

единений. 4-бромсодержащий бензоксазолформаза **III** ($R_2=4\text{-Br}$) обнаруживает яркоокрашенные комплексные соединения с ионами всех исследуемых металлов. Однако смена заместителя на $R_2=4\text{-COOCH}_3$ в случае аналитического реагента **IV** приводит к избирательному комплексообразующему эффекту только с ионами Cd(II) (от желтого до сине-зеленого) и Pb(II) (от желтого до зеленого).

Отмечено повышение селективности хромогенной реакции и в случае изменения положения Br-заместителя. Так, 1-(2-бромфенил)-3-фенил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза **VI** на льняной матрице взаимодействует только с ионами Ni(II) , в то время как реагент **V** ($R_2=4\text{-Br}$) не обладает избирательностью и образует комплексные соединения синей окраски с ионами Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) .

Установлено, что наличие в составе лиганда **VII** электронодонорного заместителя $R_2=4\text{-CH}_3$ придает наименьшую избирательность: наблюдается окрашивание матрицы в фиолетовый цвет при комплексообразовании с ионами Ni(II) , Zn(II) , а также в розовый – с ионами Cd(II) и Pb(II) .

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 07-03-12050, №08-03-13512.

УДК 539.26+546.98+546.72+546.73+546.74

З.Г. Резинских, И.Г. Первова, И.Н. Липунов
(Z.G. Rezinskikh, I.G. Pervova, I.N. Lipunov)

УГЛТУ, Екатеринбург
(USFEU, Ekaterinburg)

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ
Ni(II), Co(II), Fe(II) И Pd(II) ПОЛИДЕНТАТНЫХ
БЕНАЗОЛИЛФОРМАЗАНОВ
(THE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF METAL COMPLEXES OF Ni(II), Co(II), Fe(II) И Pd(II) POLY-
DENTATE BENZAZOLYLFORMAZANES)**

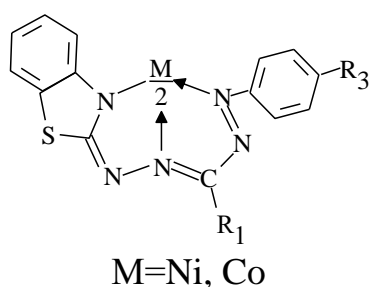
Осуществлен молекулярный дизайн полидентатных бензазолилформаза и получены на их основе металлокомплексы Ni(II), Co(II), Fe(II) и Pd(II) с установленной структурой координационного узла, перспективные в качестве катализаторов и компонентов ИК-светофильтров.

The molecular design of polydentate benzazolylylformazanes is carried out. Polydentate benzazolylylformazane-based Ni(II), Co(II), Fe(II) and Pd(II) metal complexes with the established coordination core structure are obtained as potential catalysts and infrared filter component.

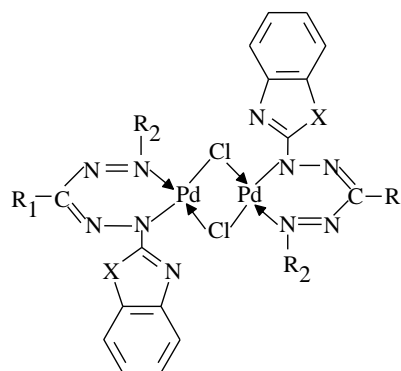
Направленный синтез полидентатных лигандов и на их основе металлокомплексов определенного состава и строения позволяет решить множество теоретических и практических задач по созданию материалов нового поколения с заранее заданными свойствами (катализаторов, фото- и термомонохромных материалов, компонентов ИК-светофильтров).

В работе проведен молекулярный дизайн металлокомплексов три- и тетрадентатных формазапов с металлохелатным узлом установленной структуры. Показано, что пространственная организация хелатных узлов определяет реакционную способность металлокомплексов, появление у них новых физико-химических свойств.

Бензазолилформазапаты Ni(II), Co(II) и Fe(II) на основе тридентатных формазапов образуют один тип металлокомплексов состава L_2M псевдооктаэдрической структуры (*структура А*), координационный узел MN_6 , формазап в иминоформе и координирует металл атомами N^1 , N^4 формазаповой группировки и атомом азота гетероцикла. С ионами Pd(II) эти формазапы образуют биядерные димеры состава $L_2Pd_2Cl_2$ (*структура Б*).

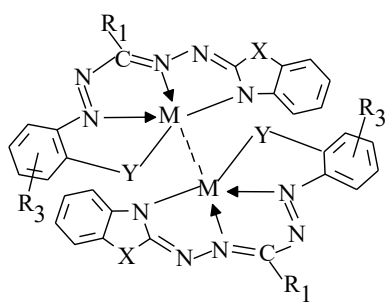


Структура А

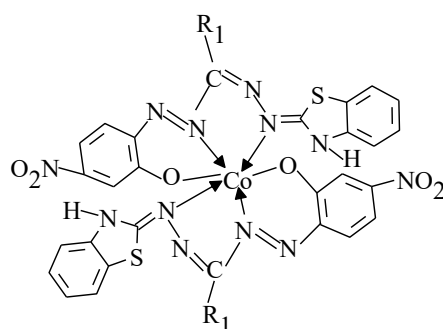


Структура Б

Установлен различный тип координации металла тетрадентатными бензазолилформазапами в зависимости от природы металлокомплексообразователя. В биядерных формазапатах Ni(II) с 1-(2-карбокисфенил)-5-бензазолилформазапами состава L_2Ni_2 координационный узел MN_3O плоскоквадратный, формазап находится в иминоформе и координирует металл атомами N^1 и N^4 формазаповой группировки, атомом азота гетероцикла и атомом кислорода карбокис-группы (*структура В*). Моноядерные формазапаты Co(II) с 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)-5-бензазолилформазапами состава L_2Co имеют псевдооктаэдрический координационный узел CoN_4O_2 (*структура Г*). Формазап находится и в этом случае в иминоформе, но координирует металл атомами N^2 и N^5 формазаповой группировки и атомом кислорода гидрокси-группы.



M=Ni, Co
Структура В



Структура Г

Синтезированные кристаллические формазанаты Ni(II) и Co(II) протестированы на каталитическую активность в реакциях разложения водного раствора пероксида водорода и жидкофазного окисления сульфида натрия. Установлена зависимость каталитической активности металлокомплексов от состава и строения металлохелатного узла. В реакции разложения водного раствора пероксида водорода более высокую каталитическую активность проявляют моноядерные металлокомплексы с псевдооктаэдрическим координационным узлом NiN₆, CoN₄O₂ и биядерные – с плоскоквадратным металлохелатным узлом NiN₃O.

В реакции низкотемпературного жидкофазного окисления сульфида натрия среди моно- и биядерных никелевых металлокомплексов высокую каталитическую активность проявили соединения, содержащие в арильном фрагменте формазановой молекулы карбокси-группу. Независимо от состава и строения координационного узла моно- и биядерные формазанаты кобальта проявляют незначительную каталитическую активность, которая возрастает только при повышении температуры реакционной среды.

В работе обнаружено новое направление практического использования формазанатов палладия(II). В электронных спектрах всех полученных металлокомплексов палладия наблюдаются малоинтенсивные полосы поглощения в видимой области с пропусканием 60-70% и более интенсивные в ближней ИК-области – пропускание 20%. Хорошая растворимость этих соединений в органических растворителях, высокая устойчивость растворов во времени и спектральные характеристики позволяют рекомендовать их в качестве компонентов для ИК-светофильтров.

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