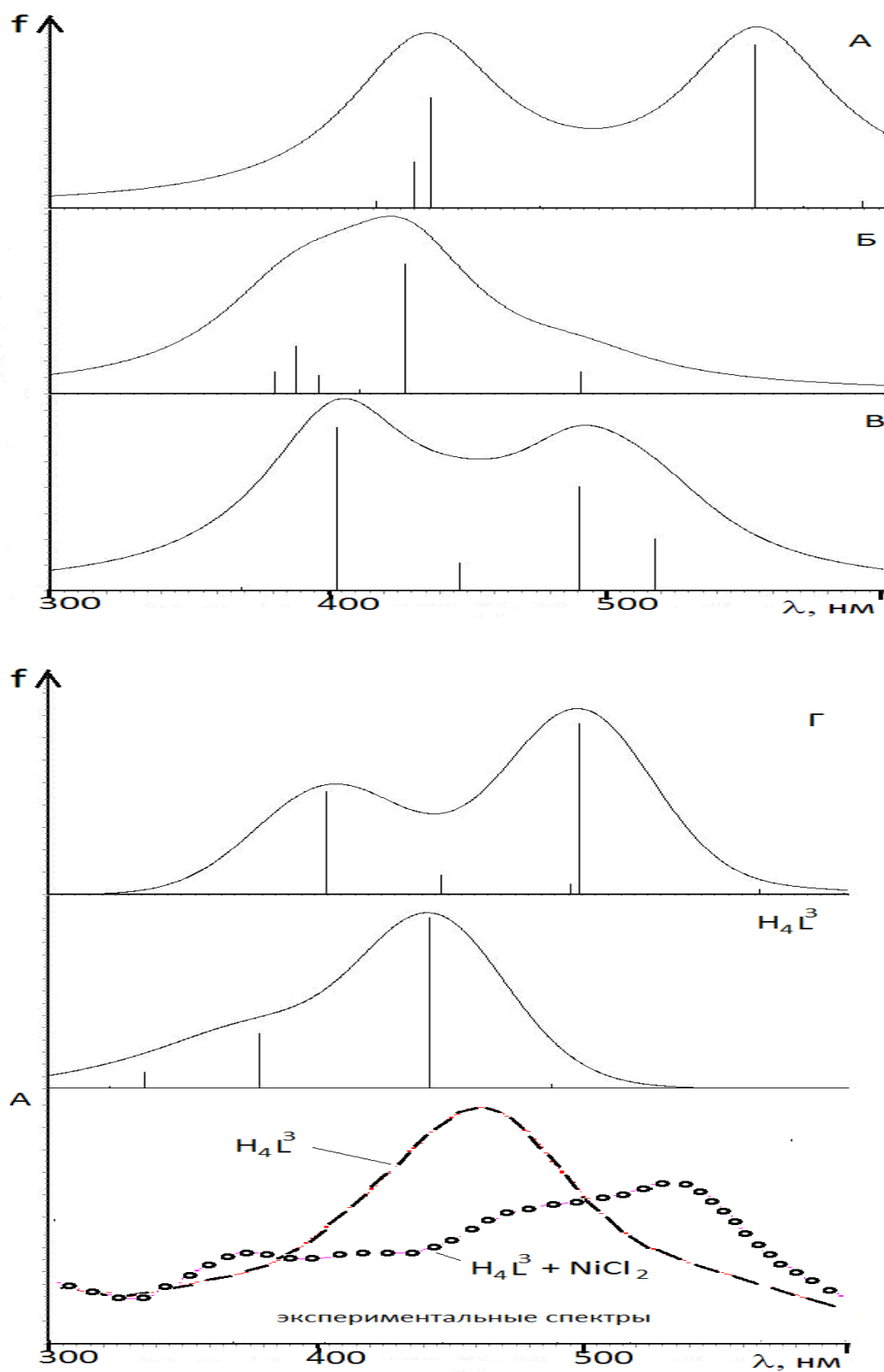
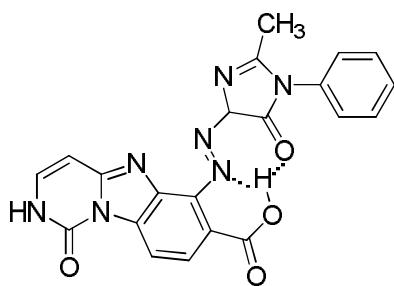
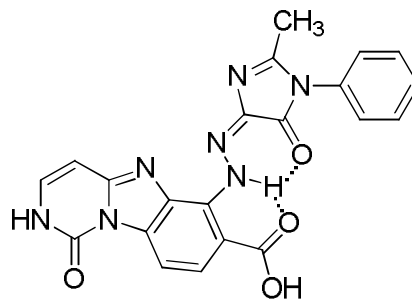
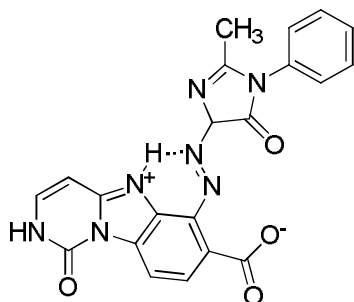
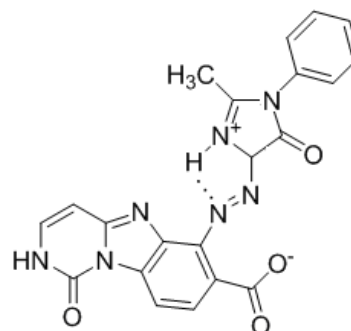


Рис. 104. Рассчитанные и экспериментальные электронные спектры поглощения.

Выбор наиболее вероятного типа координационного полиэдра и характера ионизации H_4L^{21} осуществляли путем сравнения рассчитанного и экспериментально наблюдаемого изменения в электронном спектре поглощения H_4L^{21} при его титровании катионом никеля (рис. 104). Полученное рассчитанное значение лигандной длинноволновой полосы поглощения (452 нм) удовлетворительно коррелирует с наблюдаемой в спектре (469 нм).

Изменение положения, расщепления и относительных интенсивностей полос в наибольшей степени удовлетворяет структуре б, соответствующей комплексу с лигандом в форме дианиона.

Достигнутый прогресс в квантово-химическом моделировании азосоединений, проведенное для молекул различных типов (азопроизводные пиразолона-5 и метилфлороглуцина), основанный на коррелировании теоретических и экспериментальных характеристик (структурные и спектральные характеристики) и, как следствие, на достоверности сделанных выводов и заключений, позволило применить разработанный подход к соединениям более сложного строения. Так например, проведено квантово-химическое моделирование 6-(2-метил-5-оксо-1-фенил-4,5-дигидро-1*H*-имидазол-4-илазо)-1-оксо-2,5-дигидро-1*H*-бензо-[4,5]имидазо[1,2-с]пиримидин-7-карбоновой кислоты (H_2L^{29}), для которой теоретически возможно существование четырех различных таутомерных форм, две из которых – цвиттерионные (формы 3 и 4):

**H₂L²⁹-1****H₂L²⁹-2****H₂L²⁹-3****H₂L²⁹-4**

Для каждой формы возможны, кроме того, различные конформеры относительно C-N и N=N связей.

Таблица 29.

Энергетические (эВ) и спектральные (нм) характеристики некоторых модельных форм молекулы **H₂L²⁹**.

Соединение	ΔH	E_{π}	M	$\lambda_1 (f)$
H₂L²⁹-1-1	140.185	34.933	7.166	372 (0.391)
H₂L²⁹-1-1ан	135.727	34.915	6.999	370 (0.392)
H₂L²⁹-1-2	103.997	21.175	3.358	272 (0.372)
H₂X-2	239.732	55.897	12.151	522 (1.188)
H₂L²⁹-2ан	235.232	55.838	11.948	519 (1.181)
H₂L²⁹-2-1	195.755	47.188	11.887	513 (1.133)
H₂L²⁹-2-1ан	191.259	47.133	11.692	511 (1.129)

В табл. 29 представлены некоторые рассчитанные энергетические характеристики и положение и интенсивности длинноволновых полос ЭСП для молекулы H_2L^{29} . Экспериментальному значению λ max длинноволновой полосы поглощения в ЭСП, равному 401 нм, соответствует рассчитанное для СН таутомера значение 372 нм. Для модельных форм гидразотаутомеров величины различаются в большей степени (122 и 113 нм). Согласно расчету, ионизация СН азо-формы молекулы H_2L^{29} должна приводить к небольшому гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы, что и наблюдается в экспериментальных спектрах. Таким образом, квантово-химическое моделирование показывает большую устойчивость в растворах неплюского СН таутомера H_2L^{29} -1, который представляет собой совокупность двух сопряженных систем (рис. 105).

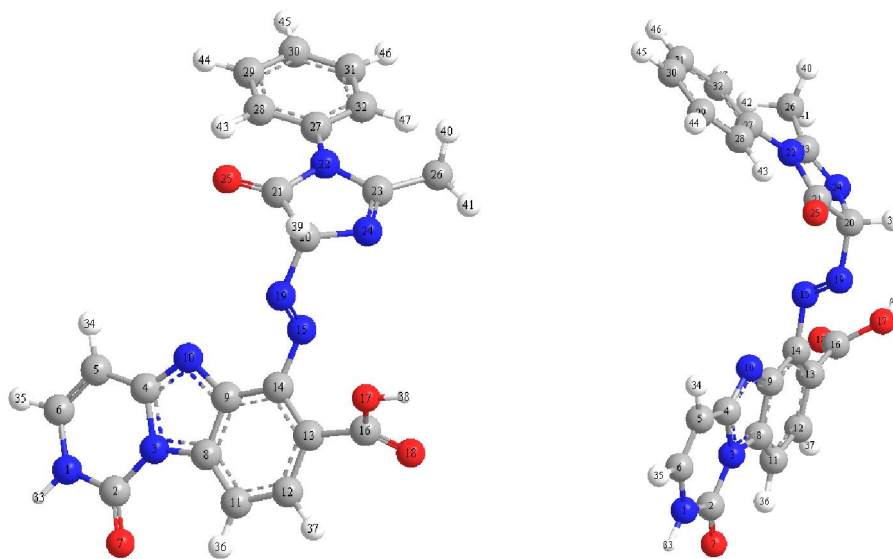


Рис. 105. Оптимизация структуры H_2L^{29} -1.

2.4. Колористические и фунгицидные свойства моноазопроизводных МФГ и их металлокомплексов.

Выделенные в процессе работы соединения были опробованы в лабораторных условиях как дисперсные красители для капрона и кислотные красители для шерсти и полученные окрашенные образцы испытаны к действию стирки [98], сухого и мокрого трения [99], пота [100] (табл. 30).

Таблица 30.

Свойства текстильных материалов, окрашенных красителями на основе
азопроизводных МФГ.

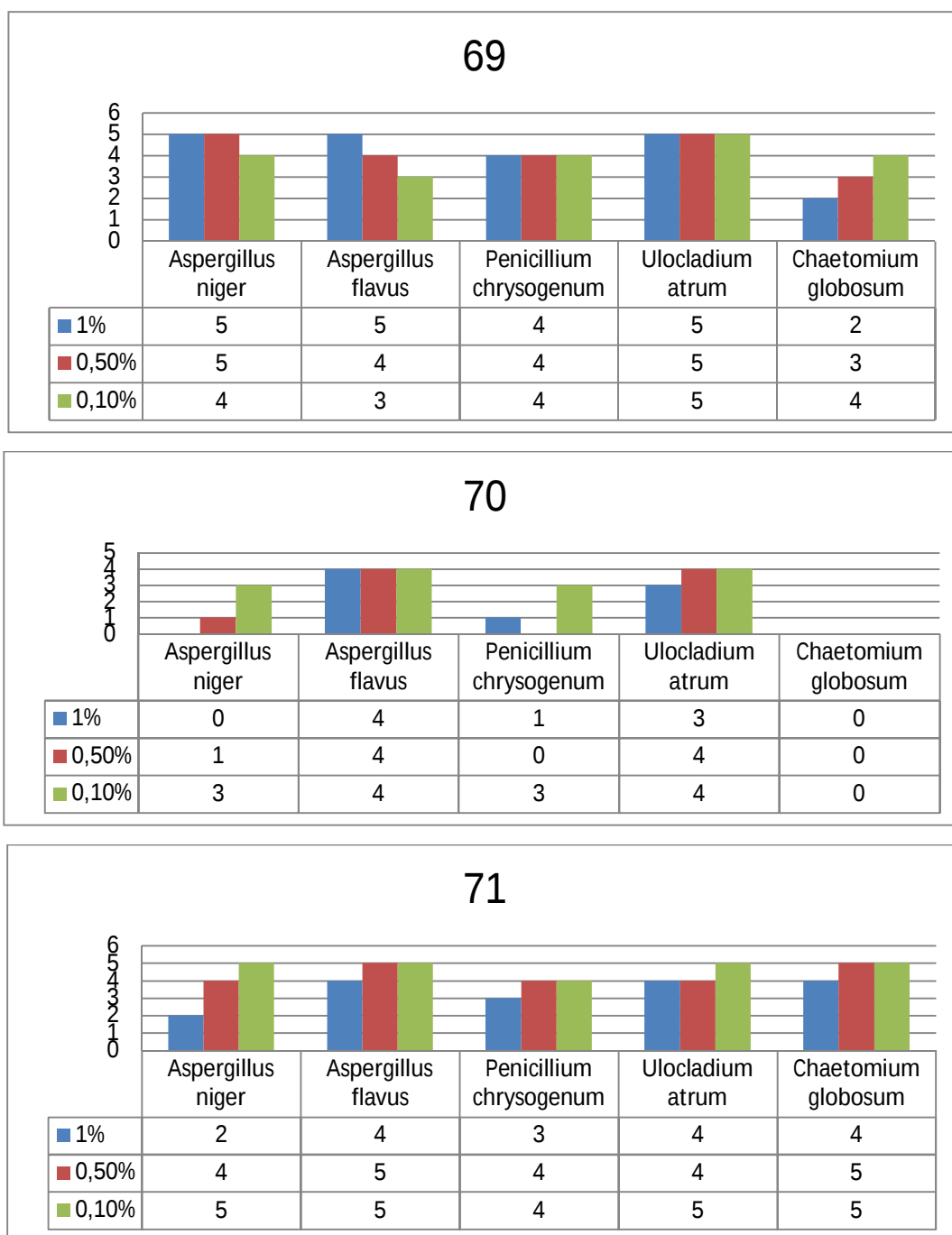
Красител	Тип ткани	Устойчивость к физико-химическим воздействиям				Цвет
		Сухое трение	Мокрое трение	Стирка	Пот	
69	Шерсть	5	4	4	5	Светло-коричневый
	Капрон	5	4	4	5	Светло-красный
70	Шерсть	5	5	5	5	Кирпичный
	Капрон	5	4	4	5	Кирпичный
71	Шерсть	4	4	4	5	Розовый
	Капрон	5	4	4	5	Розовый
72	Шерсть	5	4	4	5	Оранжевый
	Капрон	5	4	5	5	Оранжевый
73	Шерсть	4	4	4	5	Оранжевый
	Капрон	4	4	4	5	Желтый
74	Шерсть	4	4	4	5	Желтый
	Капрон	4	4	4	5	Оранжевый
75	Шерсть	5	4	4	5	Желтый
	Капрон	5	5	5	5	Желтый
76	Шерсть	5	5	5	5	Светло-желтый
	Капрон	5	5	5	5	Светло-желтый
77	Шерсть	4	4	4	5	Желтый
	Капрон	4	4	4	5	Желтый

Полученные результаты позволяют считать азопроизводные МФГ перспективными в качестве новых азокрасителей. В связи с этим ряд

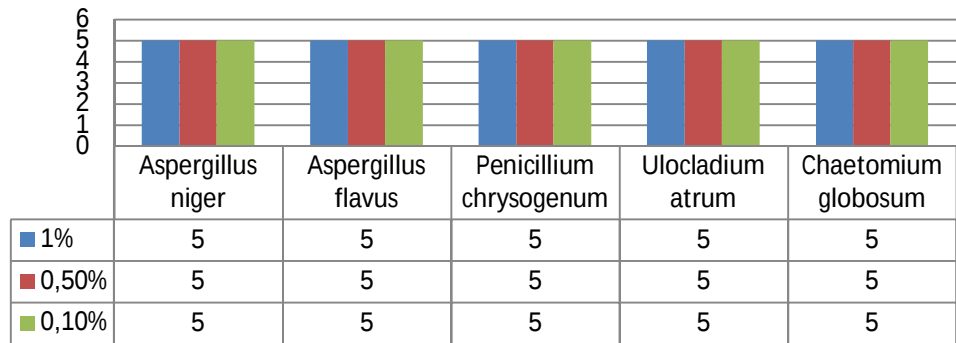
соединений был передан на предприятия текстильной промышленности (см. приложения).

Выделенные азопроизводные МФГ показали наличие фунгицидной активности по отношению к штаммам грибов, развивающихся на текстильных материалах (табл. 31).

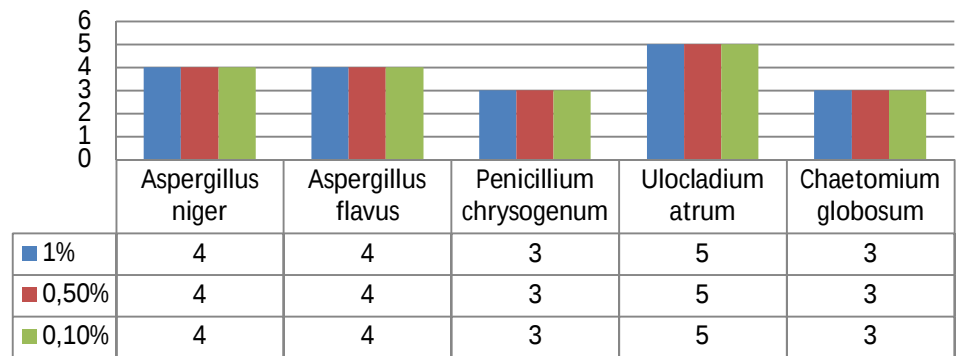
Таблица 31.
Фунгицидная активность азопроизводных МФГ.



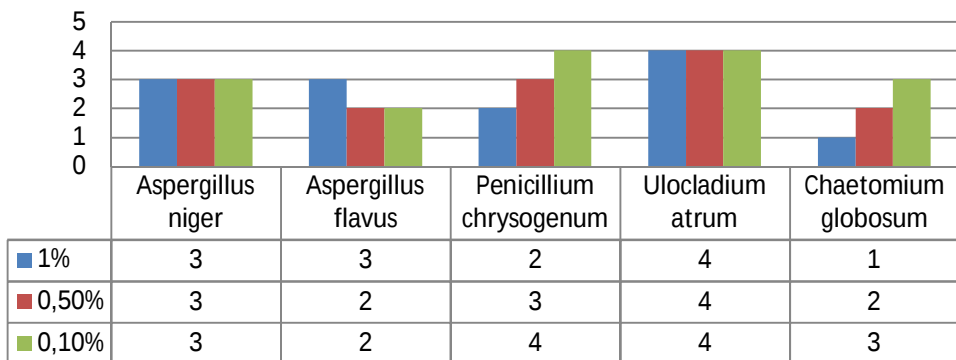
72

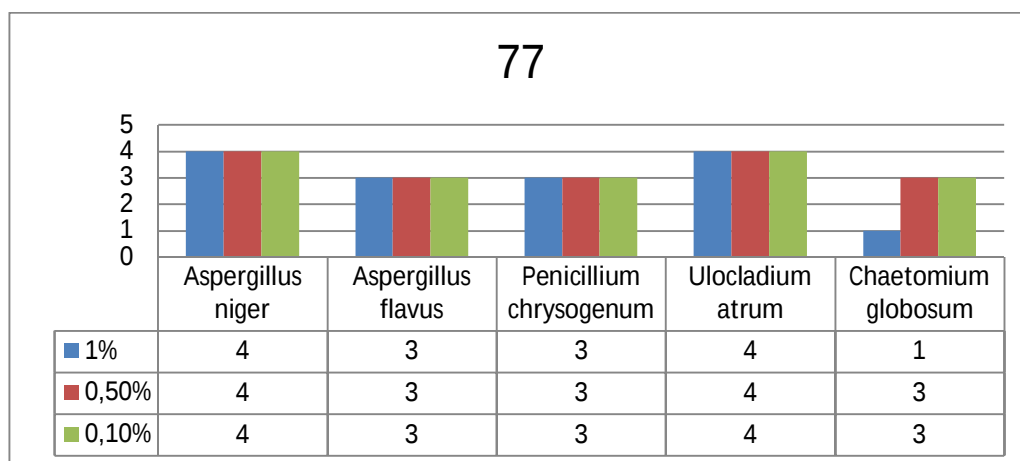
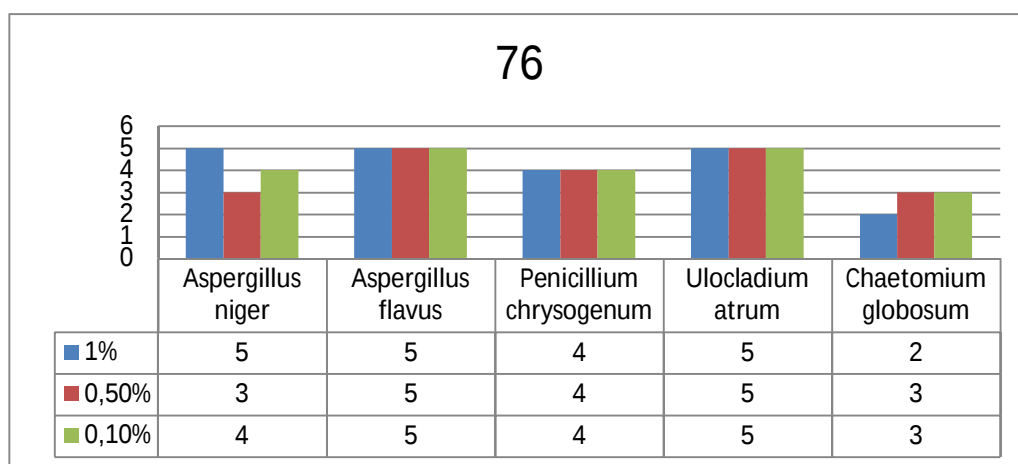
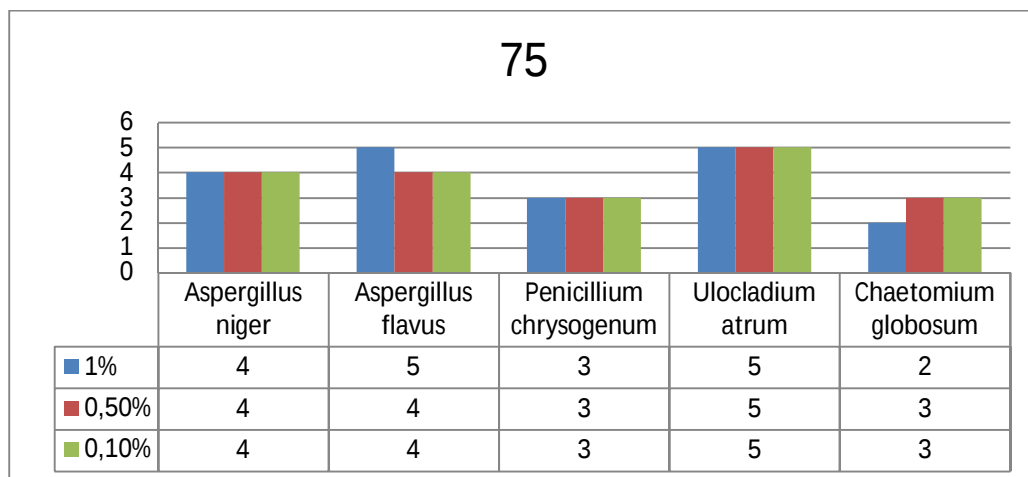


73



74



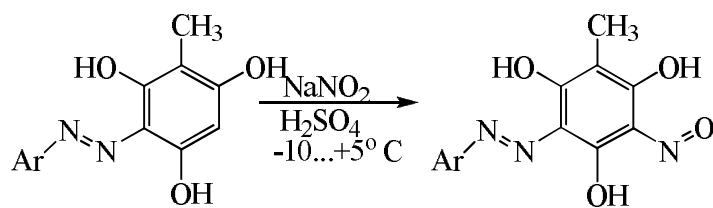


Испытания показали, что большинство из синтезированных красителей оказывают подавляющее действие на развитие тест-культур (ниже 5 баллов), а некоторые полностью ингибируют рост (0 баллов) или спороношение (1-3 балла). Красители нанесенные на ткань или волокна, а также металлокомплексы имели фунгицидную активность на 10-15% ниже.

2.5. Азонитрозо-производные метилфлороглуцина.

Как было показано ранее (см. разделы 2.2 и 2.3), моноазопроизводные метилфлороглуцина хорошо закрепляются на ткани и имеют значительную устойчивость к механическим и другим воздействиям, а нитрозопроизводные МФГ обладают повышенной активностью в реакциях комплексообразования, практически полностью осаждавая катионы переходных металлов из растворов растворителей различной полярности. С целью получения красителей, обладающих способностью к хемосорбции катионов металлов из растворов был осуществлен синтез azonitroso-производных метилфлороглуцина путем нитрозирования его моноазопроизводных **69, 70, 73 - 77**.

Нитрозирование азосоединений проводили путем смешивания этанольных растворов соответствующего моноазопроизводного МФГ и водного раствора NaNO_2 в мольном соотношении 1:1 при охлаждении и перемешивании. Реакционную массу медленно подкисляли при температуре $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50 %-ным раствором H_2SO_4 , в мольном отношении 1 : 0,5 по NaNO_2 , не допуская увеличения температуры выше $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Образовавшийся осадок фильтровали и высушивали в вакуум-эксикаторе. Выходы полученных продуктов составили 75-88 %.



Соединение	Ar	Соединение	Ar	Соединение	Ar
88 (H ₃ L ³⁰)		89 (H ₄ L ³¹)		90 (H ₃ L ³²)	
91 (H ₃ L ³³)		92 (H ₃ L ³⁴)		93 (H ₃ L ³⁵)	
		94 (H ₃ L ³⁶)			

Состав и строение синтезированных соединений установлены методами химического анализа, и ИК-спектроскопии.

В спектрах ¹H-ЯМР продуктов нитрозирования моноазопроизводных отсутствует сигнал ароматического протона МФГ, а сигнал протонов метильной группы смещен в слабое поле (0,03-0,05 м.д.) по сравнению со спектром соответствующего моноазопроизводного МФГ. ИК спектры поглощения имеют интенсивную полосу поглощения в области валентных колебаний карбонильных групп, связанных сильными водородными связями (1680 – 1640 см⁻¹), что, как и в случае динитрозопроизводного МФГ, можно объяснить существованием соединений в форме гидроксимино-таутомеров (рис. 106).

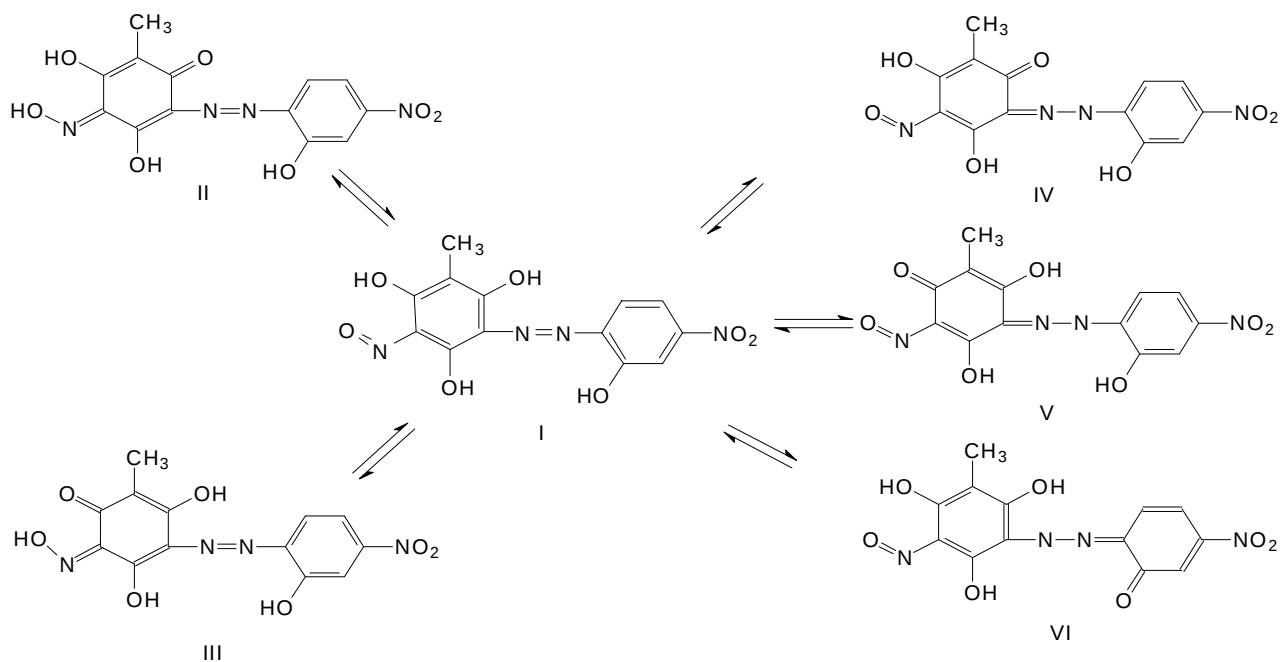


Рис. 106. Некоторые возможные таутомерные формы азонитрозо-производных МФГ.

Ранее было показано, что электронный спектр поглощения динитрозо-производного МФГ характеризуется наличием двух полос поглощения, которые при ионизации «сдвигаются» навстречу друг другу, и в спектре анионной формы присутствует одна интенсивная полоса поглощения, занимающая промежуточное положение (рис. 84). Методом квантово-химического моделирования показано, что спектр нейтральной формы соответствует дигидроксиимино-таутомеру, в то время как преимущественной формой соединения в щелочных растворах является нитрозо-форма. Электронные спектры поглощения моноазо-производных МФГ содержат одну широкую интенсивную полосу в видимой части спектра, которая батохромно смещается при ионизации (рис. 96-98).

На рис. 107, 108 представлены электронные спектры поглощения азонитрозо-производных МФГ, записанных в интервале рН от 4 до 11. Как видно, характер спектров соответствует спектру динитрозо-производного **61**. Длинноволновый сдвиг этих полос относительно таковых в спектре

соединения **61** ($\lambda_{\text{max}} = 276$ и 382 нм) можно объяснить увеличением длины сопряженной π -системы за счет диазокомпоненты. Рассчитанные на основании спектрофотометрического титрования константы кислотной диссоциации приведены в табл. 32.

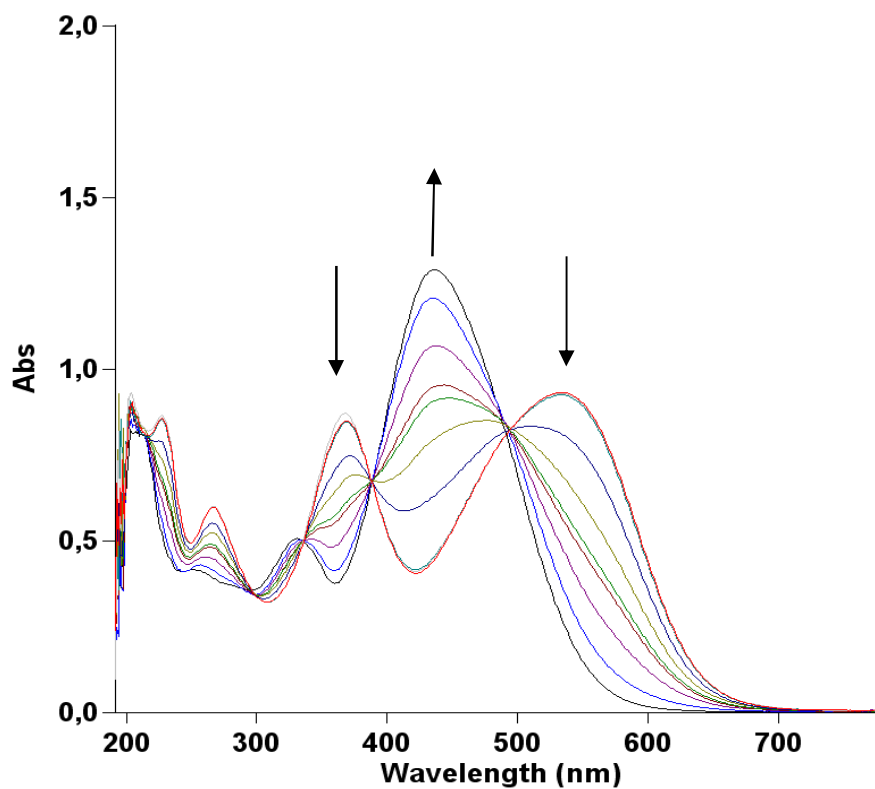


Рис. 107. Изменения в электронном спектре поглощения соединения **88** при добавлении NaOH.

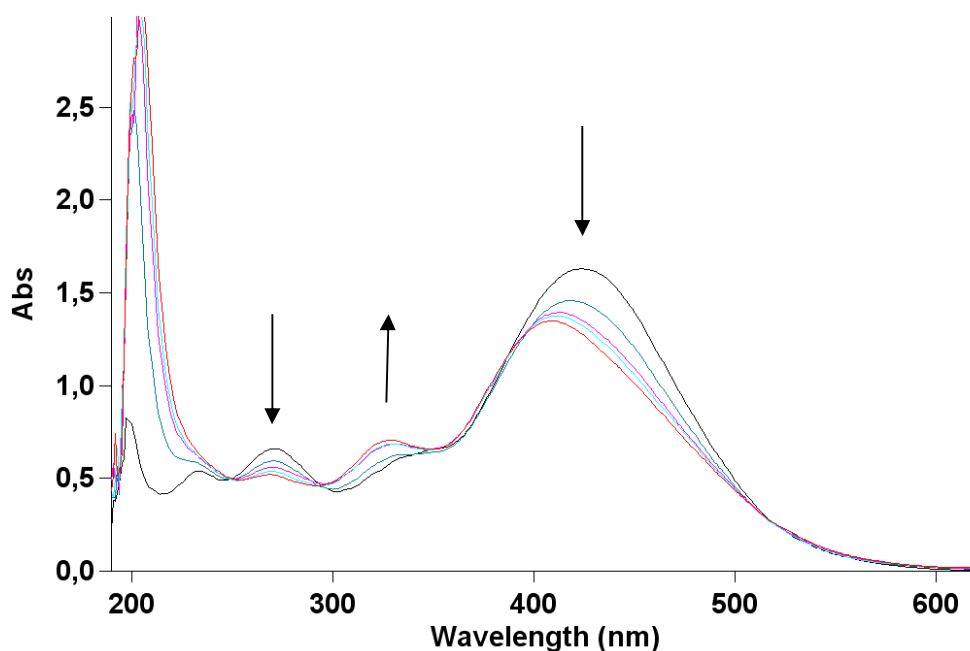


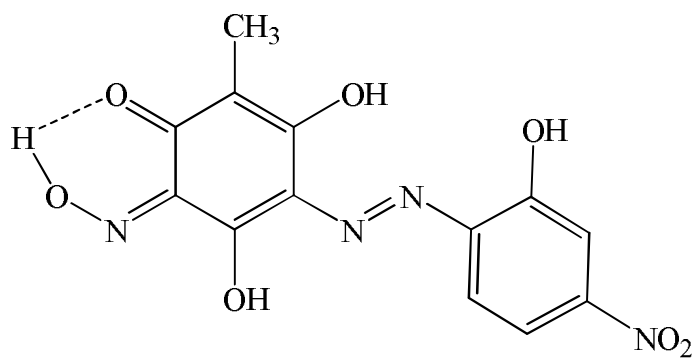
Рис. 108. Изменения в электронном спектре поглощения соединения **93** при добавлении NaOH.

Таблица 32.

Положение (нм) и интенсивность основных полос поглощения в электронных спектрах нейтральной и анионной форм и констант диссоциации.

Соединение	λ_{max} (нейтр.)	$lg\varepsilon$ (нейтр.)	λ_{max} (анион.)	$lg\varepsilon$ (анион.)	pKa
88	352, 424	4,11	408	3,92	$8,68 \pm 0,23$
89	396, 548	4,35	437	4,36	$8,94 \pm 0,31$
90	402, 424	4,21	408	4,14	$10,70 \pm 0,20$
91	378, 399	4,19	397	4,27	$9,47 \pm 0,27$
92	368, 400	4,30	388	4,38	$10,12 \pm 0,40$
93	352, 374	4,37	351	4,45	$9,96 \pm 0,82$

Можно, таким образом, считать, что соединения **88-94** в нейтральной форме существуют в форме гидроксимино-таутомеров, которые подвергаются диссоциации по N-OH группе и переходят в форму нитрозо-таутомеров:



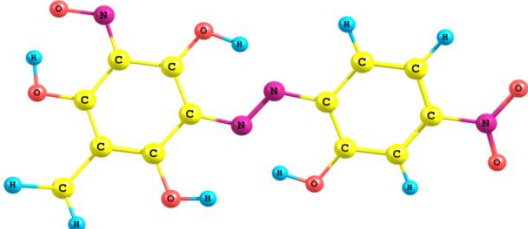
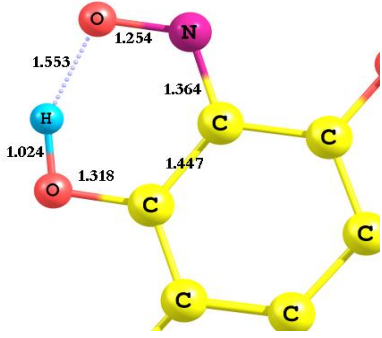
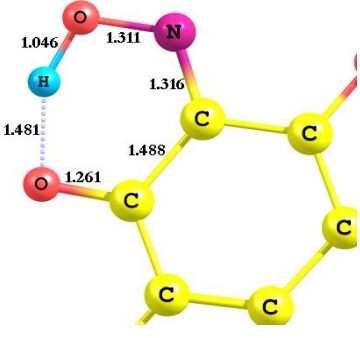
Основной вклад в формирование высших занятых и низших свободных орбиталей, между которыми осуществляются электронные переходы, вносят не арилазо-, а гидроксимино-фрагменты молекул.

Несколько большая устойчивость гидроксимино-таутомеров по сравнению с нитрозо-таутомерами азонитрозо-производных МФГ показана на примере квантово-химического моделирования соединения **88** (табл. 33).

Добавление растворов солей металлов к растворам азонитрозо-производных МФГ (соединения **88-94**) приводит к изменениям в электронных спектрах поглощения (рис. 109), которые аналогичны изменениям в спектрах при депротонировании (рис. 107, 108) и при спектрофотометрическом титровании динитрозо-производного **61** (рис. 88).

Таблица 33.

Квантово-химическое моделирование соединения **88**.

A 		B 	
			
Общая энергия			
E(общ.) = -1245.8465 Хартри		E(общ.) = -1245.8483 Хартри	
Относительная энергия			
4.73 кДж/моль (1.13 ккал/моль)		0	
Электронные спектры поглощения (TDDFT)			
λ, nm	f	λ, nm	F
454.32	0.39305	467.50	0.32278
437.30	0.01600	444.17	0.09143
423.88	0.04845	425.84	0.05865
372.58	0.29470	411.16	0.05367
368.34	0.02357	379.00	0.35521
354.81	0.00073	343.98	0.04848
349.03	0.28044	339.99	0.14653
333.21	0.00018	331.32	0.00102
326.50	0.00886	324.44	0.00066
312.77	0.04119	319.40	0.00448
303.34	0.00193	309.00	0.14054
288.98	0.00019	305.94	0.02739
279.83	0.05731	288.35	0.01703

Добавление растворов солей металлов к растворам азонитро-производных МФГ (соединения **88-94**) приводит к изменениям в электронных спектрах поглощения (рис. 109), которые аналогичны

изменениям в спектрах при депротонировании (рис. 107, 108) и при спектрофотометрическом титровании динитрозо-производного **61** (рис. 88).

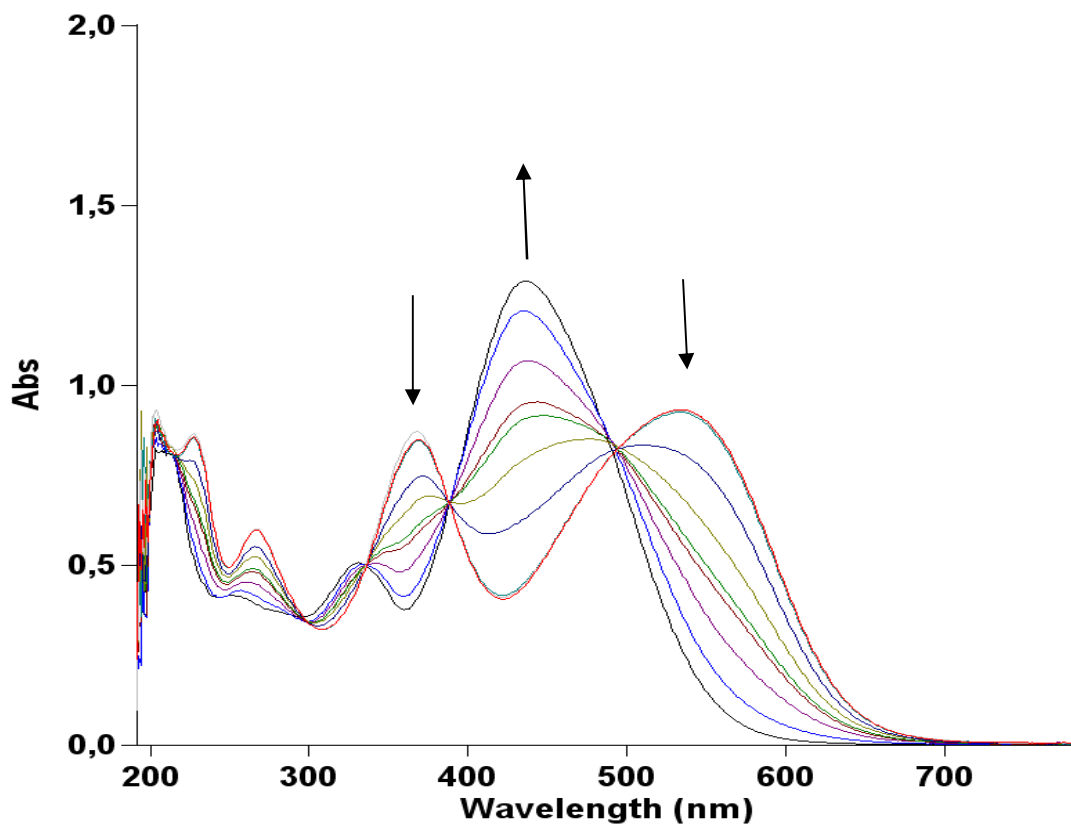


Рис. 109. Изменения в электронных спектрах поглощения при спектрофотометрическом титровании этанольного раствора соединения **88** раствором CuCl_2 .

По результатам спектрофотометрического титрования были рассчитаны составы комплексов и константы образования (табл. 34).

Таблица 34.

Положение основных полос поглощения (нм), состав и устойчивость комплексных соединений азонитрозо-производных МФГ.

Соед.	M^{n+}	$\lambda_{\max}$	n	β	$\lg\beta$	$\lg\beta/n$
94	Fe^{3+}	438	3	$2.089 \cdot 10^{14}$	14.320	4.773
	Co^{2+}	463	2	$4.446 \cdot 10^9$	9.648	4.824
	Ni^{2+}	442	1	$9.231 \cdot 10^4$	4.965	4.965
	Cu^{2+}	454	1	$1.509 \cdot 10^6$	6.179	6.179
88	Fe^{3+}	373	2	$1.731 \cdot 10^{11}$	11.238	5.619
	Mn^{2+}	443	1	$9.503 \cdot 10^5$	5.978	5.978
	Co^{2+}	457	1	$5.549 \cdot 10^5$	5.744	5.744
	Ni^{2+}	446	2	$9.658 \cdot 10^9$	9.985	4.992
	Cu^{2+}	443	1	$2.605 \cdot 10^9$	4.416	4.416
	Cd^{2+}	398	1	$7.055 \cdot 10^6$	6.849	6.849
	Sn^{2+}	441	2	$5.578 \cdot 10^9$	9.747	4.874
93	Fe^{3+}	380	1	$1.455 \cdot 10^7$	7.163	7.163
	Co^{2+}	418	1	$6.148 \cdot 10^4$	4.789	4.789
	Ni^{2+}	373	1	$5.254 \cdot 10^7$	7.721	7.721
	Cu^{2+}	387	1	$1.556 \cdot 10^5$	5.192	5.192
	Cd^{2+}	371	2	$6.380 \cdot 10^{14}$	14.805	7.403
	Sn^{2+}	377	2	$6.949 \cdot 10^8$	8.842	4.421
92	Fe^{3+}	373	3	$1.421 \cdot 10^{13}$	13.153	4.384
	Co^{2+}	427	1	$3.572 \cdot 10^4$	4.553	4.553
	Ni^{2+}	408	1	$5.388 \cdot 10^4$	4.731	4.731
	Cu^{2+}	418	2	$9.186 \cdot 10^9$	9.963	4.982
	Cd^{2+}	398	2	$7.488 \cdot 10^{12}$	12.874	6.437

Строение азонитрозо-производных МФГ предполагает возможность формирования двух шестичленных металлохелатных циклов: с участием

нитрозо- или азо-группы и одной из гидрокильных групп метилфлороглюцинового фрагмента (рис. 110).

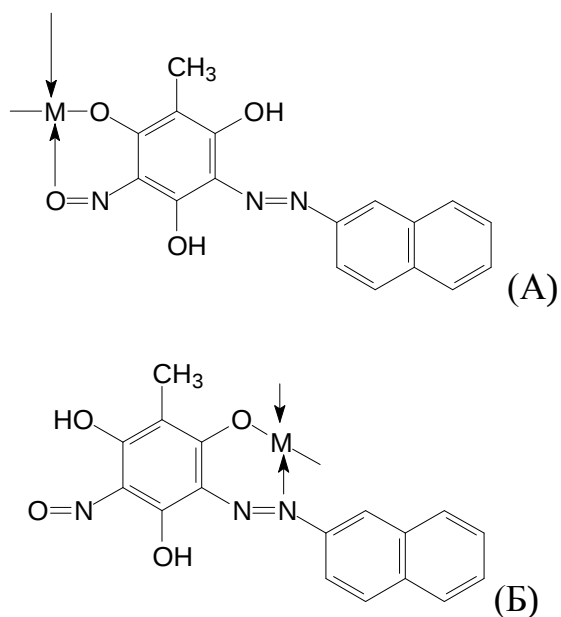
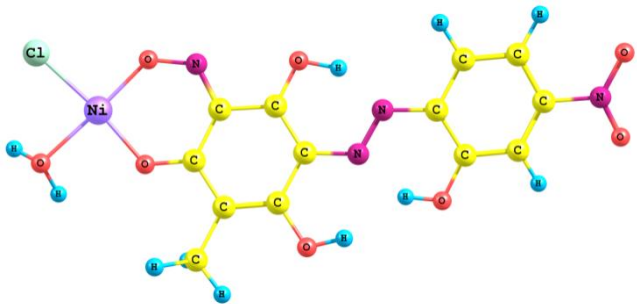
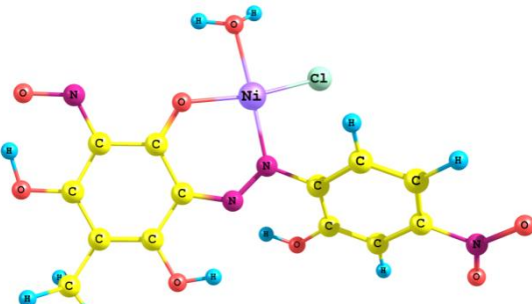
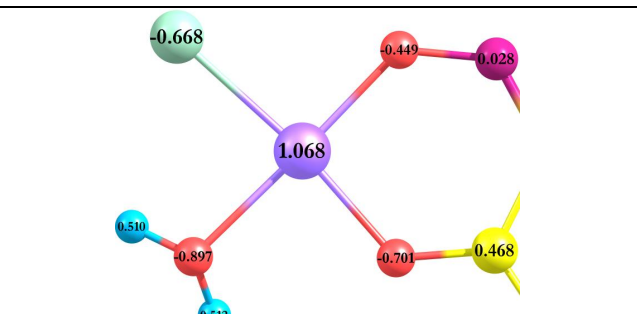
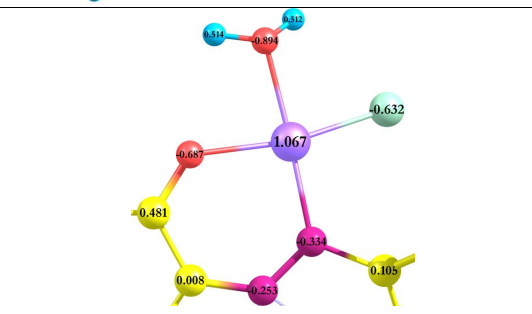


Рис. 110. Возможные способы формирования металлохелатных циклов азонитрозо-производных МФГ (на примере соединения **94**).

Для выбора между указанными структурами было проведено квантово-химическое моделирование процесса комплексообразования на примере комплексного соединения никеля(II) с красителем **88** (табл. 35). За основу расчета брали предположение, что в нейтральных растворах соединение присутствует в монодепротонированной форме. Достройка окружения катиона металла проводилась молекулами воды и хлорид-анионами.

Таблица 35.

Квантово-химическое моделирование комплексного соединения
никеля(II) с красителем **88**.

1		2	
			
			
Общая энергия			
E(общ.) = -3289.9624 Хартри		E(общ.) = -3289.9592 Хартри	
Относительная энергия			
0		8.40 кДж/моль (2.01 ккал/моль)	
Электронные спектры поглощения (TDDFT)			
λ , nm	f	λ , nm	f
536.54	0.12049	482.96	0.18126
469.84	0.05722	477.77	0.01462
467.32	0.39174	441.33	0.00196
435.97	0.08184	430.13	0.07545
418.85	0.07279	413.45	0.05680
413.33	0.03210	410.41	0.02382
406.14	0.01681	399.06	0.00695
389.47	0.08374	395.63	0.01868
388.09	0.12570	378.26	0.19451
383.03	0.01328	367.08	0.00121
375.71	0.12570		

Согласно расчетам, металлохелатный цикл с участием нитрозо-группы несколько более устойчив, чем металлохелатный цикл с участием азо-группы

(на 8.40 кДж/моль). Однако, рассчитанный характер изменения положения длинноволновой полосы по сравнению с некоординированной органической молекулой (табл. 32) в электронных спектрах указывает на батохромное смещение полосы поглощения при координации с участием нитрозо- (467 → 536 нм) или азо-группы (467 → 482 нм). Вероятно, координация металла реализуется другим способом. Не исключено, что органическая молекула входит в состав комплекса в форме дианиона и реализует сразу два металлохелатных цикла с образованием полимерных структур, аналогично определенной нами структуре комплекса меди(II) с соединением **13**, комплекс **31** (рис. 32).

Интересно, что в отличие от моноазопроизводных МФГ, осадки комплексных соединений азонитрозо-производных образуются в этанольных растворах уже в нейтральных средах, что также подтверждает иной характер координации. Всего в процессе работы было выделено и охарактеризовано 5 комплексных соединений на основе H_3L^{36} (соединение **94**). Согласно результатам химического анализа, металлокомплексам приписаны следующие формулы: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**95**), $\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (**96**), $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**97**), $\text{Cr}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**98**), $\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{36})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**99**). Исходя из принципа электронейтральности, все они содержат органические молекулы в виде моноаниона.

Характер координации соединения **94** в металлокомплексах был предложен на основании анализа ИК спектров поглощения. Так, в ИК спектре некоординированной органической молекулы **94** присутствует полоса поглощения средней интенсивности при 1581 см^{-1} , которая отсутствует в спектрах соответствующего моноазосоединения **77**. Мы отнесли эту полосу к валентным колебаниям связи N-O нитрозо-группы [171]. В ИК спектрах комплексных соединений **95** – **99** полоса поглощения 1581 см^{-1} смещается в низкочастотную область до 1577 – 1541 см^{-1} и

понижается по интенсивности, что может служить доказательством участия нитрозо-группы в координации.

В связи с тем, что азонитрозо-производные метилфлороглуцина **88 – 94** так же, как моноазо-соединения **69 – 77** в лабораторных условиях показали себя перспективными красителями шерстяных или поликапроамидных волокон, можно предположить, что наличие в их составе нитрозо-группы придаст окрашенным тканям хемосорбционные свойства, то есть обеспечит способность извлекать из растворов катионы переходных металлов. Поэтому ряд образцов был передан на исследование на предприятия текстильной промышленности (см. приложения).

2.6. Заключение и выводы из главы 2.

Таким образом, на основании анализа полученных экспериментальных данных, представленных в главе 2 настоящего исследования, можно заключить следующее.

1. Получило дальнейшее развитие экологическая проблема переработки тринитротолуола как техногенного отхода в продукцию мирного назначения, связанная с получением на основе продуктов его химической трансформации соединений, перспективных в качестве органических красителей и пигментов, обладающих фунгицидными и хемосорбционными свойствами.
2. Разработаны методы селективного получения и синтезирована серия не описанных ранее моноазо-, динитрозо- и азонитрозо-производных метилфлороглуцина, имеющих в качестве diaзосоставляющей

функционально замещенные арильные радикалы. В общей сложности выделено и охарактеризовано совокупностью физико-химических методов исследования 17 органических соединений и 22 металлокомплекса на их основе.

3. Методами рентгеноструктурного анализа и квантово-химического моделирования в сочетании с комплексом спектральных исследований (^1H ЯМР, ИК, электронная спектроскопия) установлено, что азо-производные МФГ существуют в кристаллическом состоянии и в растворах в виде азо-таутомеров, а введение нитрозо-групп приводит к стабилизации гидроксиминовых форм молекул.
4. Показано, что хелатная координация с участием ионизированных гидроксиминовых фрагментов является предпочтительной перед хелатной координацией с участием азо-группы. Ионизация гидроксиминового фрагмента смещает равновесие в сторону стабилизации нитрозо-формы соединений.
5. Систематически в ряду структурно подобных динитрозо-, моноазо- и азонитрозо-производных МФГ изучены процессы координации с катионами переходных металлов в растворах, определены константы образования 54 металлокомплексов и константы кислотной диссоциации 15 органических молекул. Установлены линейные зависимости констант образования металлокомплексов соединения **69** (динитрозо-производное МФГ) от физических характеристик иона-комплексобразователя.
6. Определено, что синтезированные азосоединения могут быть использованы как красители желто-красной гаммы для шерсти и капрона.
7. Установлено, что ряд выделенных соединений обладает фунгицидной активностью относительно плесневых грибов текстильных материалов, которая уменьшается при закреплении на ткани и комплексообразовании.

3. Производные 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9- диазапирена как объекты модифицирования фильтрующих волокон с целью придания им хемиосорбционных свойств.

Предприятия текстильной промышленности – крупнейшие потребители воды, в которых основными потребителями и источниками сброса сточных вод являются красильные и отделочные цеха [172, 173].

Традиционно [174] в сточных водах красильно-отделочных цехов химически определяются порядка 50 как органических, так и неорганических соединений, которые в зависимости от размеров частиц можно разделить на 3 типа:

- 1) Истинно растворенные примеси, которые находятся в воде в виде отдельных молекул, ионов или наноразмерных частиц (обычно катионы металлов, наночастицы их оксидов, кислотные остатки, комплексные соединения с размером частиц менее 10 мкм. Указанные соединения присутствуют в сточных водах в количествах, значительно превышающих их ПДК, что обуславливает высокую токсичность.
- 2) Коллоидные частицы (красители, синтетические ПАВ, детергенты). Присутствие этих соединений вызывают повышенную солюбилизацию и эмульгирование сточных вод и придают им неблагоприятные органолептические свойства.
- 3) Грубодисперсные примеси (волокнистые отходы, каолин, нерастворимые минеральные масла и др.).

Различные типы отходов могут взаимодействовать между собой, образуя продукты повышенной токсичности [175].

Дефицит воды, а также все возрастающее загрязнение окружающей среды отходами различных производств часто приводит к тому, что водные запасы региона становятся непригодными к употреблению даже в технологических целях. Вышесказанное повышает актуальность разработки современных высокоэффективных и экономичных технологий водоочистки, которая может быть кратко сформулирована в виде следующих основных положений:

1. Уменьшение экологической нагрузки предприятий текстильной промышленности возможно путем снижения загрязнения сточных вод токсичными для окружающей среды веществами.
2. Разработка оптимальных способов очистки сточных вод принадлежит к современным и наукоемким продуктам. Выбор способа очистки определяется составом и концентрацией опасных веществ, объемом стоков, а также медико-биологическими и экономическими факторами.
3. Наиболее перспективным направлением является разработка эффективных и экономичных методов водоочистки с внедрением систем оборотного водоснабжения и утилизацией ценных компонентов отходов производства.
4. Использование сочетания различных методов очистки: механических (фильтрация, седиментация, центрифугирование), химических (озонирование, хлорирование, рН контроль), физико-химических (коагуляция, сорбция, экстракция, ионный обмен, электрохимические и мембранные методы), биологических и др.

С экономической точки зрения выгодно сочетать в одном этапе очистку воды от различных типов примесей. С этой точки зрения, на наш взгляд, интересным подходом было бы совмещение удаления из сточных вод крупнодисперсных примесей и истинно растворенных соединений (катионов тяжелых металлов и наноразмерных частиц их оксидов) за счет

модифицирования материалов, из которых изготавливают фильтры, и придания им хемисорбционных свойств.

3.1. Получение и свойства хемосорбционных полимерных волокон (литературный обзор).

В литературе описан ряд способов получения хемосорбционных волокон, которые связаны с формированием волокон из смесей полимеров, некоторые из которых включают ионогенные группы; синтезом сополимеров с сорбционно-активными фрагментами; модифицирование фильтрующих материалов путем прививки мономеров с ионогенными и сорбционно активными фрагментами и др. [176, 177].

Например, сущность метода, предложенного фирмой «Торей» [178], состоит в формировании пространственно сшитого полимера из смеси химически модифицированного полистирола с функционально-активными группами, и полиэтилена или полипропилена в присутствии сшивающих реагентов (табл. 36). Свойства волокон представлены в табл. 36.

Таблица 36.

Свойства хемосорбционных волокон Ионекс [178].

Волокно	ТИН-100	ТИН-300	ТИН-500	ТИН-600
Активная группа	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{—NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3 \\ \text{Cl}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{—N(CH}_2\text{COONa)}_2 \end{array}$
СОЕ, ммоль/г	2.0- 2.2	~2.5	~2.0	1.5

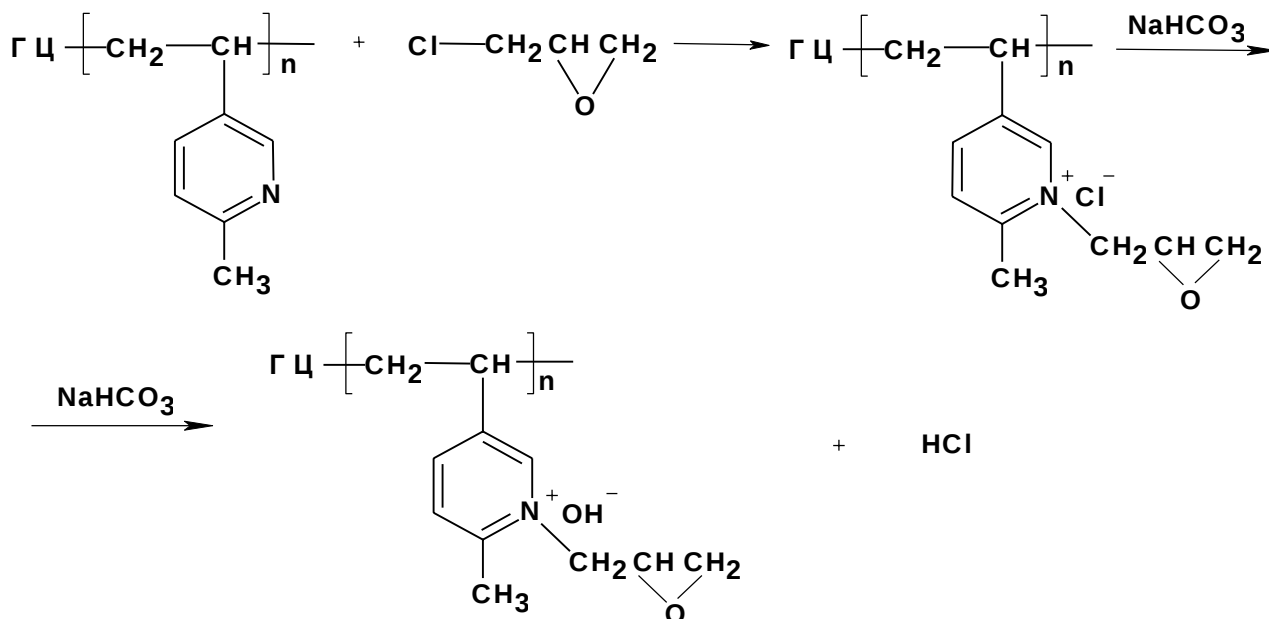
Описанный выше способ можно сочетать с другими вариантами получения сорбционно-активных материалов [179-181].

Синтез сополимеров акрилонитрила с ионогенными мономерами имеет свои недостатки, среди которых можно отметить сложность и многостадийность процесса, а также невысокую степень конверсии мономеров. В ряде случаев требуется дополнительное структурирование хемосорбционного волокна.

Химическая модификация волокнообразующих полимеров с введением функционально-активных групп [182-186] основана на щелочном омылении нитрильных групп полиакрилонитрильного волокна, механизм которого представлен в работах [187-192]. На этом принципе основано получение ряда комплексообразующих сорбентов и комплекситов основе полиакрилонитрильного волокна, содержащих амидоксимные, гидроксамовые и иольные группы [193], которые повышают его координирующую способность.

Среди существующих способов получения хемосорбционных волокон методом привитых сополимеров можно отметить прививку ионогенных мономеров, то есть непосредственное введение в волокно сорбционно-активных групп, а также прививку неионогенных мономеров, содержащих способные к конверсии функциональные группы.

В качестве ионогенных мономеров активно используют акриловую и метакриловую кислоты, 2-метил-5-винилпиридин, диметиламиноэтилметакрилат, диэтиламиноэтилметакрилат, а в качестве полимерной матрицы - гидратцеллюлозу, полиамид и полипропилен в виде волокон. Конверсия и эффективность прививочной полимеризации обеспечивается иницирующей системой, наибольшее значение среди которых имеют окислительно-восстановительные системы, в которых один из компонентов закреплен на полимерной матрице [194]:

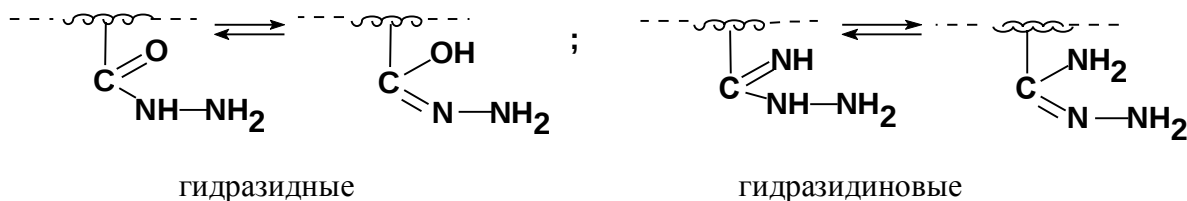


Важную роль играет также химическое модифицирование привитых сополимеров [195-202]. Использование функционально-активных привитых сополимеров имеет ряд технологических преимуществ:

- исключение стадии «сшивки» хемосорбентов с целью их перевода в водонерастворимую форму;
- высокоразвитая активная поверхность модифицированных прививкой волокон;
- возможность получения волокон с различными функциональными группами;
- возможность варьирования сорбционных свойств путем подбора природы волокнистой матрицы;
- повышение плотности распределения функциональных групп на поверхности сорбционно активных волокон [202, 203].

С позиции практического применения, привитые сополимеры имеют большие потенциальные возможности по сравнению с традиционными. Например, гидразирование нитрильных групп полиакрилонитрила придает волокнам комплексообразующие свойства [204]. Полученные таким способом хемосорбционные волокна обладают имеют сорбционную активность по отношению к катионам тяжелых металлов.

Гидразидные и гидразидиновые группы модифицированных полимерных цепей полиакрилонитрила в зависимости от pH среды присутствуют в различных таутомерных формах [200, 205-208]:

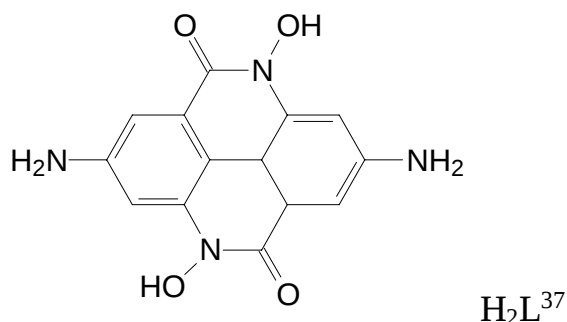


Таким образом, проведенный анализ литературы указывает на эффективность химического модифицирования многотоннажных химических волокон с помощью прививочной полимеризации неионогенных мономеров и введения сорбционно-активных групп в привитые цепи.

3.2. Изучение процессов комплексообразования производных 5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена катионами металлов в растворах.

Первоначально предполагалось провести модификацию фильтрующего волокна продуктами нитрозирования моноазопроизводных метилфлороглуцина (соединения **88-94**), которые содержат в качестве потенциального хелатирующего фрагмента гидроксиламиновую и карбонильную группы в α -положении друг к другу. Однако оказалось, что вышеуказанные соединения окрашивают фильтрующие волокна, не соединяясь с ним химическим путем. Поэтому химическую модификацию поверхности полиэфирного волокна решили проводить с помощью 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена

(H_2L^{37} , соединение **100**), который имеет аналогичные хелатообразующие фрагменты и длинную жесткую сопряженную систему π -связей:



Две аминогруппы в положениях 2 и 7 должны быть активны в реакции химического модифицирования фильтрующего волокна и способствовать закреплению молекулы.

В литературе известно, что N-гидроксипроизводные диазапирена и его структурного аналога – фенантридона способны к образованию комплексных соединений с катионами металлов [209-213], однако изучению процессов комплексообразования в растворах отводилось недостаточно внимания.

В работах [214-216] описаны изменения в электронных спектрах производных фенантрена и диазапирена при изменении pH, однако процессы комплексообразования не изучались.

Как было показано (рис. 111, 112), добавление солей металлов к раствору H_2L^{37} приводит к изменению интенсивностей полос поглощения органического соединения и появлению изобестических точек.

По результатам эксперимента определены состав константы устойчивости комплексов (табл. 37).

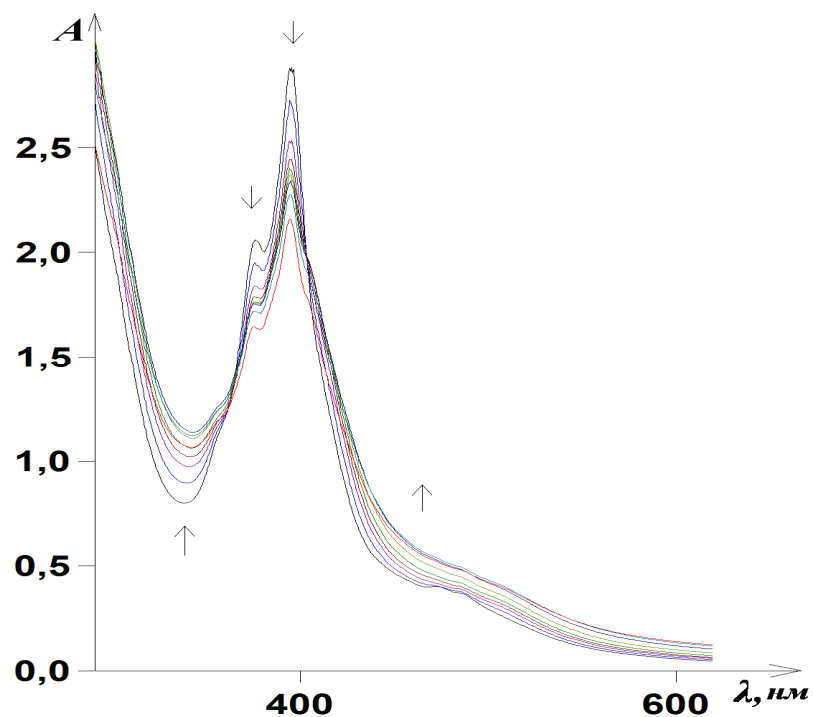


Рис. 111. Изменения в электронном спектре поглощения при титровании водно-диметилформамидного раствора H_2L^{37} водным раствором $CuCl_2$.

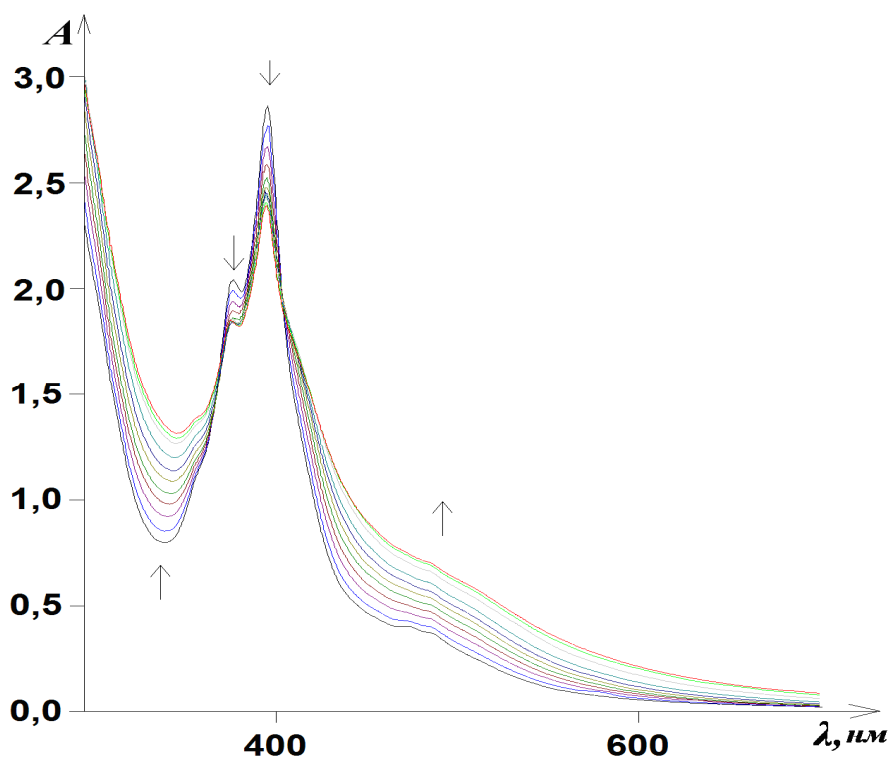


Рис. 112. Изменения в электронном спектре поглощения при титровании водно-диметилформамидного раствора H_2L^{37} водным раствором $FeCl_3$.

Таблица 37.

Состав и константы образования комплексных соединений H_2L^{37} в водно-диметилформаидных растворах.

Органическая молекула	M^{n+}	Состав комплекса, ML_n	$lg\beta$
H_2L^{37}	Cu^{2+}	CuL^{37}	5.68 ± 0.12
	Fe^{3+}	FeL^{37}	5.77 ± 0.22

3.3. Биотоксикологическая активность H_2L^{37} .

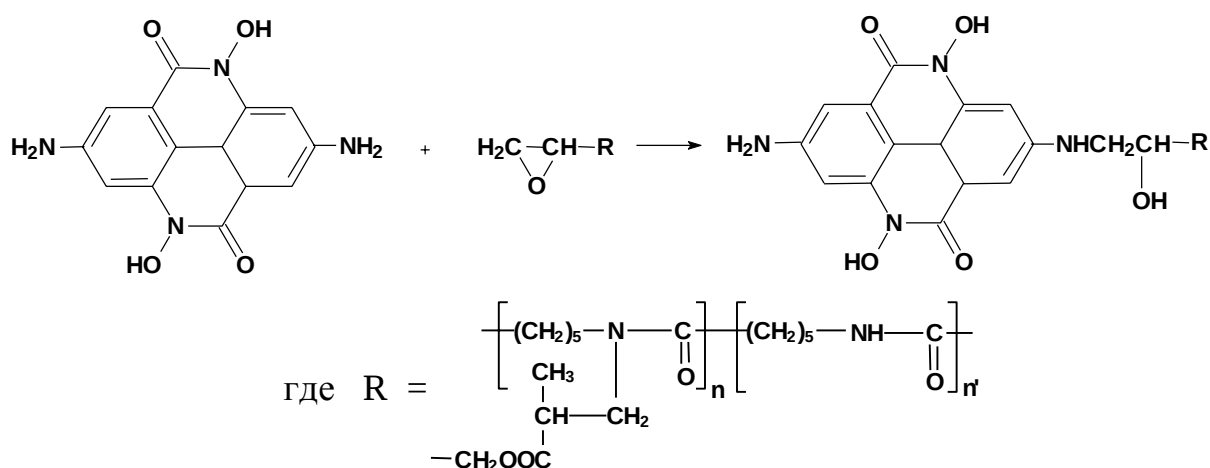
Использование соединений в качестве модификаторов фильтрующих материалов должно сочетаться с их экологической и токсикологической безопасностью. В связи с этим были проведены биотоксикологические испытания H_2L^{37} . Мутагенная активность производных пирена и фенантрена изучена в работах [217-220]. Установлено, что наибольшее влияние на мутагенные свойства соединений имеют заместители в пара-положении. Так, проказано, что наибольшую токсичность имеют 2,7-динитро- и 2,7-дикарбоксипроизводные диазапирена. Аминогруппы в орто-положениях резко снижают ДНК-повреждающие свойства.

В генотоксикологическом тесте была проверена способность H_2L^{37} оказывать влияние на пролиферативную активность клеток в меристеме проростков корешков *Allium sera* при концентрациях: 10 – 1 – 0,1 – 0,01 – 0,001 мг/л). Нарушения в протекании митоза оценивалось с помощью митотического индекса (МИ) – доли делящихся клеток от общего количества учтенных.

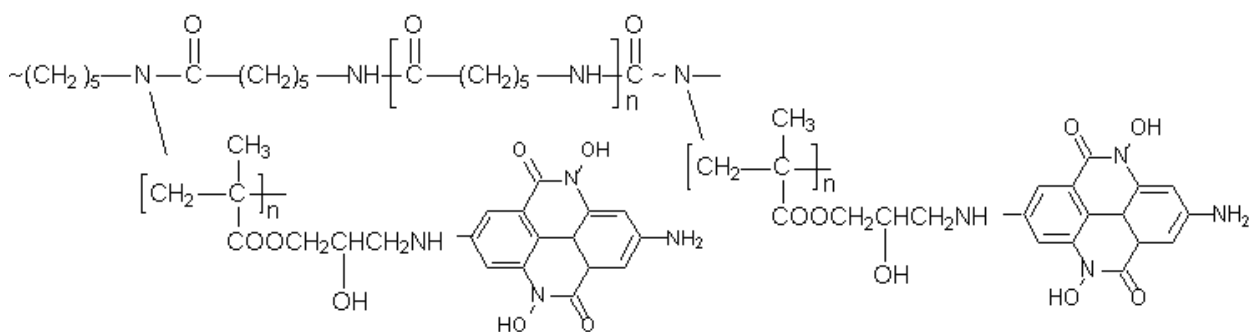
В процессе эксперимента установлено, что минимальная действующая концентрация для соединения H_2L^{37} составила 1 мг/л. Не зафиксирован также митозугнетающий эффект соединения, что может говорить о его малой токсичности несмотря на наличие конденсированного пиренового фрагмента.

3.4. Получение и свойства сорбционно-активного волокна, содержащего H_2L^{37} .

Присоединение H_2L^{37} к полимерной каприамидной матрице проводили по схеме:



Реакция нуклеофильного присоединения H_2L^{37} по аминогруппе к оксирановой группе привитого полиглицидилметакрилата приводит к раскрытию цикла:



При синтезе привитого сополимера к 0.6 г модифицированного волокна добавляли 35 мл/г диметилформамидного раствора H_2L^{37} . Реакцию проводили в течение 60 мин. при $t = 80^\circ\text{C}$.

По окончании реакции образец отжимали, промывали горячей водой (60°C) и сушили до постоянной массы при $t = 65\text{--}70^\circ\text{C}$.

Процесс контролировали по содержанию аминного азота, которое определяли аналитически [221], а также с использованием метода ИК спектроскопии (рис. 113), подтверждающей введение функциональных групп H_2L^{37} в состав волокна.

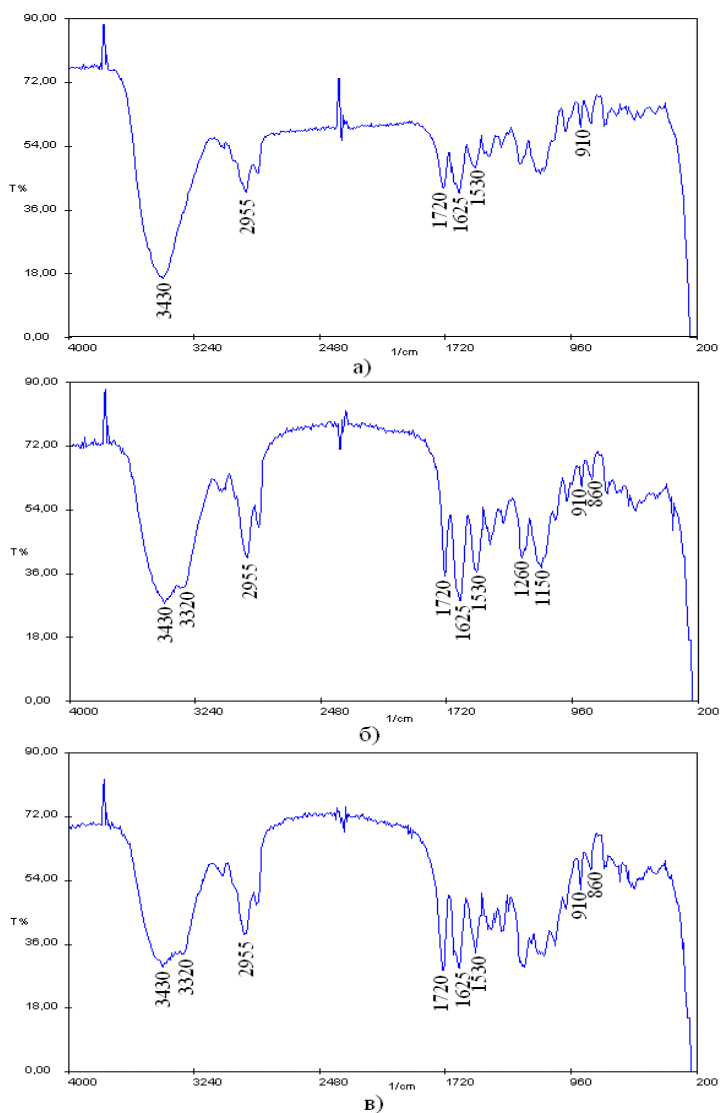


Рис. 113. ИК спектры поглощения: а) ПКА + ПГМА; б) ПКА+ПГМА, модифицированное H_2L^{37} ; в) после сорбции катионов меди(II).

Согласно микрофотографиям атомно-силовой микроскопии (рис. 114), микрорельеф поверхности волокна существенно изменяется вследствие ковалентного присоединения H_2L^{37} . Происходит выравнивание рельефа поверхности волокна. При этом значение функции U снижается с 200 до 60 нм.

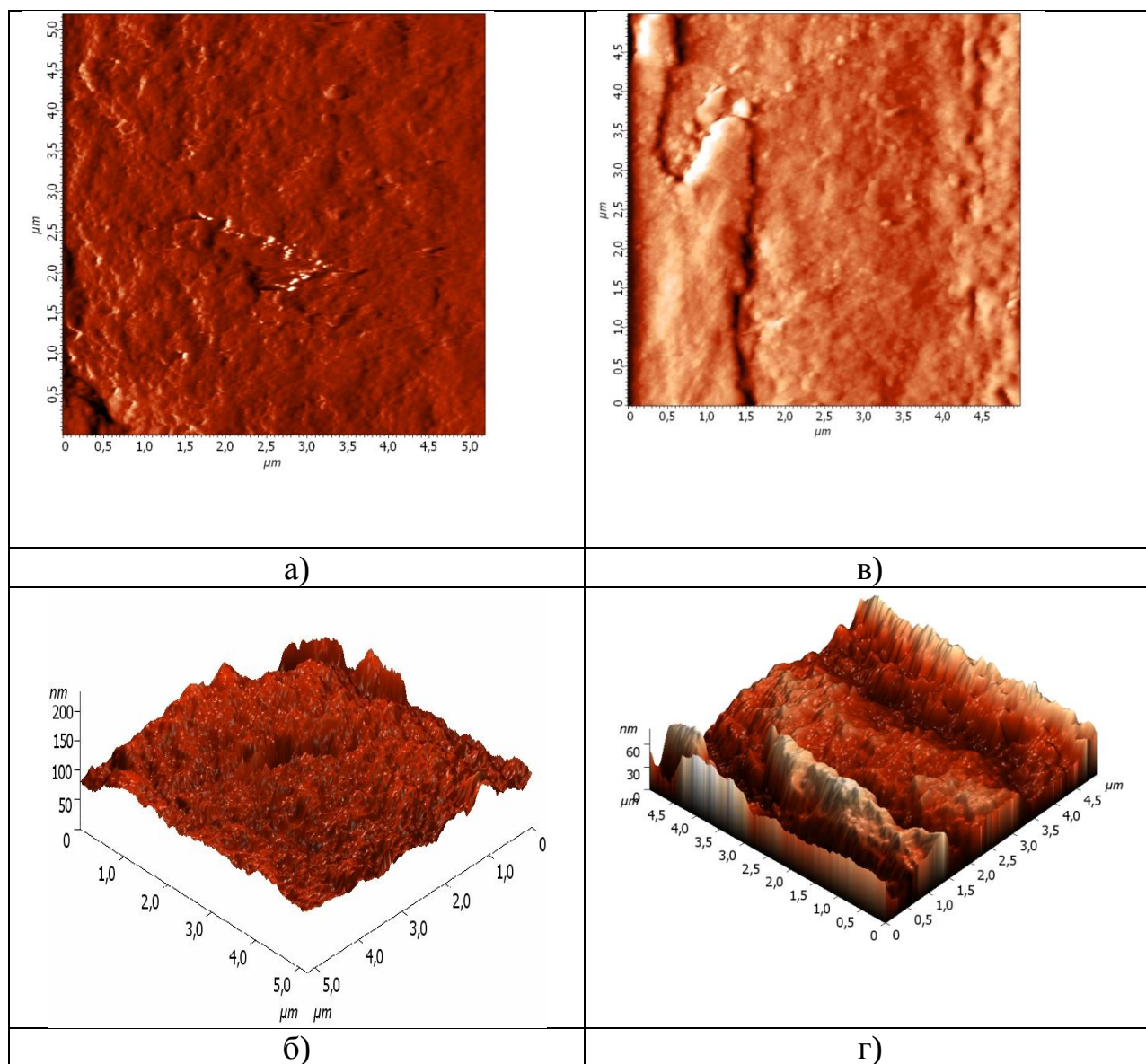


Рис. 114. Микрофотографии поверхности привитого сополимера поликапроамида (а) и полиглицидилметакрилата (б) и привитого сополимера после их модификации H_2L^{37} (в и г соответственно).

Модифицированное хелатирующими фрагментами волокно было испытано в качестве сорбента катионов Cu^{2+} и Cd^{2+} , выбор которых был обусловлен высокой экотоксичностью этих металлов.

Сорбцию проводили из модельных растворов нитрата меди(II) и кадмия (200 мг/л) при $t = 20^\circ\text{C}$ и pH 5. Количество сорбированных катионов металлов определяли с помощью металлселективных электродов. Полученные результаты приведены на рис. 115 и в табл. 38.

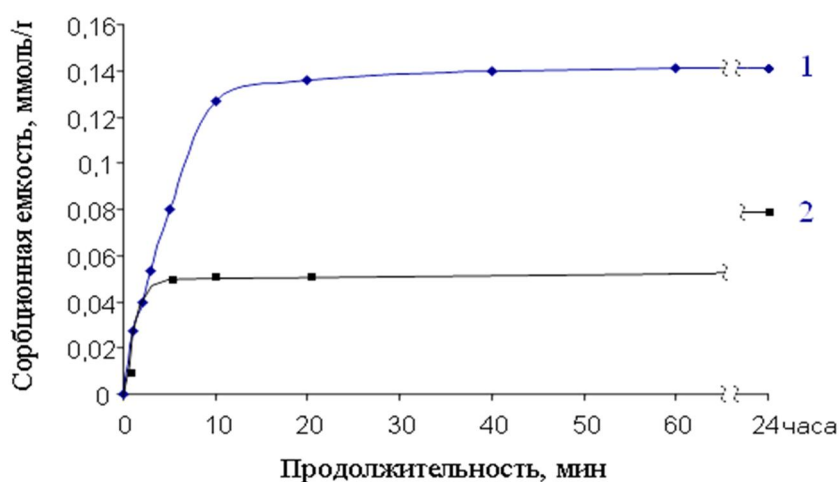


Рис. 115. Кинетические кривые сорбции ионов Cu^{2+} (1) и Cd^{2+} (2).

Как видно из рис. 115, основная хемосорбция катионов металлов из растворов осуществлялась в течение первых 10 мин. с примерно одинаковыми начальными скоростями ($2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) и $0,7 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с) для катионов меди(II) и кадмия соответственно). Итоговое поглощение катионов меди составляет 85%, а ионов кадмия – 65% от равновесных значений. Сорбционная емкость по катионам Cu^{2+} примерно в 2 раза выше, чем для Cd^{2+} . В условиях равновесия СЕ для меди(II) и кадмия составляют 0,14 ммоль/г и 0,08 ммоль/г соответственно.

Таблица 38.

Сорбционные свойства волокна после модифицирования H_2L^{37}
(COE=0.8 ммоль/г).

C(Me ²⁺), ммоль/л	Время сорбции, мин	V _{нач} , моль/(л·с)	СЕ, ммоль/г	СЕ, мг/г	Время достижения равновесия, мин
Сорбция ионов Cu ²⁺					
9.81	1	2,25·10 ⁻⁶	0.03	1.91	40
	2		0.04	2.54	
	3		0.05	3.18	
	5		0.08	5.08	
	10		0.12	7.62	
	20		0.13	8.26	
	40		0.14	8.89	
	60		0.14	8.89	
	24 часа		0.14	8.89	
Сорбция ионов Cd ²⁺					
9.28	1	0,7·10 ⁻⁶	0.008	0.95	24 часа
	2		0.043	4.77	
	3		0.048	5.33	
	5		0.051	5.71	
	10		0.051	5.71	
	20		0.051	5.71	
	24 часа		0.081	9.07	

Сложный характер ИК спектра модифицированного волокна и наложение всех основных полос поглощения его составных частей (ПКА, ПГМА, H_2L^{37}) не позволяют однозначно судить о процессе хемосорбции. Следует однако отметить, что немодифицированное волокно не обладает сорбционной активностью по отношению к катионам меди(II) и кадмия.

Микрофотографии волокна после сорбции катионов Cu^{2+} (рис. 116) указывают на появление новых структурных образований.

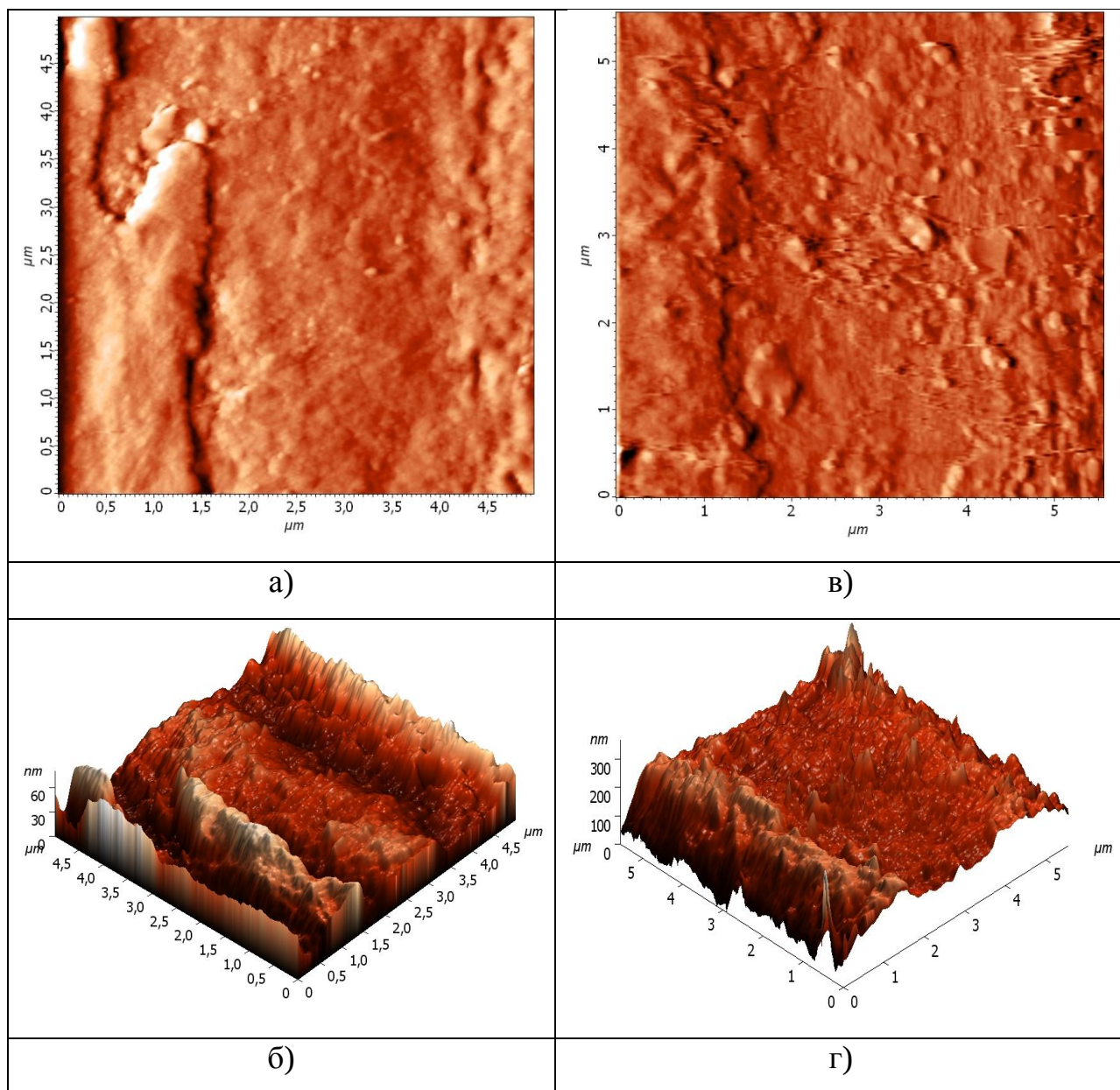


Рис. 116. Микрофотографии поверхности хемосорбционного волокна до (а, б) и после сорбции катионов меди(II) (в, г).

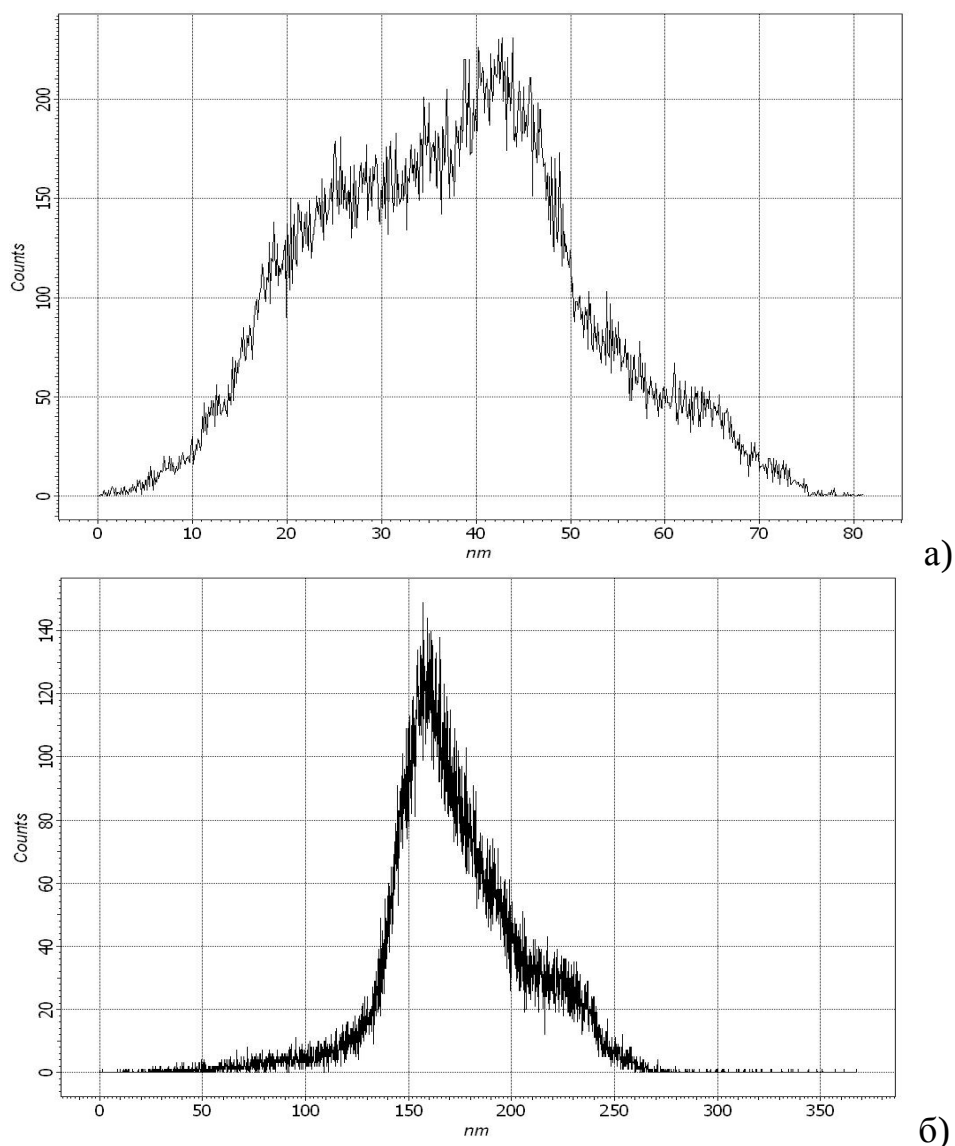


Рис. 117. Гистограммы микрорельефа поверхности волокна до (а) и после сорбции катионов меди(II) (б).

Поверхность модифицированного производным диазапирена ПКА-ПГМА волокна по высоте рельефа характеризуется наличием частиц размерами 10 нм - 70 нм с основным вкладом частиц размерами 20-50 нм (рис. 117 а). После сорбции катионов меди происходит существенная агрегация поверхностных частиц вплоть до 250 нм. Узкий мономодальный характер гистограммы (рис. 117 б) показывает преимущественное образование частиц размерами 140-190 нм.

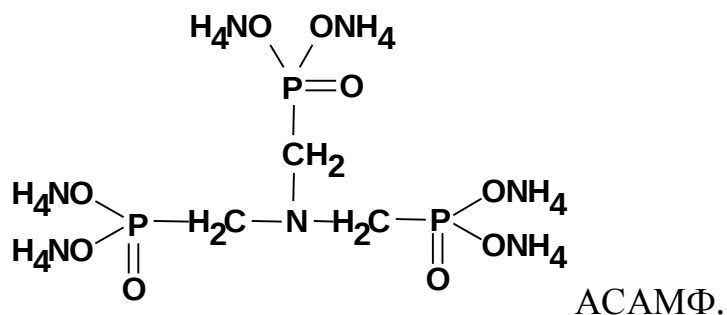
3.5. Использование H_2L^{37} для снижения горючести полипропилена.

Анализ структурных особенностей H_2L^{37} позволил предположить еще одну возможную область его практического использования, а именно, в качестве присадки для снижения горючести полипропилена.

Известно, то полипропилен в настоящее время является одним из самых востребуемых полимеров [222, 223], что связано с малым удельным весом, прочностью к истиранию, свето- и хемостойкостью, резистентностью к микроорганизмам и пр. Крупным недостатком полипропилена, однако, является его высокая горючесть (кислородный индекс 17,4%), сопровождающаяся большой скоростью горения, саже- и дымовыделением [224-226].

Придание текстильным материалам на основе полипропилена огнезащитных свойств осуществляется путем обработки замедлителями горения или огнезащитными составами, которые одновременно с подавлением горения снижают дымообразование и токсичность продуктов горения [227, 228]. Введение замедлителей горения в состав полимера, однако, часто снижают его физико-химические характеристики из-за большого количества вводимых компонентов (в некоторых случаях от 25 до 70% по массе).

Одним из наиболее широко используемых в практике замедлителей горения [229] является амино-трис-метилефосфоновая кислота (АСАМФ):



Ее преимуществом перед другими замедлителями горения являются термостабильность (температурный интервал разложения 400 - 600°C), доступность исходного сырья, высокое содержание ингибирующих горение элементов (азота и фосфора).

Мы предположили, что введение H_2L^{37} в состав огнезамедлительной системы может приводить к образованию в процессе горения стабильных фосфор-углеродных структур и улучшать тем самым прочностные свойства образующегося коксового остатка, уменьшая сажеобразование. Темно-зеленая окраска H_2L^{37} может одновременно окрашивать изделия из модифицированного полипропилена.

Проведенный эксперимент показал, что введение H_2L^{37} в состав огнезащитной смеси увеличивает выход коксового остатка с 27,0 до 36,8% (рис. 118). Кислотный индекс в этих условиях увеличивался от 27,5% в случае модифицирования полипропилена только АСАМФ до 28,4% при введении H_2L^{37} при соотношении АСАМФ : H_2L^{37} (1:1).

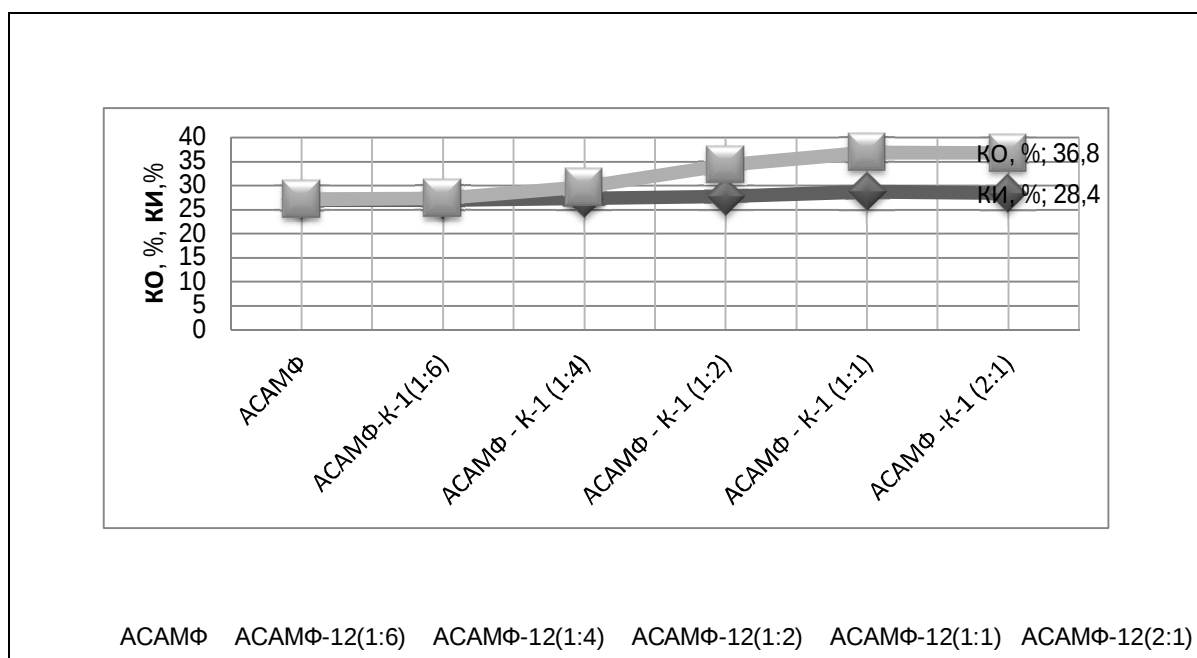


Рис. 118. Влияние количества H_2L^{37} (К-1) на величину коксового остатка и кислотного индекса композиции полипропилена.

Одновременно наблюдалось увеличение карбонизированного остатка полипропилена в процессе горения и количества фосфора в конденсированной фазе.

Термогравиметрический анализ процессов пиролиза показывает, что процесс разложения немодифицированного полипропилена начинается при 250°C и при 325°C достигает максимальной скорости 11,35 %/мин. Полное разложение заканчивается при температуре 550°C.

Добавление к полипропилену 25% по массе АСАМФ повышает температуру максимальной скорости разложения до 382°C и снижает скорость выделения летучих продуктов горения до 7,3 %/мин. Коксовый остаток при 700°C равен 5,4%.

Введение в полипропиленовую композицию смеси АСАМФ и H_2L^{37} в соотношении 1 : 1 смещает температуру максимальной скорости разложения до 412°C и увеличению коксового остатка при 700°C до 10%.

3.6. Выводы и заключения из главы 3.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. С использованием 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирина получено новое сорбционно-активное волокно и показана его эффективность при сорбции катионов меди(II) и кадмия из водных растворов.
2. Проведены токсикологические испытания, согласно которым установлено, что 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирин является низкотоксичным продуктом и может быть использован для получения экологически безопасных химических продуктов.
3. Установлено, что H_2L^{37} в смеси с АСАМФ может быть использован как замедлитель горения полипропиленовых композиций.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

4.1. Тонкослойную хроматографию проводили на хроматографической бумаге «Filtrak» с использованием элюента №1 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} : \text{NH}_4\text{OH}$ (25%-ный раствор): $\text{H}_2\text{O} = 1:1:1$).

4.2. Температура плавления органических соединений определялась с использованием аппарата BOETIUS.

4.3. Химический анализ на азот, углерод, водород, хлор проводили микрометодами в аналитической лаборатории МИТХТ им. М. В. Ломоносова на приборе CES–200.

4.4. Анализ на металлы проводили при помощи метода атомно–эмиссионной спектроскопии с индуктивно–связанной плазмой на приборе фирмы Varian 735–OES.

4.5. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C соединений регистрировали на спектрометре JEOL JNM-ECA 600 (Япония) с датчиком для ампул диаметром 5 мм; растворитель $\text{DMSO}-d_6$ (внутренний стандарт TMS) при температуре 22–24°C.

4.6. ИК спектры поглощения регистрировали на приборе ФТ 801 в интервале частот 4000–400 cm^{-1} в таблетках KBr и в виде суспензии в вазелиновом масле.

4.7. Электронные спектры поглощения водных растворов органических соединений в различных интервалах pH и в виде смесей с солями металлов при различных молярных соотношениях регистрировали на спектрофотометре Varian Cary 50 Scan в интервале длин волн 250–600 нм в кюветах с шириной 1см.

4.8. Константы депротонирования органических молекул определяли по методике [230].

4.9. Состав комплексов и константы образования в водно-этанольных растворах рассчитывали по методу насыщения [231,232].

4.10. Статистическую обработку полученных результатов для доверительного интервала 95% проводили по методике [233].

4.11. Контроль pH осуществляли с помощью потенциометра ЭВ-74 при комнатной температуре с использованием стеклянного элетрода. Калибровку проводили по свежеприготовленным буферным растворам.

4.12. ЭПР спектры порошков и растворов в ДМСО комплексов меди записаны в Казанском физико-техническом институте им. Е.К. Завойского на спектрометре ЭПР EMX/plus (Bruker) в X-диапазоне, $\nu = 9,3938$ Гц.

4.13. Квантово-химическое моделирование электронных структур нейтральных, анионных, протонированных и координированных форм органических молекул, а также их таутомеров и конформеров осуществляли в рамках теории функционала плотности DFT с использованием гибридного трехпараметрического обменного функционала Беке [234] с корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра [235] (B3LYP) [236]. Для атомов H, C, N, O использовался корреляционно–согласованный валентно–трехэкспонентный базисный набор, дополненный диффузными функциями (aug-cc-pVTZ) [237-242]. Все вычисления проводились средствами программного комплекса Firefly 7.1.G [243].

4.14. Крашение полиамидного материала проводили по стандартной методике [244-247] с использованием растворов или суспензий красителей.

4.15. Фунгицидную активность синтезированных соединений определяли методом «дисков» в виде водно-диметилформаидных суспензий или

растворов. Контроль за размножением тест-культур на обработанных дисках и вокруг них проводили через 3 суток. Фунгицидная активность определялась по характеру роста в зоне подавления микроорганизмов.

4.16. Биотестирование проводили методом оценки митозмодифицирующего эффекта химических соединений на меристематические клетки проростков корешков *Allium cepa*. Предварительно луковицы проращивались на фильтрованной водопроводной воде в течение 2-3 дней, а затем помещались в растворы испытуемых соединений. Окраска корешков проводилась 2% ацетоорсеиновым красителем. Препараты анализировались под микроскопом ЛОМО МИКМЕД – 1 при увеличениях 12,5x1,5x10 и 12,5x1,5x40. Результаты обрабатывались статистически с использованием формул для малых выборок и критерия Стьюдента, с помощью пакета программ EXCEL 2000 (Microsoft, USA).

4.17. Хемосорбционное волокно получали нагреванием 0,6 г волокна, содержащего привитой ПГМА, с 0,005%-ным раствором модификатора в диметилформамиде при 80°C в течение 60 мин. Полученный образец промывали дистиллированной водой до pH 7 и сушили до постоянной массы при температуре 65°C. Полнота протекания реакции оценивалась титриметрически по содержанию аминного азота.

4.18. Содержание аминного азота определяли титриметрически с использованием стандартного раствора хлороводородной кислоты по методу обратного титрования.

4.19. Определение статической обменной емкости волокнистого хемосорбента проводили по следующей методике. Навеску волокна (0,1 г) обрабатывали 25 мл 0,1 М раствора HCl, через 24 часа избыток кислоты оттитровывали раствором NaOH. Статическую обменную емкость рассчитывали по формуле:

$$COE = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot C}{p}, \quad \text{где}$$

V_1 – объем NaOH при титровании холостого опыта, мл;

V_2 - объем NaOH при титровании рабочего опыта, мл;

K - отношение общего объема к объему аликвотной части;

C – концентрация NaOH, моль/л;

p – масса навески волокна, г.

4.20. Набор отражений дифрактограммы порошка CuL^{14}Cl получали на приборе Huber G670 Guinier ($\text{CuK}\alpha$ излучение, λ 1,54059 Å) в МГУ им. М.В. Ломоносова при содействии д.х.н. проф. Чернышева В.В. Расшифровка кристаллической структуры проводилась с использованием программы [248]. Предварительную молекулярную модель получали DFT расчетами в вакууме по программе Природа [249]. Основные кристаллографические данные и характеристика эксперимента приведена в табл. 39.

Таблица 39.

Кристаллографические данные характеристики эксперимента и уточнения структуры CuL^3Cl .

Соединение	CuL^3Cl
Химическая формула	$[\text{Cu}(\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_6\text{O}_2)\text{Cl}]$
М	486,1
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, $P2_1/c$
a , Å	15,1520(18)
b , Å	22,1306(17)
c , Å	6,7310(14)
α , град	90,00

β , град	101,80(2)
γ , град	90,00
V , Å ³ , Z	2209,4(6), 4
D_x , г/см ³	
Излучение, λ , Å	Cu K_α , $\lambda = 1,5059$ Å
μ , мм ⁻¹	2,76
$T_{\min}$, $T_{\max}$ (K)	298
Размер образца, мм	Плоские пластины, 15×1
Дифрактометр	Guinier camera G670
Тип сканирования	$\omega/2\theta$
Учет поглощения	Нет
$\theta_{\max}$, град	75,00
Число отражений: измеренных	7101
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,019/0,024
R_1/wR_2 [все отражения]	0,019/0,088
GOOF	1,734

4.21. Основные кристаллографические данные и характеристики экспериментов при проведении рентгеноструктурных исследований приведены в табл. 40 – 44. Структуры расшифрованы прямыми методами. Атомы водорода при проведении экспериментов были локализованы в разностном синтезе Фурье, неводородные атомы уточнены МНК в приближении анизотропных тепловых колебаний, а атомы водорода – в изотропном приближении. При сборе и обработке массивов $I(hkl)$ использовались программы SHELXS-93 [250] и SHELXS-98 [251].

Таблица 40.

Кристаллографические данные характеристики эксперимента и уточнения
структуры HL¹⁴ и CuL¹³·1,5H₂O.

Соединение	HL ¹⁴	CuL ¹³ ·H ₂ O
Химическая формула	C ₂₁ H ₂₀ N ₆ O ₂	C ₁₅ H ₉ Cl ₂ CuN ₆ O ₄
M	388,43	
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ /с, 4	Моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ /а, 4
<i>a</i> , Å	8,3292(12)	11,7914(12)
<i>b</i> , Å	20,931(3)	13,6709(18)
<i>c</i> , Å	10,8865(15)	12,6916(15)
α, град	90,00	90,00
β, град	97,301(2)	107,794(12)
γ, град	90,00	90,00
<i>V</i> , Å ³	1882,6(5)	1948
<i>D</i> _х , г/см ³	1,370	0,804
Излучение, λ, Å	MoK _α 0,71073	
μ, мм ⁻¹	0,093	0,715
Размер образца, мм	0,20×0,06×0,04	0,15×0,05×0,04
Дифрактометр	Enraf– Nonius CAD–4	
Тип сканирования	ω/2θ	
Учет поглощения	Нет	нет
θ _{max} , град	26,38	25,48
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	0 ≤ <i>h</i> ≤ 10, 0 ≤ <i>k</i> ≤ 20, –11 ≤ <i>l</i> ≤ 11	0 ≤ <i>h</i> ≤ 9, –10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, –19 ≤ <i>l</i> ≤ 19

Число отражений: измеренных / независимых(N_1) [R_{int}] / с $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	16111/3846 [0.0689]/2345	4446 / 4128
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0,0524/0,0994	0,0279/0,0873
R_1/wR_2 [все отражения]	0,1044/0,1160	0,1003/0,0925
GOOF	0,997	1,136
$\Delta\rho_{\text{min}}/\Delta\rho_{\text{max}}$, э/Å ³	−0,207/−0,204	−0,226/0,278

Таблица 41.

Кристаллографические данные характеристики эксперимента и уточнения структуры HL¹ и HL².

Соединение	HL ¹	HL ²
Химическая формула	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₂
М	308.34	308.34
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, P 2(1)/c, 4	Моноклинная, P 2(1)/c, 4
a , Å	7.110(2)	10.9891(17)
b , Å	12.516(3)	16.215(3)
c , Å	17.285(4)	18.291(3)
α , град	90	90
β , град	94.21(3)	91.49(3)
γ , град	90	90
V , Å ³	1534.0(7)	1517.6(5)
D_x , г/см ³	1.335	1.280
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	

μ , мм ⁻¹	0.091	0.083
Размер образца, мм	0,44x0,1x0,1	0.80x0.20x0.15
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения	нет	нет
$\theta_{\max}$, град	10,2	25,47
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 7, 0 \leq k \leq 15,$ $-20 \leq l \leq 20$	$0 \leq h \leq 9, -10 \leq k \leq$ $10, -19 \leq l \leq 19$
Число отражений: измеренных / независимых(N_1) [R_{int}] / с $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	2877/2638	3050/2816
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1413	0.2081
R_1/wR_2 [все отражения]	0.1088	0.0346
GOOF	0.659	0.823

Таблица 42.

Кристаллографические данные характеристики эксперимента и уточнения структуры $\text{Cu}(\text{L}^2)_2$ и $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{HL}^{18})$.

Соединение	$\text{Cu}(\text{L}^2)_2$	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2 \cdot 2(\text{HL}^{18})$
Химическая формула	$\text{C}_{34}\text{H}_{30.44}\text{N}_8\text{O}_{2.22}\text{Cu}$	$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{CoN}_{12}\text{O}_{16}$
M	650.21	761.55
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная P_21/c , 4	Триклинная, P-1, 1
a , Å	10.9891(17)	7.1476(13)

b , Å	16.215(3)	8.3478(14)
c , Å	18.291(3)	15.119(3)
α , град	90	79.058(10)
β , град	97.745(2)	89.700(11)
γ , град	90	72.054(10)
V , Å ³	3229.4(9)	841.2(3)
D_x , г/см ³	1.337	1.503
Излучение, λ , Å	MoK α , 0.71073	
μ , мм ⁻¹	0.721	0.597
Размер образца, мм	0.30×0.06×0.04	0.3×0.2×0.01
Дифрактометр	Enraf-Nonius CAD-4	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения	полуэмпирический	нет
θ_{max} , град	23.0	26.00
Пределы h, k, l	-11 < h < 12, -17 < k < 17, -20 < l < 20	-8 < h < 8, -9 < k < 10, -18 < l < 18
Число отражений: измеренных / независимых(N_1) [R_{int}] / с $I > 2\sigma(I)$ (N_0)	17701 / 4480	5608/3216
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
R_1/wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1332	0.1481
R_1/wR_2 [все отражения]	0.0544	0.0623
GOOF	0.968	1.005

Таблица 43.

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры $\text{NaH}_2\text{L}^{19}$ и $\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Соединение	$\text{NaH}_2\text{L}^{19}$	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{19})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Химическая формула	$\text{NaC}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_{7,5}$	$\text{BaC}_{14}\text{H}_{30}\text{O}_{20} \text{N}_4$
М	265,16	711,70
Сингония, пр. гр., Z	Моноклинная, C 2/c	Моноклинная, C 2/c
a , Å	16,408(3)	17,235(3)
b , Å	12,446(3)	6,7360(13)
c , Å	13,716(3)	23,074(5)
α , град	90	90
β , град	126,34(3)	108,61(3)
γ , град	90	90
V , Å ³	2256,1(8)	2538,7(9)
D_x , г/см ³	1,561	1,841
Излучение, λ , Å	MoK $_{\alpha}$ 0,71073	
μ , мм ⁻¹	0,172	1,663
T, K	293(2)	
Размер образца, мм	0,50×0,30×0,20	0,33×0,12×0,07
Дифрактометр	Enraf– Nonius CAD–4	
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	
Учет поглощения; $T_{\min}$, $T_{\max}$	Нет	DEFABS; 0,7800; 0,3700
$\theta_{\max}$, град	25,47	25,47
Пределы h , k , l	$-19 \leq h \leq 15$,	$0 \leq h \leq 20$,

	$0 \leq k \leq 15,$ $-16 \leq l \leq 15$	$-8 \leq k \leq 0,$ $-27 \leq l \leq 26$
Число независимых отражений: $(N_1) / \text{с } I >$ $2\sigma(I) (N_2)$	2191/2100	2428/2346
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2	
Число параметров	200	225
Учет экстинкции, коэффициент	Да, 0,0023(6)	Нет
$R_1/wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,0280/0,0868	0,0178/0,0464
R_1/wR_2 [все отражения]	0,1160/0,1005	0,0660/0,0490
GOOF	1,056	0,968
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}, \text{ э/\AA}^3$	-0,294/0,281	-0,969/0,503

Таблица 44.

Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структуры
 $\text{CuL}^{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{L}^{14})_2$.

Соединение	$\text{CuL}^{13} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{NaL}^{14}(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{L}^{14})_2$
Эмпирическая формула	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_6$	$\text{C}_{42}\text{H}_{46}\text{N}_{12}\text{Na}_2\text{O}_8$	$\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{CoN}_{12}\text{O}_4$
M	506.75	892.89	833.77
T, K	293(2)	100(2)	100(2)
λ , Å	0.71073	0.96990	0.96990
Сингония, пр. группа, Z	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Моноклинная, $P2_1/c$, 4	Тетрагональная, $I4_1/a$, 8
a, Å	12.692(3)	17.940(4)	13.950(2)
b, Å	13.671(3)	20.672(4)	13.950(2)
c, Å	11.791(2)	11.584(2)	40.870(8)
α , град.	90	90	90
β , град.	107.79(3)	99.47(3)	90
γ , град.	90	90	90
V, Å ³	1948.0(7)	4237.7(15)	7953(3)
D, г·см ⁻³	1.728	1.400	1.393

μ	1.443	0.254	1.122
$F(000)$	472	1872	3464
Размер образца, мм	0.20x0.15x0.15	0.20x0.15x0.15	0.25x0.20x0.15
$\theta_{\max}$, град	3.198 – 28.855	3.384 – 38.156	2.852 – 30.686
Пределы h, k, l	-12<h<16 -17<k<6 -15<l<14	-18<h<22 -26<k<21 -12<l<11	-14<h<14 -14<k<14 -42<l<42
Число независимых отражений: (N_1)	4361	41699	33003
с $I > 2\sigma(I)$ (N_2)	3194	7193	2375
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	3194	4009	1746
Коррекция адсорбции	Мульти сканирование	полуэмпирический	полуэмпирический
GOOF	1.031	1.034	1.014
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0777	0.1469	0.1225
wR_2	0.0899	0.2939	0.2426
$T_{\min} / T_{\max}$	0.760 / 0.810	0.939 / 0.959	0.740 / 0.830

4.22. Синтез азопроизводных пиразолона-5 проводили по следующей методике.

1. *Диазотирование амина.* 0,005 моль амина растворили в 4,0 мл 3 М и охлаждали раствор до 5°C. Медленно в два приема добавляли 0,005 моль нитрита натрия в виде водного раствора концентрацией 200 г/л. Реакционную массу перемешивали при охлаждении 15 минут.
2. *Азосочетание.* 0,0051 моль соответствующего пиразолона-5 суспендировали в воде, добавляли 0,63 г кальцинированной соды и перемешивали суспензию до получения истинного раствора (реакцию среды контролировали по бриллиантовому желтому). Полученный раствор охлаждали до 5°C и медленно соединяли его с полученным ранее раствором диазосоединения. Слабощелочную реакцию поддерживали прибавлением 20% раствора соды в случае необходимости. Реакционную массу перемешивали в течение 1,5 час., добавляли 2,0 г хлорида натрия и перемешивали еще 0,5 час. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали небольшим количеством ледяной воды и высушивали. Полученные азопиразолоны перекристаллизовывали из этанола.

Основные характеристики выделенных соединений приведены в табл. 45.

Таблица 45.

Основные характеристики азопиразолоновых красителей

No	Соединение	Цвет	Элементный анализ. Вычислено(найдено), %					ЭСП (этанол), нм / lg ε	ИК (KBr), см ⁻¹	¹ H-ЯМР (ДМСО-d6) δ (м.д.)	MS(m/e, M ⁺)
			C	H	N						
1	H ₂ L ¹	желтый	66.65/66.43	6.21/6.74	17.27/17.19			418(4,63); 253,3(4,61)	1653 (C=O), 1600, 1595 (CN)	7.95; 7.55/7.45; 7.20; 7.05 (Ph); 3.85 (OCH ₃); 2.30 (CH ₃)	324
2	HL ²	Желто- оранжевый	70.11/70.16	6.54/6.87	18.17/18.23			403(4,41); 244(4,35)	1653 (C=O), 1600(CN)	7.95; 7.45; 7.19; 7.00; 6.50 (Ph); 2.34/2.30 (CH ₃)	308
3	H ₂ L ³	желтый	63.89/64.00	5.36/5.62	16.56/16.61			401(4,1); 244(4,12)	1667 (C=O), 1587, 1560 (CN)	7.94; 7.80; 7.45; 6.85 (Ph); 2.30 (CH ₃)	338
4	H ₃ L ⁴	желтый	47.89/47.96	4.69/4.80	15.51/15.47			401(4,1); 244(4,12)	1650 (C=O)	7.93/7.90; 7.42/7.40 (Ph); 5.35 (OH); 2.32 (CH ₃)	451
5	H ₃ L ⁵	желтый	52.30/52.34	4.65/4.99	14.35/14.28			427; 335пл.; 260	1663 (C=O)	8.10; 7.45; 7.90/7.80; 6.45 (Ph); 5.33 (OH); 2.30 (CH ₃)	390
6	H ₃ L ⁶	желтый	46.90/47.02	3.94/4.34	16.08/15.87			425; 269пл.; 260	1665 (C=O)	8.10; 7.87; 7.50/7.45 (Ph); 5.35 (OH); 2.32 (CH ₃)	435
7	H ₃ L ⁷	желтый	52.30/52.34	4.65/4.86	14.35/14.42			411,5; 256пл.; 256	1670 (C=O)	8.06/8.00; 7.48/7.45; 6.70 (Ph); 2.30 (CH ₃)	390
8	HL ⁸	желтый	70.78/71.03	6.88/7.00	17.38/17.49			389,5;	1668 (C=O)	7.95; 7.45; 7.20; 6.80/6.85;	322

								256пл.; 248		6.40 (Ph); 5 2.35/2.30; 2.10 (CH ₃)	
9	H ₂ L ⁹	желтый	54.54/54.39	4.85/5.24	14.96/14.78			412; 328пл.; 279пл.; 237	1674 (C=O)	7.95/7.90; 7.40/7.35; 7.20 (Ph); 5.32 (OH); 2.31 (CH ₃)	374
10	H ₃ L ¹⁰	желтый	48.06/48.21	4.03/4.13	13.19/13.30			398; 261,5	1655 (C=O)	7.95; 7.45; 7.15; 6.65 (Ph); 5.35 (OH); 2.30 (CH ₃)	425
11	H ₄ L ¹¹	желтый	58.37/58.48	4.90/5/21	15.13/15.15			398; 261,5	1658 (C=O)	7.98; 7.43/7.35; 7.20/7.10; 6.35 (Ph); 2.30 (CH ₃)	370
12	H ₂ L ¹²	оранжевый	44.03 (44.08)	2.46 (2.22)	20.54 (20.67)			427.0 / 4.12	3101(OH) 3068(CH _{ar}) 2971(CH ₃) 1681 (C=O) 1599(CN) 1561, 1343(NO ₂)	1.97 (3H, s, 3-CH ₃); 7.74 (1H, d, J = 2.4, H-4 pyridine); 7.90 (1H, d, J = 2.4, H-6 pyridine); 6.70-7.40 (m, CH aromatic) 13.23(s, NH); 12.28 (s, OH).	408
13	HL ¹³	оранжевый	64.94 (65.14)	5.19 (5.67)	21.64 (21.33)			423.0 / 4.17	3062(CH _{ar}) 2945(CH ₃) 1669 (C=O) 1594(CN)	2.02 (3H, s, CH ₃); 2.82 (3H, s, N-CH ₃); 2.12 (3H, s, CH ₃); 7.22-7.46 (m, CH aromatic); 12.90 (s, NH).	388
14	HL ¹⁴	желтый	59.31(59.06)	4.30 (4.27)	22.01 (22.14)			418.0 / 4.83	3065(CH _{ar}) 2948(CH ₃) 1664 (C=O) 1595(CN)	2.02 (3H, s, CH ₃); 2.82 (3H, s, N-CH ₃); 2.40 (3H, s, CH ₃); 7.22-7.46 (m, CH aromatic); 12.90 (s, NH).	445
15	HL ¹⁵	желтый	59,72	5,23 (5,27)	21,20 (21,14)			417 / 5.0	1664 (C≡)	12,98 (NH), 7,0-8,1(CH	

			(60,06)						ароматич.), 2,0-2,6 (CH ₃)	
16	HL ¹⁶	желтый	61,38 (61,29)	4,68 (4,94)	22,77 (22,53)		404 / 5.21	1674 (C=O)	12,90 (NH), 7,0-8,1 (CH ароматич.), 2,0-2,6 (CH ₃)	
17	HL ¹⁷	желтый	66,38 (66,41)	4,78 (4,56)	19,35 (19,34)		394 / 4,87	1690 (C=O)	12,80 (NH), 7,0-8,1 (CH ароматич.), 2,0-2,6 (CH ₃)	
18	HL ¹⁸	красный	*				540, 442, 350, 230	1638 (C=O)		

* Соединение охарактеризовано методом РСА

4.23. Синтез комплексных соединений производных азопиразолона-5 проводили по следующим методикам. Смешивали этанольные растворы HL¹ – HL¹² (25 мл 10⁻³ М раствора) и навески неорганической соли (хлорида или нитрата) соответствующего металла в соотношении M:L = 1:1. Реакционную смесь нагревали в течение трех часов, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры. Осадки выдерживали в маточном растворе в течение суток, центрифугировали, промывали этанолом до отрицательной пробы на неорганический анион и высушивали в эксикаторе над КОН до постоянной массы. Индивидуальность соединений контролировали кристаллооптическим методом.

Монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получали перекристаллизацией соединений из этанола.

Брутто формулы соединений и результаты химического анализа представлены в табл. 46.

Таблица 46.

Результаты химического анализа.

N	Формула	M, г/моль	Вычислено / найдено, %			
			M	C	N	H
19	CuL ₂ ¹	678,21	9,37/ 10,37	60,21/60,45	16,52/16,78	4,46/4,54
20	CuL ₂ ²	646,21	10,31/9,83	63,20/63,22	17,34/17,09	4,68/4,56
21	CuHL ³ ·4H ₂ O	456,92	13,91/13,90	44,69/44,89	12,26/12,43	4,63/4,78
22	CuHL ₂ ⁴ ·5H ₂ O	990,34	6,42/6,38	38,81/38,23	14,14/14,19	3,46/3,23
23	CuHL ₂ ⁵ ·5H ₂ O	900,00	7,06/7,01	42,69/43,24	12,45/15,76	4,03/3,36
24	CuHL ⁶	481,91	13,19/13,42	39,88/39,68	14,53/14,56	2,51/4,06
25	CuHL ⁷ ·4H ₂ O	508,97	12,49/12,77	37,76/37,54	11,01/11,45	4,16/3,98
26	CuL ¹² ·C ₂ H ₅ OH·H ₂ O	464,9	13,67/13,87	46,50/46,80	15,06/15,42	4,12/3,25
27	NiL ¹² ·2H ₂ O	430,7	13,62/14,12	41,79/42,70	16,95/17,76	2,91/3,23
28	CoL ¹² ·H ₂ O	412,9	14,26/14,70	46,50/46,94	16,95/17,76	2,91/3,23
29	SnL ¹² ·4H ₂ O	526,7	22,54/22,87	36,45/36,57	13,29/13,21	3,42/3,48
30	ZnL ¹² ·C ₂ H ₅ OH	447,0	14,54/14,92	48,32/48,52	15,66/15,57	3,58/3,42

Комплексные соединения гетарилазопиразолонов выделяли в условиях пятикратного избытка неорганической соли по следующей методике. К 25 мл 10^{-3} М горячего этанольного раствора соответствующего азопиразолона HL¹³ – HL¹⁷ при перемешивании добавляли навеску, соответствующую $1,25 \cdot 10^{-3}$ моль неорганической соли. Раствор нагревали на водяной бане до 70°C и выдерживали 20 мин. После этого добавляли 10 мл дистиллированной воды, нагревали до кипения и кипятили с обратным холодильником до начала кристаллизации. Осадки выдерживали в маточном растворе до охлаждения, центрифугировали и промывали дистиллированной водой до отрицательной пробы на неорганический анион, после чего сушили на воздухе до постоянной массы. Выход комплексных соединений составил 40 ÷ 65%. Индивидуальность выделенных соединений доказана визуальным кристаллооптическим анализом. Результаты химического анализа и брутто-формулы соединений представлены в табл. 47.

Таблица 47.

Данные химического анализа и предполагаемые формулы синтезированных соединений.

№	Соединение	М, г/моль	Содержание (вычислено / найдено), %				
			M ⁿ⁺	C	N	H	Cl
31	Cu(L ¹³)·H ₂ O	*					
32	Co(L ¹³)·2C ₂ H ₅ OH	557,9	10,56/ 10,84	40,87/ 41,20	15,06/ 13,79	3,58/ 2,18	12,73/ 12,36
33	Ni(L ¹³)·C ₂ H ₅ OH	511,7	11,47/ 12,02	39,87/ 39,22	16,41/ 15,40	2,73/ 1,97	13,88/ 13,15
34	Fe(L ¹³)Cl·3,5H ₂ O	561,5	9,97/ 10,04	32,05/ 32,82	14,96/ 14,94	2,67/ 2,01	18,96/ 19,20
35	Cu(L ¹⁴)Cl·2H ₂ O	522,4	12,16/ 12,43	48,28/ 48,06	16,09/ 15,88	4,44/ 4,67	6,79/ 6,75
36	Cu(L ¹⁴)Cl	486,0	13,06/	57,85/	17,28/	3,91/	7,30/

			13,25	57,82	18,13	4,27	7,15
37	$\text{Co}(\text{L}^{14})_2$	*					
38	$\text{Ni}(\text{L}^{14})\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	553.6	10.60/ 10,54	45.56/ 45,23	15.18/ 14,91	4.92/ 5,18	6.40/ 6,21
39	$\text{Ni}(\text{L}^{14})\text{Cl}$	481,4	12,19/ 11,88	52,35/ 51,33	17,45/ 18,60	3,54/ 4,48	7,37/ 7,42
40	$\text{Mn}(\text{L}^{14})\text{OH}$	459,0	11,98/ 12,23	54,90/ 53,87	18,30/ 20,52	4,36/ 4,82	-
41	$\text{Zn}(\text{L}^{14})\text{Cl}$	487,5	13,33/ 12,87	51,69/ 50,32	17,23/ 16,57	3,89/ 4,22	7,28/ 7,34
42	$\text{Fe}(\text{L}^{14})\text{Cl}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	528,0	9,85/ 10,12	47,73/ 49,00	15,90/ 15,88	3,97/ 4,02	13,45/ 14,12
43	$\text{Cd}(\text{L}^{14})\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	571.3	19.68/ 19,77	44.15/ 44,34	14.71/ 14,99	4.06/ 4,65	6.21/ 6,32
44	$\text{Ag}(\text{L}^{14})$	495.3	21.78/ 22,01	50.93/ 50,48	16.97/ 16,45	3.87/ 4,56	-
45	$\text{Cu}_4(\text{L}^{15})_2\text{Cl}_6\cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$	*					
46	$\text{Co}(\text{L}^{15})\text{Cl}$	538.9	10.94/ 11,03	49.04/ 48,86	18.19/ 18,00	3.37/ 3,98	6.58/ 6,37
47	$\text{Ni}(\text{L}^{15})\text{Cl}$	538.6	10.90/ 10,77	49.06/ 48,76	18.20/ 17,96	3.37/ 3,37	6.58/ 6,44
48	$\text{Zn}(\text{L}^{15})\text{Cl}$	545.3	11.99/ 12,12	48.46/ 48,54	17.98/ 18,00	3.33/ 3,45	6.50/ 6,43
49	$\text{Cu}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1188,5	5,34/ 5,77	54,52/ 53,98	16,49/ 16,52	4,21/ 3,56	5,97/ 6,32
50	$\text{Zn}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1154,0	5,63/ 5,75	56,15/ 55,58	16,98/ 16,41	3,98/ 3,94	6,15/ 5,80

51	$\text{Cd}(\text{HL}^{16})_2\text{Cl}_2$	1018.3	11.04/ 11,45	49.54/ 50,02	19.26/ 19,33	3.76/ 4,27	6.96/ 6,44
52	$\text{Cu}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1193.7	5.32/ 5,88	54.34/ 54,04	16.43/ 16,25	4.56/ 4,66	5.94/ 6,36
53	$\text{Ni}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2$	1116.8	5.26/ 5,76	58.08/ 57,77	17.56/ 17,32	4.15/ 4,86	6.35/ 6,48
54	$\text{Zn}(\text{HL}^{17})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1159.5	5.64/ 5,85	55.94/ 55,37	16.91/ 16,55	4.35/ 4,89	6.12/ 6,54

* Соединение охарактеризовано методом РСА

Комплексные соединения HL^{18} выделяли из нейтральных сред. Смешивали свежеприготовленные этанольные растворы, в 5 мл которых содержалось 10^{-3} моль органического вещества и водные растворы кристаллогидратов неорганических солей при соотношении $\text{M} : \text{L} = 1:2$. При выдерживании при комнатной температуре в течение четырех суток проходило постепенное упаривание раствора и выпадали осадки, цвета которых отличались от цветов исходных соединений, которые отфильтровывали на бумажном фильтре (белая лента), промывали небольшим количеством этанола и сушили в эксикаторе над КОН до постоянной массы. Индивидуальность подтверждали визуальным кристаллооптическим и рентгенофазовым методами анализа. Результаты химического анализа и брутто-формулы соединений представлены в табл. 48.

Таблица 48.

Результаты химического анализа.

№	Соединение	Брутто-формула	М г/мол	Вычислено/найденно, %			
				М	С	N	H
54	Fe(L ¹⁵)OH	FeC ₁₀ N ₅ H ₁₄ O ₃	308	18,20/ 18,44	38,96/ 39,04	22,72/ 22,48	4,55/ 4,23
55	Ni(L ¹⁵)OH	NiC ₁₀ N ₅ H ₁₄ O ₃	308	19,16/ 19,48	38,96/ 39,12	22,72/ 23,49	4,55/ 4,34
57	Cu(L ¹⁵)OH	CuC ₁₀ N ₅ H ₁₄ O ₃	316	20,25/ 21,07	37,97/ 8,56	22,15/ 21,76	4,43/ 5,13
58	Zn(L ¹⁵)OH·H ₂ O	ZnC ₁₀ N ₅ H ₁₆ O ₄	335	20,51/ 20,84	35,82/ 36,00	20,89/ 21,08	4,78/ 5,13
59	Cd(L ¹⁵)Cl·H ₂ O	CdC ₁₀ N ₅ H ₁₄ O ₃ Cl	419	27,43/ 26,76	28,64/ 28,97	16,71/ 17,15	3,34/ 3,23
60	Ag(L ¹⁵)	AgC ₁₀ N ₅ H ₁₃ O ₂	343	31,41/ 30,96	34,99/ 35,61	20,41/ 20,98	3,79/ 5,12

4.24. Синтез динитрозометилфлороглуцина NaH₂L¹⁹. При интенсивном перемешивании при $t = 0^\circ\text{C}$ смешивали 5 г (0,036 моль) метилфлороглуцина и 50 мл воды. К образовавшемуся раствору добавляли раствор, содержащий 6,41 г (0,09 моль) NaNO₂ в 25 мл воды и в течение 40 мин медленно добавляли 0,7 мл 50 % раствора H₂SO₄ (0,045 моль). Реакционную смесь выдерживали 30 мин. при $t = 0^\circ\text{C}$. Осадок отделяли от маточного раствора фильтрованием, перекристаллизовывали из этанола и высушивали над P₂O₅ до постоянной массы. Выход 6,35 г (84,7 %). Соединение представляет собой темно-красный кристаллический продукт. Т пл. 113-115 °C. Масс-спектр: M⁺=198, m/z=168, 101, 82. ЯМР ¹H (DMSO d₆), δ, м.д.: 1,66 (с, 3H, CH₃), 19,00 (с, 3H, 3OH). ЯМР ¹³C (DMSO d₆), δ, м.д.: 6,46, 109,09, 145,98, 176,55, 177,76. ИКС (ν, KBr, см⁻¹): 1523 (N=O), 1697 (C=O). ЭСП (этанол), λ_{max}, нм (lg ε): 273,42 (4,03), 380,55 (3,83).

Результаты химического анализа. Найдено: %: С – 35,25; Н – 3,66; N – 11,75; Na – 9,57. Для $C_7H_7N_2NaO_2$ вычислено, %: С – 35,31; Н – 2,96; N – 11,76; Na – 9,65.

4.25. Синтез комплексных соединений $NaNH_2L^{19}$ осуществляли по следующей методике.

Навеску 0,055 г ($2,5 \cdot 10^{-4}$ моль) $NaNH_2L^{19}$ растворяли в 5 мл этанола и смешивали с 5 мл раствора, содержащего $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль соответствующей неорганической соли металла и нагревали на водяной бане в течение 2 час. Осадки комплексных соединений выдерживали в маточном растворе при комнатной температуре в течение суток, после чего центрифугировали и сушили над КОН до постоянной массы. Результаты химического анализа и брутто формулы комплексных соединений приведены в табл. 49.

Таблица 49.

Результаты химического анализа и брутто формулы синтезированных соединений.

№	Соединение	Формула	М (г/моль)	Содержание (вычислено/найденно)%			
				С	N	H	M
62	$Ba(H_2L^{19})_2 \cdot 10H_2O$	$BaC_{14}H_{30}O_{20}N_4$	711,70	22,88/ 23,62	7,47/ 7,87	3,98/ 4,21	19,27/ 19,34
63	$Fe(H_2L^{19})_2$	$FeC_{14}H_{10}O_{10}N_4$	450,00	37,57/ 37,30	13,04/ 12,44	2,31/ 2,22	12,57/ 12,44
64	$Co(H_2L^{19})Cl \cdot H_2O$	$CoC_7H_7O_6N_2Cl$	309,50	28,35/ 27,14	9,64/ 9,04	0,74/ 0,68	19,06/ 19,01
65	$Ni(H_2L^{19})_2$	$NiC_{14}H_{10}O_{10}N_4$	452,70	37,68/ 37,11	12,64/ 12,37	2,34/ 2,20	13,05/ 12,96
66	$Cu(H_2L^{19})_2$	$CuC_{14}H_{10}O_{10}N_4$	457,50	36,85/ 36,72	13,08/ 12,24	2,31/ 2,19	14,17/ 13,98
67	$Zn(H_2L^{19})Cl \cdot 4H_2O$	$ZnC_7H_{13}O_9N_2Cl$	369,50	22,47/ 22,73	7,07/ 7,50	3,64/ 3,52	19,54/ 19,49
68	$Cd(H_2L^{19})_2$	$CdC_{14}H_{10}O_{10}N_4$	506,00	33,41/ 33,20	12,33/ 11,06	2,03/ 1,97	22,02/ 22,13

4.26. Методика синтеза моноазопроизводных МФГ.

Реакции диазотирования аминов. К навеске, соответствующей 0,0065 моль соответствующего амина, добавляли 10 мл воды, 1 мл 27,5% раствора HCl и нагревали до температуры 50 - 70°C до получения прозрачного раствора. Раствор охлаждали до 0°C и в течение 10 мин. при интенсивном перемешивании добавляли 10 мл раствора, содержащего 0,448 г (0,0065 моль) NaNO₂. Реакционную массу перемешивали еще 15 – 20 мин, после чего использовали в реакции азосочетания без выделения продуктов диазотирования.

Азосочетание. Смешивали 0,91 г (0,0065 моль) метилфлороглуцина с 20 мл воды. Полученную суспензию перемешивали при температуре 50°C до растворения и подкисляли 1 мл 27,5% HCl. К охлажденному до 0°C раствору медленно прибавляли раствор соответствующего диазосоединения, перемешивали реакционную массу в течение 15 мин. и выдерживали 1 час при комнатной температуре. Осадок отделяли от маточного раствора, промывали водой и сушили при температуре 40°C.

Основные характеристики полученных моноазопроизводных метилфлороглуцина представлены в табл. 50.

Таблица 50.

Основные характеристики моноазопроизводных метилфлороглуцина.

No	Соединение	Цвет	Элементный анализ. Вычислено / найдено, %			Rf, Silufol UV-254, элюент №2	Т °С пл,	ЭСП (этанол), нм / lg ε	ИК (KBr), см ⁻¹	¹ H-ЯМР (ДМСО-d6) δ (м.д.)	Выход, %
			С	Н	N						
69	(H ₃ L ²⁰)	Темно-красный	52,67 / 52,79	4,10 / 4,36	13,14 / 13,87	0,33	230-235	205,21 (4,39); 249,31 (4,03); 408,50 (4,17); 467,36 (4,36)	1668 (N=N)	1,83 (3H, с, Н-метил); 4,02 (3H, с, Н-метокси); 5,89 (1H, с, Н-МФГ); 7,83 (2H, с, Наром); 8,30 (1H, с, Наром); 10,8 (1H, с, Н-ОН); 11,4 (2H, с, Н-ОН)	73
70	(H ₄ L ²¹)	Синевато-черный	51,15 / 51,17	3,53 / 3,64	13,77 / 13,12	0,67	225-230	242,08 (4,30); 468,95 (4,12)	1662 (N=N)	1,88 (3H, с, Н-метил); 5,9 (1H, с, Н-МФГ); 7,8 (2H, с, Наром); 8,3 (1H, с, Наром); 11,0 (1H, с, Н-ОН); 11,3 (2H, с, Н- ОН)	88
71	(H ₄ L ²²)	Темно-коричневый	45,97 / 45,76	2,97 / 3,04	12,37 / 12,54	0,5	180-185	215,80 (4,53); 452,68 (4,79)	1655 (N=N)	1,9 (3H, с, Н-метил); 6,1 (1H, с, Н-МФГ); 8,2 (1H, д, Наром); 8.8 (1H, д, Наром); 10,9 (1H, с,	90

										Н-ОН); 12,6 (2Н, с, Н-ОН)	
72	(H ₃ L ²³)	Темно-коричневый	53,98 / 53,87	3,83 / 3,94	14,53 / 14,34	0,57	162-165	225,29 (4,41); 250,32 (4,17); 285,68 (3,97); 437,20 (4,95)	1655 (N=N)	1,9 (3Н, с, Н-метил); 6,1 (1Н, с, Н-МФГ); 7,7 (1Н, т, Наром); 8.1 (1Н, д, Наром); 8.3 (1Н, д, Наром); 8.8 (1Н, с, Наром); 11,0 (2Н, с, Н-ОН); 3,0 (1Н, с, Н-ОН)	95
73	(H ₃ L ²⁴)	Темно-красный	61,31 / 61,09	5,14 / 5,31	10,21 / 10,10	0,31	178	383,34 (4,23), 422,74 (4,23)	1647 (N=N)	1,92 (3Н, с, Н-метил); 3,82 (3Н, с, Н-метокси); 6,03 (1Н, с, Н-МФГ); 7,05 (2Н, с, Наром) 7,94 (2Н, с, Наром); 10,37 (2Н, с, Н-ОН); 11,2 (1Н, с, Н-ОН)	92
74	(H ₃ L ²⁵)	Оранжевый	56,03 / 56,12	3,98 / 4,06	10,05 / 10,32	0,29	197-200	418,08 (3,55)	1656 (N=N)	1,91 (3Н, с, Н-метил); 6,04 (1Н, с, Н-МФГ); 7,52 (2Н, д, Наром); 7,97 (2Н, д, Наром); 10,68 (2Н, с, Н-ОН); 12,7 (1Н, с, Н-ОН)	83
75	(H ₃ L ²⁶)	Красный	48,32 / 48,52	3,43 / 3,51	8,67 / 8,82	0,41	192-194	406,78 (3,24)	1665 (N=N)	1,92 (3Н, с, Н-метил); 6,11 (1Н, с, Н-МФГ); 7,30 (1Н, т, Наром);	81

										7,48 (1H, т, Наром); 7,78 (1H, д, Наром); 8,28 (1H, д, Наром); 10,37 (2H, с, Н-ОН)	
76	(H ₃ L ²⁷)	Коричневый	44,92 / 45,01	2,61 / 2,84	8,06 / 8,47	0,47	202- 205	381,78 (4,39)	1645 (N=N)	1,89 (3H, с, Н-метил); 6,10 (1H, с, Н-МФГ); 7,81 (2H, с, 3-Наром); 10,95 (2H, с, Н-ОН); 12,72 (1H, с, Н-ОН)	89
77	(H ₃ L ²⁸)	Черно-коричневый	69,38 / 69,66	4,79 / 4,92	9,52 / 9,89	0,31	125- 130	235,01 (4,23); 282,69 (3,83); 322,02 (3,78); 469,62 (4,31)	1650 (N=N)	1,9 (3H, с, Н-метил); 6,1 (1H, с, Н-МФГ); 7,6 (4H, м, Наром); 8,0 (3H, м, Наром)	76

4.27. Синтез комплексных соединений моноазопроизводных МФГ проводили путем смешивания этанольных растворов соответствующих азопроизводных МФГ (10^{-3} моль/л) и этанольных растворов неорганических солей металлов (10^{-3} моль/л) в соотношении 1 : 1. Растворы выдерживали на водяной бане при 60°C в течение 1 час. И добавляли по каплям 0,1 М раствор NaOH до pH 8 (контроль по универсальному индикатору). Полученные осадки выдерживали в маточном растворе при комнатной температуре в течение суток, после чего центрифугировали, промывали этанолом до отрицательной реакции на неорганический анион и высушивали над КОН до постоянной массы. Выходы соединений составили 40 – 50%.

Результаты химического анализа и брутто-формулы выделенных комплексных соединений представлены в табл. 51.

Таблица 51.

Результаты химического анализа и брутто формулы соединений.

№	Соединение	Брутто-формула	М, г/моль	Результаты анализа, вычислено (найдено/вычислено), %			
				М	С	N	H
78	$\text{Mn}_2\text{L}^{21} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{12}$	523	21,12/ 21,00	30,05/ 29,84	8,32/ 8,03	5,15/ 4,43
79	$\text{Ni}_2\text{L}^{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}_2\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_8$	459	26,01/ 25,59	33,87/ 34,04	9,37/ 9,16	4,02/ 3,30
80	$\text{CrHL}^{21} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{O}_9$	412	13,01/ 12,61	37,13/ 37,87	10,23/ 10,19	5,23/ 4,40
81	$\text{Mn}_2\text{L}^{21} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mn}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_8$	482	22,80/ 22,82	32,60/ 32,42	9,05/ 8,73	3,18/ 2,09
82	Ni_2L^{22}	$\text{Ni}_2\text{C}_{13}\text{H}_6\text{ClN}_3\text{O}_6$	453	26,14/ 25,91	34,83/ 34,47	8,99/ 9,28	2,87/ 1,33
83	$\text{Co}_2\text{L}^{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}_2\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClN}_3\text{O}_8$	490	24,16/ 24,08	32,06/ 31,89	8,96/ 8,58	2,98/ 2,06
84	$\text{CrHL}^{22} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{11}\text{ClN}_3\text{O}_8$	425	12,17/ 12,24	37,01/ 36,77	10,12/ 9,89	3,24/ 2,61
85	$\text{CrL}^{23} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{CrC}_{13}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{11}$	446	11,49/ 11,65	35,23/ 34,99	9,82/ 9,41	5,18/ 4,52
86	$\text{Ni}(\text{HL}^{23})_2$	$\text{NiC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}$	631	9,52/ 9,30	50,01/ 49,48	13,57/ 13,32	2,45/ 2,56
87	$\text{Cu}(\text{HL}^{23})_2$	$\text{CuC}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}$	636	10,12/ 9,99	48,76/ 49,10	13,48/ 13,21	2,78/ 2,54

4.27. Синтез азонитрозо-производных МФГ осуществляли путем нитрозирования соответствующего моноазосоединения. Навеску моноазокрасителя, соответствующую 0,005 моль, растворяли в 10 мл этанола, охлаждали до температуры -10°C , подкисляли 50%-ным раствором H_2SO_4 (0,002 моль) и медленно, при интенсивном перемешивании прибавляли 2 мл раствора, содержащего 0,38 г (0,005 моль) NaNO_2 . Реакционную массу перемешивали еще 30 мин., постепенно повышая температуру до комнатной. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали холодной водой и перекристаллизовывали из этанола.

Некоторые характеристики выделенных соединений представлены в табл. 52.

4.28. Синтез комплексных соединений соединения H_3L^{36} проводили путем смешивания 0,001 М этанольных растворов H_3L^{36} и навески соответствующей неорганической соли металла в молярном отношении 1 : 1 в нейтральной среде. Растворы выдерживали при интенсивном перемешивании при температуре 60°C до полного растворения соли и затем оставляли при комнатной температуре. Кристаллизация координационных соединений начиналась в течение 1-2 суток. Полученные осадки выдерживали в маточном растворе еще в течение суток и затем отделяли от маточного раствора центрифугированием и высушивали над KOH .

Результаты химического анализа и брутто-формулы выделенных соединений представлены в табл. 53.

Таблица 52.

Основные характеристики азонитрозо-производных метилфлороглуцина.

№	Соединение	Цвет	Элементный анализ. Вычислено / найдено, %			Rf, Silufol UV-254, элюент №2	Т °С пл,	ЭСП (этанол), нм / lg ε	ИК (KBr), см ⁻¹	¹ Н-ЯМР (ДМСО-d ₆) δ (м.д.)	Выход, %
			С	Н	N						
88	(H ₃ L ³⁰)	Светло-красный	48,28 / 48,52	3,47 / 3,78	16,09 / 16,45	0,35	197-200	352,32 (3,88), 424,21 (4,11)	1668 (N=N), 1520 (N=O)	1,83 (3H, с, Н-метил); 4,02 (3H, с, Н-метокси); 7,83 (2H, с, Наром); 8,30 (1H, с, Наром); 10,8 (1H, с, Н-OH); 11,4 (2H, с, Н-OH)	78
89	(H ₄ L ³¹)	Красный	46,71 / 46,54	3,02 / 3,27	16,76 / 16,38	0,70	225-230	368,92 (3,62), 548,88 (3,74)	1662 (N=N), 1520 (N=O)	,88 (3H, с, Н-метил); 7,8 (2H, с, Наром); 8,3 (1H, с, Наром); 11,0 (1H, с, Н-OH); 11,3 (2H, с, Н-OH)	88
90	(H ₄ L ³²)	Красный	45,97 / 45,76	2,97 / 3,04	12,37 / 12,54	0,36	170-171	402,13 (4,07), 424,42 (4,21)	1647 (N=N), 1520 (N=O)	1,92 (3H, с, Н-метил); 3,82 (3H, с, Н-метокси); 7,05 (2H, с, Наром) 7,94 (2H, с, Наром); 10,37	75

										(2H, с, Н-ОН); 11,2 (1H, с, Н-ОН)	
91	(H ₃ L ³³)	Желтый	50,75 / 50,96	3,28 / 3,78	13,66 / 13,92	0,33	186- 187	378,12 (3,07), 399,0 (3,55)	1656 (N=N), 1520 (N=O)	1,91 (3H, с, Н-метил); 7,52 (2H, д, Наром); 7,97 (2H, д, Наром); 10,68 (2H, с, Н-ОН); 12,7 (1H, с, Н-ОН)	80
92	(H ₃ L ³⁴)	Желто- красный	44,34 / 44,65	2,86 / 2,99	11,93 / 12,32	0,43	187- 189	368,86 (3,04), 400,1 (3,36)	1665 (N=N), 1520 (N=O)	1,92 (3H, с, Н-метил); 7,30 (1H, т, Наром); 7,48 (1H, т, Наром); 7,78 (1H, д, Наром); 8,28 (1H, д, Наром); 10,37 (2H, с, Н-ОН)	80
93	(H ₃ L ³⁵)	Светло- коричневый	41,46 / 41,85	2,14 / 2,51	11,16 / 11,69	0,50	195	352,1 (3,92), 374,12 (4,37)	1645 (N=N), 1520 (N=O)	1,89 (3H, с, Н-метил); 7,81 (2H, с, 3-Наром); 10,95 (2H, с, Н-ОН); 12,72 (1H, с, Н-ОН)	83
94	(H ₃ L ³⁶)	Коричневый	63,16 / 63,42	4,05 / 4,28	13,00 / 13,52	0,35	125- 126	425,39 (3,92), 475,7 (4,25)	1650 (N=N), 1520 (N=O)	1,9 (3H, с, Н-метил); 6,1 (1H, с, Н-МФГ); 7,6 (4H, м, Наром); 8,0 (3H, м, Наром)	80

Таблица 53.

Результаты химического анализа и брутто формулы соединений.

№	Соединение	Брутто- формула	М, г/мол ь	Результаты анализа, вычислено (найдено/вычислено), %			
				М	С	N	H
95	$\text{Cu}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CuN}_6\text{O}_{10}$	744.1 8	8.54 / 8.48	54.88 / 55.11	11.03 / 11.29	5.15 / 3.79
96	$\text{Ba}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{BaN}_6\text{O}_{14}$	890.0 2	15.4 / 15.81	45.88 / 46.15	9.62 / 9.44	5.07 / 4.08
97	$\text{Co}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{CoN}_6\text{O}_{10}$	739.5 6	7.97 / 7.49	55.22 / 54.97	10.98 / 11.36	4.44 / 3.82
98	$\text{Cr}(\text{H}_2\text{L}^{36})_2\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{ClCrN}_6\text{O}_{13}$	822.1 3	6.32 / 6.16	49.67 / 50.13	10.73 / 10.22	4.79 / 4.17
99	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^{36})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{O}_5\text{Zn}$	441.1 5	14.80 / 15.21	46.29 / 45.84	9.88 / 9.53	4.50 / 3.20

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. По разработанным и модифицированным методикам выделено и идентифицировано 35 новых органических и 64 не описанных в литературе координационных соединений с полифункциональными органическими азосоединениями на основе арил- и гетарилзамещенных пиразолил-5-она и метилфлороглуцина, совокупностью независимых методов исследования определены их состав и строение.
2. Двенадцать не описанных ранее органических соединений и их металлокомплексов выделены в виде монокристаллов и изучены методом РСА. Установлено, что как для арил- так и для гетарилазопиразолил-5-онов в кристаллическом состоянии наиболее устойчивой является гидразо-форма, которая сохраняется при переходе к анионам и металлокомплексам. Основным местом их координации катионами металлов является гидразопиразолоновый фрагмент (би- или тридентатная хелатная координация). Введение других электронодонорных фрагментов (пиридиновый и бензотиазольный заместители в пиразолоновом кольце) приводят к реализации дополнительной хелатной координации с участием пиразолонового атома азота и атома азота заместителя, что вызывает образование полимерных и многоядерных металлокомплексов и искажение геометрии центрального иона.
3. Методами квантово-химического моделирования в совокупности со спектроскопическими исследованиями показано, что азо-производные МФГ существуют в кристаллическом состоянии и в растворах в виде азотаутомеров, а введение нитрозо-групп приводит к стабилизации гидроксиминовых форм молекул.
4. Проведено моделирование металлохелатных циклов азо- и азонитрозо производных метилфлороглуцина. Установлено, что в процессе комплексообразования участвует дважды депротонированная форма

органических молекул. Согласно расчетам, металлохелатный цикл с участием нитрозо-группы на 8.40 кДж/моль более устойчив, чем металлохелатный цикл с участием азо-группы.

5. В ряду структурно подобных арил- и гетарилазопиразолонов-5, динитрозо-, моноазо- и азонитрозо-производных МФГ изучены процессы комплексообразования в растворах, установлены линейные зависимости констант образования металлокомплексов от физических характеристик иона-комплексообразователя.
6. Показана способность азопроизводных пиразолона-5 и МФГ и их металлокомплексов стойко окрашивать полиамидное и шерстяное волокно в желто-красные цвета; окрашенные образцы обладают высокой устойчивостью к действию физико-химических факторов и дополнительно проявляют фунгицидные свойства по отношению к штаммам микроорганизмов, развивающихся на текстильных материалах.
7. Модифицированием поликапроамидного волокна получено новое сорбционно-активное волокно и показана его активность в реакциях сорбции катионов меди и кадмия из водных растворов.
8. Установлено, что добавление 2,7-диамино-4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-диазапирена в композицию замедлителя горения способствует снижению горючести полипропилена.

Литература.

1. Г. Цоллингер. Химия азокрасителей. Л.: Госхимиздат, 1960. 363с.
2. Б.И. Степанов. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1984. 592 с.
3. R. Jones, A.J. Ryan, S. Sternhell, S.E. Wright. The structures of some 5-pyrazolones and derived 4-arylaazo-5pyrazolones. *Tetrahedron*, 1963. V. 19. P. 1497-1507.
4. S. Arora. Azo dyes-Preparation & properties. Purushottam Gupta, 2009-2010.
5. R.H. Wiley, P.F. Wiley. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Pyrazolones, Pyrazolidones, and Derivatives . New York: John Wiley & Sons, 1964. 539 p.
6. V. Krystof, P. Cankar, I. Frysova, J. Slouka, G. Kontopidis, P. Dzubak, M. Hajduch, W.F. Deazevedo, M. Paprskarova, M. Orsag, J. Rolcik, A. Latr, P.M. Fischer, M. Strnad . 4-arylaazo-3,5-diamino-lh-pyrazole CDK inhibitors: sar study, crystal structure in complex with CDK2, selectivity, and cellular effects. *J. Med. Chem.*, 2006. V. 49, №. 22. P. 6500-6509.
7. S. Bondock, W. Fadaly, M.A. Metwally. Synthesis and antimicrobial activity of some new thiazole, thiophene and pyrazole derivatives containing benzothiazole moietyOriginal. *Eur. J. Med. Chem.*, 2010. V. 45. P. 3692-3701.
8. M.A. Metwally, M.A. Gouda, A.N. Harmal, A.M. Khalil. Synthesis, antitumor, cytotoxic and antioxidant evaluation of some new pyrazolotriazines attached to antipyrine moiety. *Eur. J. Med. Chem.*, 2012. V. 56. P. 254-262.
9. G.H. Elgemeie, M.H. Helal, H.M. El-Sayed. Recent trends in synthesis and application of nitrogen heterocyclic azo dyes. *Pigment & Resin Technology*, 2001. V. 30. P. 210-228.
10. J.S. Casas, M.S. Garcia-Tasende, A. Sanchez, J. Sordo, A. Touceda. Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview. *Coord. Chem. Rev.*, 2007. V. 251. P. 1561-1589.

11. F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari. Acylpyrazolone ligands: Synthesis, structures, metal coordination chemistry and applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2005. V. 249. P. 2909-2945.
12. О.В. Королев. Синтез и исследование новых азосоединений на основе пиразолона-5. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2012. 116 с.
13. Н. Ван. Синтез и физико-химические исследования комплексных соединений переходных металлов с N-гетероциклическими производными азопиразолона-5. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2015. 182с.
14. Abrahart, E.N. Dyes and their intermediates. New York: Chem. Pub. Co., 1977. 265 p.
15. А. Манджини. Цвет и красители. М.: Химия. 1983.
16. К. Венкатарман. Химия синтетических красителей. Л.: Химия, 1977. Т.5.432 с.
17. Е.В. Никифоров. Координационные соединения Zd-металлов с производными 1-фенил-3-метил-4-арилазо(арилгидразоно)-пиразолона-5. Дисс. ... к.х.н. М., 1990, 151 с.
18. F.A. Snavely, W.S. Trahanovsky, F.H. Suydam. Infrared Study of Arylazopyrazolone Compounds and Their Copper Derivatives. *J. Org. Chem.*, 1962. V. 27. P. 994-997.
19. A.D Garnovskii, A.P. Sadimenko Five- and Six-Membered Heteroaromatic Compounds as a and n Ligands. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 1998. V. 72. P. 1-79.
20. Л.Г. Кузьмина, Л.П. Григорьева, Ю.Т. Стручков, З.И. Ежова, Б.Е. Зайцев, В.Л. Зайцева, П.П. Пронькин. Рентгеноструктурное исследование и спектральное изучение 1-фенил-3-метил-4-(2',4'-диметилфенилазо) пиразолона-5. *Х. Гетероц. Соед.* 1985. № 6. С. 816-821. 21. А. Whitaker. The crystal structure of 1-phenil-3-methyl-4-(2,5-dichlorophenylazo)-pyrazole-5-one. *Acta Cryst.*, 1988. V. 44, No 10. P. 1767-1770.
22. A. Whitaker. Crystal structures of azo colorants derived from pyrazolone. *JSDS.*, 1995. V. 111. P. 66-72.

23. L. Hong, Q. Yu, R-X. Hu, Z-Y. Zhou, X-G. Zhou. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of a copper(II) complex of the Schiff-base derived from picolinaldehyde N-oxide and 4-aminoantipyrine. *Trans. Met. Chem.*, 2002. V. 27. P. 454-457.
24. W. Holzer, R.M. Claramunt, M.P. Torralba, D. Guggi, T.H. Brehmer. Spiro-Fused (C2)-Azirino-(C4)-pyrazolones, a New Heterocyclic System. Synthesis, Spectroscopic Studies and X-ray Structure Analysis. *J.Org. Chem.*, 2003. V. 68. P. 7943-7950.
25. A. Singh, R. Choi, B. Choi, J. Koh. Synthesis and properties of some novel pyrazolone-based heterocyclic azo disperse dyes containing a fluorosulfonyl group. *Dyes & Pigments*, 2012. V. 95. P. 580-586.
26. W. Holzer, R.M. Claramunt, M.P.Torralba, D. Guggi, T.H. Brehmer. The Structure of 4-Benzoyl-5-methyl-2-phenylpyrazol-3-one Oxime and Its Methyl Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, V. 2003. P.1209-1219.
27. F.A. Snavely, W.S. Trachanowsky, F.H. Suydam. Infrared study of arylazopyrazolon compounds and their copper derivatives. *J. Org. Chem.*, 1962. V. 27. P. 994-997.
28. J. Elguero, R. Jacquier, G. Tarago. Recherches dans la serie des azoles. XII. Structures des phenylazo-4-pyrazolones-5. *Bull. Soc. Chim. France*, 1966. No 9. P. 2990-2995.
29. H. Kamada, S. Ito, M. Toda. Absorption spectra of phenylazopyrazolones in the ionized state . *J. Chim. Soc. Japan. Pure Chem. Soc*, 1967. V. 88. No 8. P. 826-830.
30. N. C. Scherrer, Z. Stefan, D. Francoise, F. Annette, K. Renate. Synthetic organic pigments of the 20th and 21st century relevant to artist's paints: Raman spectra reference collection. *Spectrochimica Acta Part A.*, 2009. V. 73. P. 505-524.
31. P. Nikolov, F. Fratev, S. Stoyanov, O. E. Polansky. Fluorescence and Absorption Spectra of Phenylazopyrazolone Dyes. *Z. Naturforsch*, 1981. V. 36a. P. 191-196.

32. G. Liu, L. Liu, D. Jia, K. Yu. The crystal structure of 1-phenyl-3-methyl-4-(salicylaldehyde hydrazone)-propenylidene-5-pyrazolone. *J. Chem. Cryst.*, 2005. V. 35, No 6. P. 497-501.
33. W. Pelz, W. Puschel, H. Shelenberger, K. Löffler. Ringespaltung von Azopyrazolonen zu Osazonen und deren oxidative Kupplung mit Farmentwischern. *Angev. Chem.*, 1960. No 24. P. 967-973.
34. R. Jones, A.J. Ryan, S. Sternhell, S.E. Wright. The structures of some 5-pyrazolones and derived 4-arylaazo-5pyrazolones. *Tetrahedron*, 1963. V. 19. P. 1497-1507.
35. H. Kamada, S. Ito, M. Toda. Absorption spectra of phenylazopyrazolones in the ionized state. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc*, 1967'. V.88. No 8. P. 826-830.
36. Д. Симов, Ст. Стоянов, Ст. Димов . Исследование электронной структуры и возможной азохинонгидразонной таутомерии некоторых гидроксиязокрасителей. Г.С. У. "Св. Климент Охридски" Хим. факултет, 1979. Т. 74. С. 155-165.
37. V. Madajova, I. Zelensky. Influence of structure of some azo compounds of their acid-base properties and reduction. *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 1981. V. 46. P. 987-1001.
38. R.A. Parent. Synthesis, Purification and Characterization of the Pyrazolone Colorants. *J. Soc. Dyers Color*, 1976. V. 92. P. 371-377.
39. И.О. Иоффе, Л.М. Крюкова, Л.Ю. Ким. Производные 1-фенил-3-метил-4,5-дикетопиразолина. Строение и свойства 4-фенилгидразонов 1-фенил-3-метил-4,5-дикетопиразолина. *Ж. орг. Химии*, 1982. Т. 7. № 10. С. 2193-2196.
40. M. Dakiky, L Nemcova. Aggregation of 0,0'- Dihydroxy azo Dyes III. Effect of cationic, anionic and non-ionic surfactants on the electronic spectra of 2-hydroxy-5-nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4"-sulfophenyl)-5-pyrazolone]. *Dyes and Pigments*, 2000. V. 44, No 2. P. 181-193.

41. Б.Е. Зайцев, Е.В. Никифоров, М.А. Рябов, Г.В. Шебан. Влияние pH среды на электронные спектры поглощения и структуру 3-метил-1-фенил-4-фенилазо-5-пиразолона. Химия гетероц. соедин., 1991. №10. С. 1331-1336.
42. J. Arrian, J.P. Campillo, J. Elguero, J.M. Pereilo. Etude par des methods semi-empiriques de la chemie theorique dans la serie des pyrazolones. VII. Sur le probleme de la tautomerie des phenylazopyrazolones. Tetrahedron, 1974. V. 30. P. 1345-1352.
43. S.Y. Ming, I.J. Wang. A facile syntheses and absorption characteristics of some monoazo dyes in bis-heterocyclic aromatic systems part I: Synthesis of polysubstituted-5-(2-pyrido-5-yl and 5-pyrazolo-4-yl)azo-thiophene derivatives. Dyes and Pigments, 2004. V. 62. No 2. P. 173-180.
44. K. Fikret, N. Ertan. Hetarylazo disperse dyes derived from 3-methyl-1-(3',5'-dipiperidino-s-triazinyl)-5-pyrazolone as coupling component. Dyes and Pigments, 2002. V. 55. No 1. P. 99-108.
45. L. Xiaoyi, Y. Wu, D. Gu, G. Fuxi. Spectral, thermal and optical properties of metal(II)-azo complexes for optical recording media. Dyes and Pigments, 2010. V. 86. P. 182-189.
46. M.A. Metwally, M.A. Gouda, N.A. Harmal, A.M. Khalil. 3-Iminobutanenitrile as Building Block for the Synthesis of Substituted Pyrazolo[1,5-a]pyrimidines with Antitumor and Antioxidant Activities. Int. J. Modern Org. Chem., 2012, V. 1. No 2. P. 96-114.
47. S.S. Ahmad, A.M. Abdallah, A.K. Mohamed. A new one-pot synthesis of novel hetarylazo-heterocyclic colorants and study of their solvatochromic properties. J. Adv. Res. 2014.
48. H. Balli, H. Ritter. Zur tautomerie von 0,0'-diamino- und. Dyes and pigments, 1981. V. 2. P.93-124.
49. K. Fati, K. Fikret. Synthesis and absorption spectra of some novel heterocyclic disazo dyes derived from pyridone and pyrazolone derivatives. Dyes and Pigments, 2008. V. 76. No 1. P. 147-157.

50. N. Ertan . Synthesis of some hetarylazopyrazolone dyes and solvent effects on their absorption spectra . *Dyes and Pigments*, 1999. V. 44. No 1. P. 41—48.
51. P.R. Shukla, Ch. Srivastava. Some transition metal complexes derived from the heterocyclic ligands: 3-methyl-4-aryazo-pyrazol-5-ones». *J. Inorg. Chem. Soc.*, 1981. V. 58. No 10. P. 937-939.
52. Kraska, J. Kuswik. Zawiezinowe barwniki metalokompleksowe typu 1:2 do barwienia wlokien polyamidowych procesie w ich wytwarzania. *J. Przegląd Włokienniczy*, 1983. P. 369-372.
53. D.M. Lewis, M.S. Otterburn, D.R. Savage. Preparation and characterization of dye-metal complexes formed during the "Keratraus" process. *J. Soc. Dyers Color.*, 1984. V. 100. No 9. P. 264-267.
54. P.K. Radnakrishnan. Lanthanide nitrate complexes of 4-(2',4'-dihydroxyphenylazo)-antipyrine. *J. Less-Corn. Met.*, 1985. V. 107. P. 45-50.
55. G. Schetty, P. Beffa. Zur Prage der Koordinationsweise von Chrom Komplexen. *Helv. Chim. Acta*, 1967. V. 50. No 2-3. P. 15-23.
56. H.S. Verma, S.C. Rastogi, R.C. Saxena, K.C. Mathyr. Novel Coordination compounds of Lanthanides with 1-phenyl-3-methyl-4(2'-carboxyphenylazo)pyrazol-5-one. *J. Ind. Chem. Soc.*, 1981. V. 58. No 2. P. 188-189.
57. Д. Симов, Л. Прангова, Ст. Томов. Върху получаването на Няком багрила и техните хромени и кобалтови комплекса, произведена на диазокомпонентите 2-аминофенол-4-сулфамид. Годминик на Софийския Университет "Климент Охридски", Химически факултет. 1965/66. Т. 60. С. 1-26.
58. G.B. El-Hefnawy, M.A. El-Borari, El- Said A. Aly, A.A. Gabr. Preparation of Cr(III), Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with axopyrazolone derivatives and their dyeing performance on wool fabric. *Ind. J. Fibre & Textile Res.*, 1992. V. 17. P. 87-91.

59. L.C. Emeleus, D.C. Cupertino, S.G. Harris, S. Owens, S. Parsons, R.M. Swart, P.A. Tasker, D.J. White. Diazopyrazolones as weak solvent extractants for copper from ammonia leach solutions. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001. P.1239-1245.
60. M. Wang, K. Funabiki, M. Matsui. Synthesis and properties of bis(hetaryl)azo dyes. *Dyes and Pigments*, 2003. V. 57. P. 77-86.
61. W. Bansse, N. Jager, E. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, A. Lehmann, H. Mehner. Zinn(IV)-Komplexe mit diaciden Azo(hydrazono)verbindungen. Kristallstruktur von Bis[4-(2'-hydroxyphenylazo)-3-methyl-lphenyl-pyrazol-5-onato(2-)]zinn(IV). *Z Naturforsch*, 1997. V. 52b. P. 237-242.
62. F.J. Lalor, T.J. Desmond, G.M. Cotter, C.A. Shanahan, G. Ferguson, M. Parvez, B. Ruhl. Well-defined ethylene polymerisation catalysts derived from bis(imido) chromium(VI) precursors. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995. V. 16. P. 1709-1711.
63. F.A. Snavely, W.C. Ferneling, B.E. Douglas. Relative stabilities of metal derivatives of 0,0'-dihydroxy azodyes. *J. Soc. Dyers Colour.*, 1957. V. 3. P. 491-495.
64. K.C. Mathur, G.S. Saharia, H. Sharma, R.C. Saxena. Copper (II) chelates of 1-simple/substituted-4-arylazo-2-pyrazolin-5-ones. *Metals and Minerals Reviews*, 1983. No 9. P. 232-234.
65. S.A. Abdel-Latif, H.B. Hassib. Studies of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) chelates with 3-phenyl-4-(p-methoxyphenylazo)-5-pyrazolone. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2002. V. 68. P. 983-995.
66. K. Mohanan, C.J. Athira, Y. Sindhu, M.S. Sujamol. Synthesis, spectroscopic characterization and thermal studies of some lanthanide(III) nitrate complexes with a hydrazo derivative of 4-aminoantipirine. *J. Rare Earths*, 2009. V. 27. No 5rP. 705-710.
67. A. Emandi, M. Calinescu, A. Meghea. Effects of added metal ions on the behaviour of the azo chromophore in heterocyclic copolymers. *Nonlinear Optics. Quantum Optics*, 2005. V. 32. No 4. P. 269-284.

68. H.B. Hassib, S.A. Abdel-Latif. Potentiometric, spectrometric, thermal and conductimetric studies on some 3-phenyl-4-(aryazo)-5-pyrazolones and their complexes with divalent cobalt metal ion. *Spectroch. Acta*, 2003. V. 59A. No 11. P. 2425-2434.
69. A.K. Jain, R.N. Goyal, D.D. Agarval. Stepwise stability constants and thermodynamic functions of 1-phenyl-3-methyl-4-(2'-hydroxyphenyl) hydrazono-2-pyrazoline-5-one complexes with transition metals. *Therm. Acta*, 1981. V. 47. P. 243-245.
70. R. Jain, D.D. Agarval, A.K. Jain. Stepwise stability constants and thermodynamic function of 4-(2'-hydroxyphenyl)-hydrazono-N-benzyl-3-methyl-2-pyrazoline-5-one (HBST) and its metal derivatives. *Therm. Acta*, 1981. V. 46. P. 61-63.
71. E. Hakaila. The stability of the copper(II)-eriochrome red B complex and the compleximetric titration of copper(II) ion. *Anal. Lett.*, 1970. V. 3. P. 273-277.
72. S. Scheibye, A.A. El-Barbary, S.O. Lawesson, H. Fritz, G. Rihs. Studies on organophosphorus compounds-XLI: Formation of 3-pyrazoline-5-thione disulfides from 3,5-pyrazolidinediones. C-alkylation of 3,5-pyrazolidinediones. *Tetrahedron*, 1982. V. 38. P. 3753-3760.
73. M.N. El-Haddad, K.M. Elattar. Role of novel oxazocine derivative as corrosion inhibitor for 304 stainless steel in acidic chloride pickling solutions. *Res. Chem. Intermed.*, 2013. V. 39. No 7. P. 3135-3149.
74. L. Hong, X.-W. Wang, Z.-F. Chen, L. Huang, H.-L. Zou, J. Zhoua, K.-B. Yu. Aquabis(1,5-dimethyl-2-phenyl-4-{[(E)-4-pyridyl-methylene-kN]amino}pyrazolidin-3-one)-dinitratonickel(II). *Acta Cryst.*, 2004. V. 60E. P. m294-m296.
75. A.Z. El-Sonbati, M.A. Diab, A.A. El-Bindary, A.M. Eldesoky, Sh.M. Morgan. Correlation between ionic radii of metals and thermal decomposition of supramolecular structure of azodye complexes. *Spectrochim. Acta*, 2015. V. 135A. P. 774-791.
76. В.Ф. Бородин *Химия красителей*. М.: Химия. 1981. 83 с.

77. О.В. Ковальчукова, Н. Ван, И.Н. Полякова, СБ. Страшнова, В.С. Сергиенко, П.В. Страшнов. Комплексные соединения d-металлов с 4-(2-(1,5-диметил-3-оксо-2-фенилпиразолидинил)гидразоно)-3-метил-1-фенилпиразолоном-5. Кристаллическая и молекулярная структура $C_{21}H_{20}N_6O_2$. Ж. Неорган. Хим., 2015. Т.60. № 1. С.58-65.
78. C.Wittwer. Uber die wertigkeit des Kobalts in Azofarbstoff-komplexen. *Helv. Chim. Acta*, 1968. V. 51, No.1. S. 1691-1698.
79. J.A. Connor, R.J. Kennedy, H.M. Dawes, M.B. Hursthouse, N.P.C. Walker. *J. Chem. Soc, Perkin Trans.*, 1990, V. 2, P. 203.
80. B. Golinski, G. Reck, L. Kutschabsky. The crystal structure of azopigment 1-phenyl-3-methyl-4-(4'-chlorophenylazo)-pyrazolone-5. *Z Kristallogr.*, 1982, V. 158. P. 271-278.
81. A. Whitaker. CI Pigment Yellow 60, 4-(2-chloro-phenylhydrazono)-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone. *Acta Cryst.*, 1988, V. 44C. P. 1587-1590.
82. V. Bertolasi, P. Gilli, V. Ferretti and G. Gilli. Intramolecular N-H...O hydrogen bonding assisted by resonance. III. Structural studies of 1-ketone-2-arylhydrazone derivatives. *Acta Cryst.*, 1994, V. 50B, P. 617-525.
83. A. Whitaker. *J. Cryst. Spectr. Res.*, 1991. V. 21. P. 363.
84. A. Whitaker. *J. Cryst. Spectr. Res.*, 1992. V. 22. P. 385.
85. B.J. Hathaway, D.E. Billing. The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. *Coordin. Chem. Rev.*, 1970. V. 5. P. 143-207.
86. R.W. Ramette, G. Fan. Copper(II) Chloride Complex Equilibrium Constants. *Inorg. Chem.*, 1983. V. 22. P. 3323-3326.
87. M. Matsuno, T. Itoh, K. Hirai, H. Tomioka. Preparation of Sterically Congested Diphenyldiazomethanes Having a Pyridine Ligand and Magnetic Characterization of Photoproducts of Their 2:1 Copper Complexes. *J. Org. Chem.*, 2005. V. 70. P.7054-7064.

88. T.V. Edelio, C.T. Galo. Chitosan metal complexes and chitosan- Cu ESR studies. J. Chil. Chem. Soc, 2009. V. 54. No 1. P. 1-5.
89. J.A. McCleverty, T.J. Meyer. Comprehensive Coordination Chemistry II. V. 4. Elsevier Ltd., 2003. 813 p.
90. H. Mustroph, G. Bach. Die absorptionspektren der Azokupplungs produkte von l-Phenyl-3-methyl-4(a-acethyliden)-pyrazol-5-on). Z. Chem., 1985. V. 25. No 1. P. 25-26.
91. H. Mustroph. Eine Analyse der Substituenteneinflusses auf die Absorption-maxima von Hydrazonen. Z. Chem., 1985. V.25. No 7. P. 270-272.
92. D.L. Smith, E.K. Barrett. The crystal structures of two pyrazolinone azomethine dyes. Acta Cryst., 1971. V. B27. No 11. P. 2043-2057.
93. F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. New York - London - Sydney: Interscience Publishers, 1966. 1136 p.
94. S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. Q. Rev., 1958. V. 12. No 3. P. 265-276.
95. А.Д. Гарновский, А.П. Садименко, О.А. Осипов, Г.В. Цинцадзе. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов-на-Дону: изд-во Рост. Ун-та, 1986. 272 с.
96. D. Data. Pearson's hard-soft acid-base principle and the heterolytic dissociative version of Pauling's bond-energy equation. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1992. P. 1855-1858.
97. C.H. Giles. A Laboratory Course in Dyeing. Bradford Soc. Dyers and Colourists (SDC), 1974. P. 93-101.
98. ГОСТ 9733.4-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам. М.: Изд-во Стандартов, 1985.
99. ГОСТ 9733.27-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению. М.: Изд-во Стандартов, 1985.
100. ГОСТ 9733.6-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к «поту». М.: Изд-во Стандартов, 1985.

101. O. Kovalchukova, K. Kobrakov. Some Aspects of Chemical Transformations of Trinitrotoluene. *Int. J. Mat.*, 2014. V. 1. P. 152-158.
102. В.И. Ушкаров. Синтез и исследование свойств азосоединений на основе метилфлороглуцина. Дис. ... к.х.н. М., 2006. 140 с.
103. J. Krueger. Preparation of symmetrical trihydroxybenzene compounds. *Pat. US 2614126*, 1950.
104. В.И. Ушкаров, К.И. Кобраков, А.И. Алафинов, С.А. Шевелев, А.Х. Шакнес. Метилфлороглуцин - доступный прекурсор для синтеза азопроизводных. *Ж. хим. технологии*, 2006. № 8. С. 5-8.
105. F.H. Curd, A. Robertson. Usnic acid. Part II. *Usneol. J. Chem. Soc*, 1933. P. 714-720.
106. A. Gruber. Dialdehyde des Phloroglucins und seiner Homologen. *Ber.*, 1942. V. 75. No LP. 29-33.
107. H. Gilman, Ed., *Organic Syntheses Collective Volumes*, New York: Wiley, 1946, vol. 1.
108. C.A. Elliger. Deoxygenation of aldehydes and ketones with Sodium Cyanoborohydride. *Synth. Commun.*, 1985. V. 15. No 14. P. 1315-1324.
109. A.G. Willis, B.L. Process for the treatment of aromatics materials and products resulting therefrom. *Par. USA 1492094*. 1924.
110. J. Krueger. Preparation of symmetrical triaminobenzene compounds. *Pat. USA 2461498*. 1943.
111. F. Hein, F. Wagner. Darstellung des 2,4,6-Triamino-toluols und verwandter Amine durch katalytische Hydrierung. *Chem. Ber.*, 1935. V. 68. P. 856-864.
112. F. Hein, F. Wanger. *J. Pract. Chem.*, 1935. P. 201.
113. S.A. Shevelev, A.Kh. Shakhnes, B.I. Ugrak, S.S. Vorob'ev. Highly selective one-step synthesis of 2-amino-4,6-dinitrotoluene and 2,6-diamino-4-nitrotoluene from 2,4,6-trinitrotoluene. *Synth. Commun.*, 2001. V. 37. P. 2557-2561.
114. А.И. Алафинов. Синтез и исследование свойств производных метилфлороглуцина. Дисс. ... к.х.н. М., 2013. 120 с.

115. Е.П. Ромашкина. Синтез, строение и свойства комплексов переходных металлов, содержащих моно- и полигидроксофенолы. Дисс. ... к.х.н. М., 2012. 176 с.
116. Нгуен Динь До. Синтез, строение и свойства координационных соединений металлов с полиоксосоединениями на основе бензола и пиридина. Дисс. ... к.х.н. М., 2013. 156 с.
117. В.Ф. Травень. Органическая химия. Т. 1. М.: Академкнига, 2004. 432 с.
118. J. Herzig, J. Pollak, K. Rohm. Studien tiber die Halogenderivate der Phloroglucine. *Monatsh. Chem.*, 1900. V. 21. P. 498-511.
119. H. de Haven-Boyd. Methylallylmilchsaure und Dimethylhydrofurancarbonsaure. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1898. V. 303. P. 171-183.
120. F.H. Curd, A. Robertson. Usnic acid. Part I. Derivatives of methylphloroglucinol. *J. Chem. Soc.*, 1933. P. 437-444.
121. J. Herzig, F. Wenzel. Tiber die Ather und Homologen des Phloroglucinaldehyds. *Monatsh. Chem.*, 1903. V. 24. P. 857-880.
122. F.H. Curd, A. Robertson. Usnic acid. Part III. Usnetol, usnetic acid, and pyrousnic acid. *J. Chem. Soc.*, 1933. P. 1173-1179.
123. H. Brockmann, K. Maier. liber das Rottlerin. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1938. V. 535. P. 149-175.
124. H. F. Birch, D.G. Flynn, A. Robertson. Usnic acid. Part IV. The synthesis of 4 : 6-dimethoxy-3 : 5-dimethylcoumarone-2-acetic acid. *J. Chem. Soc.*, 1936. P. 1834-1837.
125. J. Herzig, K. Eisenstein. Studien uber die Alkylather der Phloroglucine. *Monatsh. Chem.* 1902. V. 23. P. 563-572.
126. H. Weidel. Uber das Methylphloroglucin. *Monatsh. Chem.*, 1898. V. 19. P. 223-235.
127. J. Herzig, F. Wenzel. Versuche zur Hydrolyse von Methyltertiarbutyl- und Dimethyltertiarbutyltriaminobenzol. *Monatsh. Chem.*, 1916. V. 37. P. 567-585.

128. F.M. Dean, A. Robertson. Usnic acid. Part VIII. C-diacetyl derivatives of phloroglucinol and C-methylphloroglucinol. J. Chem. Soc, 1953. P. 1241 -1249.
129. H. Weidel, F. Wenzel. Über die Condensation der homologen Phloroglucine mit Salicylaldehyd. Monatsh. Chem., 1900. V. 21. P. 62-71.
130. E. Spath, L. Schmid, H. Sternberg. Konstitution und Synthese der Kotarnsäure und Synthese der 3.4-Methylenedioxy-5-methoxy-phthalsäure (Isokotarnsäure). Chem. Ber., 1934. V. 67. P. 2095-2099.
131. F.M. Dean, E. Evans, A. Robertson. Usnic acid. Part X. The exploration of a route to 4 : 6-dimethoxy-3 : 5-dimethylcoumarilic acid. J. Chem. Soc, 1954. P. 4565-4572.
132. E. Spath, B.B. Dey, E. Tyray. Die Strukturformel des Toddalolactons (XLIV. Mitteil. über natürliche Cumarine). Chem. Ber., 1939. V. 72. P. 53-56.
133. H. Brockmann, H. Junge, I. Eckhardt. Über Benzopyryliumverbindungen, III. Mitteil.: Vergleich des Dracorhodins mit ähnlich gebauten Verbindungen. Chem. Ber., 1944. V. 77. P. 347-353.
134. G. Lindstedt, A. Misiorny. Constituents of Pine Heartwood. XXIX. A Synthesis of Strobilochrysin Dimethyl Ether (5,7-Dimethoxy-6-methylflavone). Acta Chem. Scand., 1952. V. 6. P. 1212-1216.
135. H.D. Locksley. The Chemistry of Biflavanoid Compounds. Wien : Springer-Verlag, 1973. 311 p.
136. R. Boehm. Ueber Methylenverbindungen in der Phloroglucinreihe. Justus Liebigs Ann. Chem., 1903. V. 329. P. 269-301.
137. К.И. Кобраков, В.И. Ушкаров, А.И. Алафинов, Г.С. Станкевич, С.А. Шевелев, А.Х. Шахнес, К.Э. Разумеев, В.Л. Молоков. Способ получения моно- и дисазокрасителей на основе метилфлороглюцина. Патент РФ №2415892. 2011.
138. А.И. Алафинов, К.И. Кобраков, Д.Н. Кузнецов, М.Б. Дмитриева. Синтез новых азопроизводных метилфлороглюцина - потенциальных красителей и

пигментов для текстильных материалов. Бутлеровские сообщения, 2013. Т. 33. № 3. С. 93-99.

139. Cambridge Structural Database. Version 5.29. University of Cambridge, UK.

140. Т.М. Полянская, К.А. Халдоияниди, А.И. Смоленцев. Супрамолекулярная архитектура пирокатехина и его комплекса 2:1 с диметилсульфоксидом. Ж. Структ. Хим., 2010. Т. 51. № 2. С. 342-349.

141. R. Liu, K.-F. Mok, S. Valiyaveetil. Solid-state self-assembly of a complex from 1,3,5-benzenetricarboxylic acid and 1,3,5-trihydroxybenzene: influence of strong O-H...O and C-H...O hydrogen bonds. New J. Chem., 2001. V. 25. P. 890-892.

142. R. Horikoshi, C. Nambu, T. Mochida Supramolecular assembly of ferrocenes via hydrogen bonds: dimensional variation in ferrocenylpyrimidine complexes with carboxylic acids and aromatic alcohols. New J. Chem., 2004. V. 28. P. 26-33.

143. K. Biradha, M.J. Zaworotko. A supramolecular analogue of cyclohexane sustained by aromatic C-H...N interactions: complexes of 1,3,5-trihydroxybenzene with substituted pyridines. J. Amer. Chem. Soc., 1998. V.120. P. 6431-6434.

144. L. Mammino, M.M. Kabanda. Model structures for the study of acylated phloroglucinols and computational study of the caespitate molecule. J. Mol. Struct: THEOCHEM, 2007. V. 805. P. 39-52.

145. F. Connac, N. Habaddi, Y. Zucchese, M. Dartiguenave, L. Lamande, M. Sanchez, M. Simard, A.Z. Beauchamp. Zinc (II) and copper (II) complexes of monoanionic chelating phenolato ligand containing an amine donor. Crystal and molecular structure of the $(Et_3NH)[ZnCl_2L]$ and CuL_2 compounds with $L=2-[(diethylamino)methyl]-4-methylphenolate$. Inorg.Chim.Acta, 1997. V. 256. No 1. P. 107-114.

146. Н.М. Эммануэль, Л.К. Обухова, Л.Д. Смирнов. Эффект увеличения продолжительности жизни. Докл. АН СССР, 1976. Т. 226. С. 961-963.

147. A. El-Jammal, P.Z. Howell, M.A. Turner, N. Li, D.M. Templeton. Copper

complexation by 3-hydroxypyridin-4-one iron chelators: Structural and iron competition studies. *J. Med. Chem.*, 1994. V. 37. No 4. P. 461-466.

148. J.D. Crane, R. Huges, E. Sinn. Preparation of the complexes $MnL_2 \cdot 2CH_3OH$ ($M = Co, Ni, Cu, Zn$) of the bidentate ligand 2-(2'-hydroxy-3'-methylphenyl)-benzimidazol (HL) and the molecular structure of $CuL_2 \cdot 2CH_3OH$. *Inorg. Chim. Acta*, 1995. V. 237. No 1-2. P.181-185.

149. G. Xiao, D. van der Held, R.C. Hider, P.S. Dobbin. Crystal structure and conformational studies of the hexadenate N,N,N -tris[2-(3-hydroxy-2-oxo-1,2-dihydropyridin-1-yl)acetamido] ethyl amine complex (Fe CP 130) as a specific iron (III) chelator. *J. Inorg. Chem.*, 1995. V. 34. P. 1268-1270.

150. D.A. Bardwell, J.C. Jeffery, M.D. Ward. Coordination chemistry of mixed pyridine - phenol ligands. The crystal structure of $[Zn(L_1)_2(BPh_2)][BPn_4]$ (HL = 6-(2-hydroxyphenyl)-2,2'-bipyridine). The first example of a phenolate bridge between a transition metal and boron. *Inorg. Chim. Acta*, 1996. V. 241. No 2. P. 125-129.

151. M.V.B. Di, G.G. Bombi, A. Tapparo, A.R. Powell, C.E. Anson. Complexation of aluminum(III) with 3-hydroxy-2(1H)-pyridinone. Solution state study and crystal structure of tris(3-hydroxy-2(1H)-pyridinato)aluminum(III). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999. V. 15. P.2427-2432.

152. T.C. Stamatatos, K.A. Abboud, G. Christou. Preparation and characterization of new Mn_6 and Mn_8 clusters obtained from the in situ formation of an unprecedented octadentate ligand. *J. Mol. Struct.*, 2008. V. 890. P. 263-271.

153. C. Cacada-Vilalta, T.A. O'Brien, M. Pink, E.R. Davidson, G. Christou. Methanolysis and phenolysis routes to Fe_6 , Fe_8 , and FeO complexes and their magnetic properties: A new type of Fe_8 ferric wheel. *Inorg. Chem.*, 2003. V. 42. P. 7819-7821.

154. V.V. Lukov, E.V. Dontsova, S.V. Posokhova, L.D. Popov, V.A. Kogan. New Binuclear $Cu(II)$ Complexes with Bis(hetarylhydrazones) of 2,6-Diformyl-4-Methylphenol. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2004. V. 30, No 11. P. 825-827.

155. S. Haider, R. Acharyya, S.-M. Peng, G.-H. Lee, M.G.B. Drew, S. Bhattacharya. Synthesis, Structure, and Electrochemical Properties of a Family of 2-(arylazo)phenolate Complexes of Ruthenium with Unusual C-C Coupling and Nd-N Cleavage. *Inorg. Chem.*, 2006. V. 45, No 24. P. 9654–9663.
156. O.V. Maevskii, Yu.P. Tupolova, V.A. Kogan, V.V. Lukov, L.D. Popov. The Effect of Substituents in Ligands and of Anionic Composition on the Exchange Interaction in Binuclear Cu(II) Complexes Based on 2,6-Diformyl-4-methylphenol. *Rus. J. Coord. Chem.*, 2006. V. 32, No 9. P. 676–679.
157. T. Glaser, M. Heidemeier, J.B.H. Strautmann, H. Begge, A. Stammeler, E. Krickemeyer, R. Huenerbein, S. Grimme, E. Bothe, E. Bill. Trinuclear Copper Complexes with Triplesalen Ligands: Geometric and Electronic Effects on Ferromagnetic Coupling via the Spin-Polarization Mechanism. *Chem. Eur. J.*, 2007. V. 13. P. 9191-9206.
158. C. Mukherjee, A. Stammeler, H. Bogge, T. Glaser. Do Trinuclear Triplesalen Complexes Exhibit Cooperative Effects? Synthesis, Characterization, and Enantioselective Catalytic Sulfoxidation by Chiral Trinuclear Fem Triplesalen Complexes. *Chem. Eur. J.*, 2010. V. 16. P. 10137-10149.
159. А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Вельский. Строение органического вещества (данные исследований 1971-1973 г.г.). М.: Наука, 1982. 509 с.
160. A. Krzan, D.R. Crist, V. Horak. An ab initio molecular orbital study of nitrosophenol/quinone monooxime equilibria. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, 2000. V. 528. P. 237-244.
161. A. Krzan, J. Mavri. Nitroso-naphthol quinone-monooxime tautomeric equilibrium revisited: evidence for oximo group isomerization. *Chem. Phys.*, 2002. V. 277. P. 71-76.
162. H. Saarinen, J. Korvenranta. The crystal structure of syn-1,2-naphthoquinone-1-oxime. *Finn. Chem. Lett.*, 1978. V. 7. P. 223-226.

163. J. Charalambous, P. G. T. Fogg, P. Gaganatsou, K. Hendrick. Lithium complexes of 1,2-naphthaquinone mono-oximes. The X-ray crystal structure of (1,2-naphthaquinone-1-oxime)(1,2-naphthaquinone-1-oximato)lithium(I) ethanol. *Polyhedron*, 1993. V. 12. P. 879-882.
164. J. Charalambous, R.G. Rees, T.A. Thomas. First comparative study of the structure of a 1,2-quinone monooxime, its hydrochloride salt and main-group metal complex. *Polyhedron*, 1995. V. 14. P. 2541-2556.
165. T. Adatia, J. Chakrabarti, J. Charalambous, O. Carugo, C. B. Castallani. Synthesis and structural characterization of lithium and complexes of 5-ethylamino-4-methyl-1,2-benzoquinone 2-oxime. *Polyhedron*, 1996. V. 15. P. 1331-1338.
166. A.I. Mikhaleva, A.B. Zaitsev, B.A. Trofimov. Oximes as reagents. *Russ. Chem. Rev.*, 2006. № 75. P. 797-823.
167. N. Dinh Do, O. Kovalchukova, A. Stash, S. Strashnova. Hexaaquabis[3,5-bis(hydroxyimino)-1-methyl-2,4,6-trioxocyclohexanido-k²N₃,O₄]barium tetrahydrate. *Acta Cryst.*, 2013. V. E69. P. m602-m603.
168. S.B. Jagtap, R.C. Chikate, O.S. Yemul, R.S. Ghadage, B.A. Kulkarni. Thermal, spectral and magnetic properties of 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone monoximates of Ho(III), Re(III) and Yb(III). *J. Therm. Anal. Cal*, 2004. V. 78. P. 251-262.
169. А.Д. Гарновский, Д.А. Гарновский, И.С. Васильченко, А.С. Бурлов, А.П. Садименко, И.Д. Садыков. Конкурентная координация амбидентных лигандов в современной химии металлокомплексных соединений. *Учен. Хим.*, 1997. Т. 66. № 5. С. 434-462.
170. П. Гордон, П. Грегори. Органическая химия красителей. М.: Мир, 1987. 344 с.
171. Р. Сильвестейн, Г. Басслер, Т. Моррил. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: Мир, 1977. 590 с.

172. Машников И.В. Водоснабжение и водоотведение на льяноперерабатывающих предприятиях. Рос. Хим. Ж., 2002, т. XLVI. № 2. С. 82-89.
173. А.Я. Ефимов, И.М. Товарткиладзе, Л.И. Ткаченко. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. Киев: Техника, 1985. 230 с.
174. А.А. Трегубова, Е.В. Дербишер, Н.В. Веденина, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер. Современные экологические проблемы текстильной технологии. Современные наукоемкие технологии, 2007. № 10. С. 92–93.
175. Артемов А.В., Руднева А.А. Определение допустимого содержания опасных веществ с учетом их взаимного влияния. Межвуз. Конфер. Молодых ученых и студентов «Безопасность жизнедеятельности и проблемы устойчивого развития», Т. 1. М.: РХТУ, 2010. С. 33-37.
176. А.Н. Бараш, М.П. Зверев, Н.Ф. Калянова. Получение хемосорбционного волокна из смеси поли(2-метил-5-винилпиридина) и поливинилиденфторида. Хим. волокна, 1981. № 4. С. 20-21.
177. Т.В. Дружинина. Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров: получение и свойства. М.: РИО МГТУ, 2003. 28 с.
178. М.П. Зверев. Волокнистые хемосорбенты - материал для защиты окружающей среды. Хим. волокна, 2002. № 6. С. 67-74.
179. М.П. Зверев. Техничко-экономическое обоснование применения хемосорбционных волокон Вион. Хим. волокна, 1993. № 6. С. 48-52.
180. М.П. Зверев. Хемосорбционные волокна. М.: Химия, 1981. 191 с.
181. Н.Ф. Калянова, А.Н. Бараш, М.П. Зверев. Хемосорбционное волокно на основе винилимидазола. Хим. волокна, 1995. № 4. С. 6-8.
182. З.А. Роговин, Л.С. Гальбрайх. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1979. 208 с.
183. М.П. Зверев, И.Д. Зенков, Н.Н. Захарова, Е.С. Зацепкина, О.А. Бондаренко. Свойства полиакрилонитрила и волокна на его основе,

содержащего химически активные группы. Хим. волокна, 1991. № 5. С. 32-33.

184. Е.А. Науменко, Е.Я. Данилова, Л.В. Емец, Л.А. Вольф, И.И. Антокольская, Г.В. Мясоедова. Волокна-сорбенты, селективные к металлам платиновой группы и золоту. Хим. волокна, 1985. № 1. С. 44-45.

185. Г.В. Мясоедова, И.И. Антокольская. Комплексообразующие сорбенты ПОЛИОРГС для концентрирования благородных металлов. Ж. аналит. хим., 1991. Т. 46. № 6. С. 1068-1075.

186. Л.А. Вольф (ред.). Волокна с особыми свойствами. М.: Химия, 1980. 240 с.

187. А.Н. Бараш, Т.Ф. Костина, К.К. Егоров, М.П. Зверев, Г.Д. Литовченко. Щелочной гидролиз нитрильных групп гидразидированного волокна НИТРОН. Хим. волокна, 1988. № 3. С. 7-8.

188. И.Г. Румынская, С.А. Агранова, Е.П. Романова, С.Я. Френкель. Кинетика структурных превращений в макромолекулах полиакрилонитрила при переходе в компактное состояние. Высокомолек. соедин. Сер. А, 1997. Т. 39. № 8. С. 1382-1387.

189. И.Г. Румынская, С.А. Агранова, Е.П. Романова. Автоингибирование реакции щелочного гидролиза полиакрилонитрила. Высокомолек. соедин. Сер. Б, 2000. Т. 42. № 8. С. 1424-1428.

190. И.Г. Румынская, Е.П. Романова, И.И. Панцова. Природа анионообменных структур в карбоксилсодержащих ионитах на основе полиакрилонитрила. Ж. Прикл. Хим., 1995. Т. 68. № 4. С. 630-636.

191. И.Г. Силинская, Т.Н. Спирина, А.В. Новоселова, О.В. Каллистов, А.В. Сидорович, Ю.Н. Саранов, В.Н. Згонник. Структурообразование в растворах смесей полиамидокислоты с полиакрилонитрилом и свойства пленок на их основе. Высокомолек. соедин. Сер. А, 1991. Т. 33. №8. С. 1617-1619.

192. А.В. Новоселова, В.Н. Згонник, Т.Н. Спирина, Г.В. Любимова. Циклизация полиакрилонитрила под влиянием анионных инициаторов. Высокомолек. соед. Сер. А, 1993. Т. 35. № 5. С. 510-513.
193. Д.Б. Плотников, Т.В. Дружинина, С.Ю. Костиков. Сорбция ионов свинца поликапроамидным хемосорбционным волокном. Хим. технол., 2005. № 3. С. 34-37.
194. Т.В. Дружинина, А.Р. Биккулова. Сорбция ионов меди хемосорбционным полиамидным волокном, содержащим привитые цепи полиметакриловой кислоты. Хим. технол., 2007. Т. 8. № 4. С. 176-181.
195. И.Н. Заморова, Ю.Е. Казакевич, Е.Я. Данилова, Л.В. Емец. Синтез серосодержащих волокнистых сорбентов на основе полиакрилонитрила. Ж. Прикл. Хим., 1992. Т. 65. № 3. С. 686-691.
196. Г.В. Мясоедова, П.Н. Комозин. Комплексообразующие сорбенты для извлечения и концентрирования платиновых металлов. Ж. Неорган. Хим., 1994. Т. 39. № 2. С. 280-288.
197. Т.В. Немилова, Л.В. Емец, В.Н. Немилов, О.И. Начинкин. Новые комплексообразующие сорбенты на основе полиакрилонитрильных волокон. Хим. волокна, 1996. № 6. С. 22-26.
198. Л.М. Смоленская, Т.В. Дружинина, Н.Ю. Мосина. Влияние природы растворителя полиэтиленполиамина в гетерогенной реакции полимераналогичных превращений привитого сополимера поливиниловый спирт - полиглицидилметакрилат. Хим. волокна, 1997. №2. С. 31-34.
199. Т.В. Дружинина, М.М. Творогова, Н.Ю. Мосина. Реакция взаимодействия α -оксидных групп привитых сополимеров поликапроамида и полиглицидилметакрилата с тиомочевинной. Хим. волокна, 1997. № 5. С. 13-16.
200. Л.В. Гулина, Э.А. Григорян, Г.А. Габриелян, Л.С. Гальбрайх. Волокнистые хемосорбенты на основе модифицированных привитых

- сополимеров целлюлозы и поликапроамида. Хим. волокна, 2002. № 6. С. 55-61.
201. О.М. Зверев, З. З. Абдулхакова Система «Вион» для очистки сточных вод. ЭКиП. 2008. № 6. С. 12-13.
202. И.П. Бреусова, О.И. Ролева, М.Б. Львова, Г.И. Станченко. Исследование особенностей взаимодействия гидроксилamina с полиакрилонитрилом, входящим в состав привитых сополимеров целлюлозы. Изв. вузов. Хим. хим. технол., 1984. №9. С. 1118-1119.
203. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.:Химия, 1972. 520 с.
204. Л.В. Гулина. Разработка методов получения волокон с анионообменными и комплексообразующими свойствами на основе привитых сополимеров поликапроамида и полиакрилонитрила. Дисс. ... к. х. н. М., 1992. 192с.
205. S. Sonnerskog. On the reaction between polyacrylonitrile and hydrazine. Acta Chem. Scand., 1958. V. 12. No 6. P. 1241-1246.
206. Т.В. Дружинина, Л.А. Назарьина. Хемосорбционные волокна на основе привитых сополимеров. Получение, свойства. Хим. волокна, 1999. № 4. С. 8-16.
207. Т.В. Дружинина, К.И. Кобраков, Е.В. Абалдуева, И.Б. Жигалов. Новые хемосорбционные волокна для сорбции ионов металлов и кислых газов. Безопасность жизнедеятельности, 2004. № И. С. 31-34.
208. Е.В. Абалдуева, Т.В. Дружинина. Сорбция тяжёлых металлов хемосорбционным полиамидным волокном. Хим. волокна, 2004. № 1. С. 28-30.
209. В.В. Матюшенко. Синтез, строение и свойства координационных соединений производных фенантридона с металлами. Дисс. ... к. х. н. М., 1993. 145 с.

210. Д.Н. Громов. Синтез, строение и свойства координационных соединений меди (II) и никеля (II) с производными фенилазонафтола. Дисс. ... к. х. н. М., 1988. 116 с.
211. S. Kazazic, L. Klasinc, B. Kovac, D. Srzic. Gas-phase ligation of Cr and Fe with 4,9-diazapyrene. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2003. No 17. P. 2361-2363.
212. Б.Е. Зайцев, В.В. Матюшенко. Влияние температуры на процесс комплексообразования металлов с аминифенантридонами. *Ж. Неорган. Хим.*, 1996. Т. 41. № 10. С. 1675-1681.
213. В.К. Вельский, Р.В. Линко, В.А. Солдаткина, Б.Е. Зайцев, А.И. Сташ, А.И. Ежов. Координационные соединения переходных металлов с монооксимами 9,10-фенантренхинона и его нитропроизводных. *Ж. Неорган. Хим.*, 2001. Т. 46. № 2. С. 246-255.
214. Б.Е. Зайцев, Н.Г. Грехова, Г.В. Шебан, К.М. Дюмаев. Строение и реакционная способность соединений, содержащих фенантридоновую группировку. *Хим. Гетероц. Соед.* 1982. № 10. - С. 1388-1392.
215. Б.Е. Зайцев, Г.И. Мигачев, О.В. Ковальчукова, Г.В. Шебан, В.В. Матюшенко. Спектральные характеристики, строение и свойства производных фенантридона. *Хим. Гетероц. Соед.*, 1992. № 10. С. 1361-1368.
216. Б.Е. Зайцев, Г.И. Мигачев, О.В. Ковальчукова, В.В. Матюшенко. Спектральные характеристики и кислотно-основное равновесие 4,9-дигидрокси-5,10-диоксо-4,5,9,10-тетрагидро-4,9-дизапирина и его 2,7-производных. *Хим. Гетероц. Соед.*, 1993. № 1. С. 94-99.
217. И.И. Баскин, И.К. Любимова, С.К. Абилов, В.А. Палюлин, Н.С.Зефилов. Количественная связь между мутагенной активностью гетероциклических аналогов пирена и фенантрена и их структурой. *Докл. Акад. Наук*, 1994. Т. 339. № 1. С. 106-108.

218. С.К. Абилов, И.К. Любимова, Г.И. Мигачев. Зависимость мутагенной активности гетероциклических аналогов пирена от их химической структуры. Генетика, 1992. Т. 28. № 8. С. 52-59.
219. С.К. Абилов, М.М. Абдразаков. Изучение ДНК-повреждающей активности мутагенного производного тетрагидродиазапирена ДДТДП. Генетика, 1990. Т. 26. № 9. С. 1686-1689.
220. И.К. Любимова, С.К. Абилов, Г.И. Мигачев. Влияние некоторых структурных особенностей в молекулах производных пирена и его гетероциклических аналогов на их мутагенную активность. Генетика, 1995. Т. 31. № 1. С. 128-132.
221. Е.А. Ровенькова. Планирование эксперимента в производстве химических волокон. М.: Химия, 1977. 176 с.
222. W. Freed. Polyolefins - prospects in the textile marketr Chem. Fiber int., 2001. V.51.No LP. 42.
223. H.D. Schwaben. Polystyrol. Kunststoffe, 1999. V. 89. No 10. P. 52-56.
224. СМ. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967. 328 с.
225. К.Е. Перепелкин. Горючесть волокон и текстиля - одна из важнейших характеристик опасности/безопасности. Технол. Лег. Пром., 2009. № 2.-С. 22-28.
226. R.W.J. Westerhout, J. Waanders, J.A.M. Kuipers, W.P.M. van Swaaij. Kinetics of the Low-Temperature Pyrolysis of Polyethene, Polypropene, and Polystyrene Modeling, Experimental Determination, and Comparison with Literature Models and Data. Ind. Eng. Chem. Res., 1997. V. 36. P. 1955-1964.
227. Н.С. Зубкова Оценка эффективности огнезащитного действия замедлителей горения методом термогравиметрического анализа. Вестник МГТУ, 2007. С. 77-81.
228. Л.С. Гальбрайт, О.Б. Праведникова, О.С. Дутикова, И.М. Карелина, А.Н. Колышонков. Снижение пожароопасности полимерных материалов с

использованием нанокomпонентов огнезамедлительной системы. Вестник МГТУ, 2009. С. 51-55.

229. Ю.С. Антонов, Е.В. Петрова, Н.С. Зубкова. Влияние фосфорсодержащих огнезамедлительных систем на огнезащитные и технологические показатели полипропилена. Хим. Волокна, 2002. № 6. С. 33-37.

230. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. М.-Л.: Химия, 1964. 179 с.

231. М. Бек, И. Надьпал. Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир, 1989. 549 с.

232. Ф. Россотти, Х. Россотти. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах. М.: Мир, 1965. 564 с.

233. А.И. Лазарев, И.П. Харламов, П.Я. Яковлев, Е.Ф. Яковлева. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

234. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. J. Chem. Phys., 1993. V. 98. P. 5648-5652.

235. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. Phys. Rev., 1988. V. B37. P. 785-789.

236. P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. J. Phys. Chem., 1994. V. 98. P. 11623-11627.

237. T.H. Dunning. Gaussian-basis sets for use in correlated molecular calculations.1. The atoms boron through neon and hydrogen. J. Chem. Phys., 1989. V. 90. No 2. P. 1007-1024.

238. R.A. Kendall, T.H. Dunning, R.J. Harrison. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. J. Chem. Phys., 1992. V. 96. P. 6796-6807.

239. D.E. Woon, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. J. Chem. Phys., 1993. V. 98. P. 1358-1372.
240. B.P. Prascher, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning, A.K. Wilson. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VII. Valence, core-valence, and scalar relativistic basis sets for Li, Be, Na, and Mg. Theor. Chem. Acc., 2011. V. 128. P. 69-82.
241. A.K. Wilson, D.E. Woon, K.A. Peterson, T.H. Dunning. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IX. The atoms gallium through krypton. J. Chem. Phys., 1999. V. 110. P. 7667-7677.
242. P.J. Hay, W.R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. J. Chem. Phys., 1985. V. 82. P. 270-284.
243. A.A. Granovsky. Firefly version 8.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
244. Н.Е. Булушева. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. М.: РИО МГТУ, 2000. 138 с.
245. Г.Е. Кричевский. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов. М.: РИО МГТУ, 1995. 415 с.
246. М.С. Гаврилов, Е.А. Донская. Методические указания к лабораторным работам. Волгоград: Волгоград, гос. техн. ун-т, 2008. 27 с.
247. Б.Н. Мельников, Т.Л. Щеглова, Г.И. Виноградова. Применение красителей. М.: Бином, 2012. 331 с.
248. S.G. Zhukov, V.V. Chernyshev, E.V. Babaev, E.J. Sonneveld, H. Schenk. Application of simulated annealing approach for structure solution of molecular crystals from X-ray laboratory powder data. Z. Kristallogr., 2001. V. 216. P. 5-9.
249. D.N. Laikov. Priroda . М.: MSU, 2004.
250. G.M. Sheldrick. SHELXL 93. Program for the refinement of crystal structures. Germany.: University of Gottingen, 1993.

251. G.M. Sheldrick. SHELXL 98. Program for the refinement of crystal structures. Germany.: University of Gottingen, 1998.

ПРИЛОЖЕНИЯ



АКТ

испытаний азосоединения HL¹² в процессе крашения различных видов волокнистых материалов в химической лаборатории ООО «МТОК»
от 16 февраля 2012 года.

В лабораторных условиях предприятия были проведены испытания азосоединения HL¹² (предоставленного Королевым О.В. и Воляским О.В.) в качестве красителя для различных видов волокнистых материалов. В качестве субстратов были использованы:

1. нить полиэфирная №5/1
2. пряжа ПАН №32/2
3. пряжа Х/Б №20/2
4. пряжа вискозная №34/2
5. пряжа шерстяная №10/1.

Крашение полиэфирной нити проводилось по типовой методике крашения п/э волокон дисперсными красителями высокотемпературным способом.

Крашение ПАН пряжи проводилось по типовой методике крашения ПАН волокон катионными красителями.

Крашение Х/Б и вискозной пряжи проводилось по типовой методике крашения активными красителями при T- 80°C.

Крашение шерстяной пряжи проводилось по методике крашения шерстяных волокон кислотными и металлокомплексными красителями.

Результаты испытаний.

Окрашивание полиэфирной нити, ПАН пряжи, Х/Б и вискозной пряжи азосоединением HL¹² не произошло.

Шерстяная пряжа окрасилась в интенсивный яркий золотисто-желтый цвет при норме расхода азосоединения HL¹² – 2,8% от веса субстрата.

Были проведены испытания окрашенной шерстяной пряжи к физико-химическим воздействиям.

Устойчивость окраски: к воздействию сухого трения – 5б.
к стирке при T-40°C – 4б.
к поту – 4б.

Выводы.

Результаты, полученные в процессе проведения данных технологических испытаний, показали, что азосоединение HL¹² представляет большой интерес для колорирования шерстяных материалов. Целесообразно продолжение работы по модификации азосоединения HL¹² с целью расширения цветовой гаммы окрашиваемых материалов и, возможно, придания окрашенным материалам каких-либо новых свойств, например, антибактериальных и фунгицидных.

Начальник цеха крашения пряжи
Инженер-технолог

Афиняева В.Н.
Кузьмина И. Ю.



АКТ

испытаний азосоединения $H_2L^{1,4}$ в процессе крашения полиамидной нити и шерстяной пряжи в химической лаборатории ООО «МТЮК»
от 20 февраля 2012 года.

В лабораторных условиях предприятия были проведены испытания азосоединения $H_2L^{1,4}$ (предоставленного Королевым О.В. и Воляским О.В.) в качестве кислотного красителя для колорирования полиамидной нити и шерстяной пряжи. В качестве субстратов были использованы:

1. полиамидная нить №156/24/1.
2. пряжа шерстяная №10/1.

Крашение полиамидной нити проводилось по типовой методике крашения ПА волокон кислотными красителями.

Крашение шерстяной пряжи проводилось по методике крашения шерстяных волокон кислотными красителями.

Результаты испытаний.

Полиамидная нить окрасилась в красно-коричневый цвет при норме расхода азосоединения $H_2L^{1,4}$ – 3,0% от веса субстрата.

Шерстяная пряжа окрасилась в бежевый цвет при норме расхода азосоединения $H_2L^{1,4}$ – 1,0% от веса субстрата.

Были проведены испытания окрашенных образцов полиамидной нити и шерстяной пряжи к физико-химическим воздействиям. Прочность окраски к сухому трению проводилась согласно ГОСТ 9733.27-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению». Прочность окраски к стирке №1 проводилась согласно ГОСТ 9733.4-83 «Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окраски к стиркам». Прочность окраски к «поту» проводилась согласно ГОСТ 9733.6-83 «Материалы текстильные. Методы испытания устойчивости окраски к «поту». Прочность окраски полиамидной нити к стирке №1 проводилась по методике предприятия.

Устойчивость окраски полиамидной нити: к воздействию сухого трения – 5б.
к стирке при $T=40^{\circ}C$ – 4б.

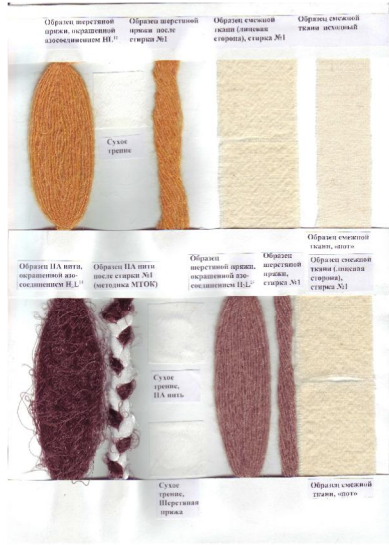
Устойчивость окраски шерстяной пряжи: к воздействию сухого трения – 5б.
к стирке при $T=40^{\circ}C$ – 4б.
к поту – 4б.

Выводы.

Результаты, полученные в процессе проведения данных технологических испытаний, показали, что азосоединение $H_2L^{1,4}$ представляет интерес для колорирования шерстяных и полиамидных материалов в бежево-коричневой гамме. Целесообразно продолжение работы по модификации азосоединения $H_2L^{1,4}$ с целью расширения цветовой гаммы окрашиваемых материалов.

Начальник цеха крашения пряжи
Инженер-технолог

Афанасьева В.П.
Кузьмина И. Ю.



«Утверждаю»

ЗАО «КШФ «Передовая текстильщица»

Генеральный директор

Брусков Д.Л.



«11» апреля 2012 г.

Акт о внедрении

Настоящим актом удостоверяем, что Заместителем генерального директора ООО «БК308» Волянским О.В. было представлено 50 м² полиамидного полотна, окрашенного в малиново-красный цвет соединением, обозначенным как H₄L³¹.

Полученное полотно было использовано в технологической схеме очистки сточных вод производства в качестве сменных сорбционно активных фильтров на стадии отделения механических примесей.

Одновременно в аналитической лаборатории по стандартным методикам была проведена оценка содержания общего содержания хрома в сточных водах предприятия до и после процесса механической фильтрации с использованием различного типа фильтров, а также после полного цикла очистки сточных вод. Результаты испытаний сведены в таблицу.

Таблица

Содержание общего хрома в сточных водах предприятия на различных стадиях очистки

№ опыта	Содержание общего хрома (мг/л)			
	В сточных водах, поступающих в систему очистки	После этапа механической очистки с применением обычных фильтров	После этапа механической очистки с применением сорбционно активных фильтров	В сточных водах после полного этапа очистки
1	0,17	0,17	0,06	0,040
2	0,16	0,16	0,08	0,038
3	0,17	0,17	0,06	0,025

4	0,15	0,15	0,05	0,024
5	0,16	0,16	0,05	0,034

Таким образом, применение предложенного Волянским О.В. сорбционно активного материала в качестве материала фильтров на стадии очистки от мелких механических загрязнений позволяет уменьшить количество общего хрома на 30-50% за счет совмещения процессов механической очистки и хемиосорбции уже на первой стадии очистки сточных вод от катионов металлов.

Подписи:

Начальник технического отдела

ЗАО «КШФ «Передовая текстильщица»



Леандрова В.В.



«УТВЕРЖДАЮ»
ООО «Прогресс»
Директор

_____ Король Л.И.

«14» октября 2015 г.

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Выдана О.В. Волянскому для предоставления в диссертационный Совет, свидетельствующая о том, что разработанный Волянским О.В. краситель малиновой гаммы H_4L^{21} (состав красителя не представлен) был передан на предприятие для использования в качестве красителя полиамидного материала.

По представленной автором технологии было проведено крашение 1250 метров полиамидной ткани.

Контрольные испытания показали однородность окраски, отсутствие не прокрашенных областей. Испытания показали устойчивость окрашенной ткани к 25 стиркам при температуре $60^{\circ}C$ (5 баллов по шкале серых эталонов), поту (4 балла), и мокрому трению (5 баллов).

Подписи:

Начальник химической лаборатории  Паршина Л.С.

«УТВЕРЖДАЮ»

ОАО «Пушкинский текстиль»

Генеральный директор

Толочик В.С.

« 24 » сентября 20 15 г.

(Гербовая печать)



АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Настоящий документ удостоверяет, что 17 мая 2014 г. генеральный директор ООО «Арт Тесоро» Волянский О.В. передал на предприятие ОАО «Пушкинский текстиль» для внедрения 1,5 кг красителя желтого цвета, относящегося к классу пиразолоновых азокрасителей (состав красителя зашифрован как HL¹⁴). Предварительные испытания, проведенные в аналитической лаборатории предприятия в присутствии Волянского О.В., показали, что представленный образец может быть использован в качестве красителя желтого цвета для полиамидной ткани.

В июле 2014 г. по стандартной технологии крашения полиамидных тканей, использующейся на предприятии ОАО «Пушкинский текстиль», было проведено крашение 1500 м полиамидной ткани.

Согласно техническому контролю, окраска полученных выкрасок однородная, полосы и непрокрашенные области отсутствуют. Образцы тканей имеют желто-оранжевый цвет. Спектр отражения соответствует 23260 см⁻¹.

Испытания устойчивости окрашенных образцов к сухому и мокрому трению проводились согласно следующим нормативным документам:

1. ГОСТ 9733.4-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам. – М.: Изд. Стандартов, 1985.

2. ГОСТ 9733.27-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению. – М.: Изд. Стандартов, 1985.

3. ГОСТ 9733.6-83 Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к поту. – М.: Изд. Стандартов, 1985.

Результаты испытаний показали, что устойчивость окрашенной ткани ко всем видам воздействия (стирка, пот, мокрое трение) соответствует 5 баллам по шкале серых эталонов.

Предприятие ОАО «Пушкинский текстиль» готово в дальнейшем использовать предложенный Волянским О.В. краситель HL¹⁴ при условии его промышленного производства.

Главный технолог

ОАО «Пушкинский текстиль»



Пирятынец А.В.