

Формаза́ны и их металлокомплексы

Г.И.Сигейкин, Г.Н.Липунова, И.Г.Первова

Межведомственный центр аналитических исследований в области химии, физики и биологии при Президиуме Российской академии наук

119333 Москва, ул. Вавилова, 44, корп. 2, факс (495) 135–8825

Уральский государственный технический университет

620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19, факс (343) 374–0458

Уральский государственный лесотехнический университет

620100 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, факс (343) 262–9650

Рассмотрены современные данные по строению формаза́нов в кристаллах и растворах, обсуждены вопросы таутомерного и конформационного равновесий. Представлены синтезированные за последние 10 лет новые группы формаза́нов. Обобщены результаты изучения строения комплексов формаза́нов с различными типами координации металла. Приведены примеры получения формаза́носодержащих полимеров. Особое внимание уделено аналитическим приложениям и практическому использованию производных формаза́на.

Библиография — 155 ссылок.

Оглавление

I. Введение	980
II. Строение формаза́нов	980
III. Синтез и свойства производных формаза́нов	985
IV. Металлокомплексы формаза́нов: структура и применение	989
V. Формаза́носодержащие полимеры	993

I. Введение

Изучение таутомерии и комплексообразования гетероциклических соединений является одним из направлений научных исследований уральской школы химиков-органиков, созданной И.Я.Постовским. Основные результаты и достижения в этой области, относящиеся к химии формаза́нов, представлены в работах ^{1,2}.

Формаза́ны впервые были синтезированы более ста лет назад, но эти соединения до сих пор привлекают внимание химиков, биологов, технологов и других специалистов.

Г.И.Сигейкин. Доктор химических наук, директор Межведомственного центра аналитических исследований в области химии, физики и биологии при Президиуме РАН. Телефон: (495)135–2058, e-mail: mzairan@ipiran.ru

Г.Н.Липунова. Доктор химических наук, профессор кафедры органической химии химико-технологического факультета УГТУ. Телефон: (343)347–0458, e-mail: lipunov@g66.ru

И.Г.Первова. Кандидат химических наук, доцент кафедры физико-химической технологии защиты биосферы инженерно-экологического факультета УГЛТУ. Телефон: (343)262–9650, e-mail: biosphera@usfeu.ru

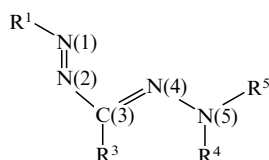
Область научных интересов авторов: синтез, исследование строения, свойств и применения новых гетероциклических лигандов и их металлокомплексов.

Дата поступления 15 мая 2006 г.

Наличие подвижной π -системы в формаза́нах, легкость протекания окислительно-восстановительных процессов с их участием, способность к изомеризации и таутомерным превращениям, а также повышенные кислотность и основность определили области их практического применения. Производные формаза́на широко используются в качестве красителей различного назначения; веществ, генерирующих заряды; индикаторов окислительно-восстановительных процессов в биохимии; аналитических реагентов; фото- и термостойких материалов; синтонов для синтеза гетероциклических соединений. Полученные до 1992 г. данные по методам синтеза, структуре, свойствам и применению известных формаза́нов обобщены в монографии ². Однако за последнее время появились публикации, позволяющие обсудить на более высоком уровне вопросы таутомерии и изомерии в ряду этого класса соединений. Несмотря на большое число синтезированных в последние годы новых производных формаза́на, работ, посвященных изучению химических свойств этих соединений, очень мало. В основном интерес исследователей сводился к описанию различных типов координации этих соединений с металлами, а также к демонстрации новых направлений их применения. Целью настоящего обзора является освещение современного состояния теоретического и прикладного аспектов химии формаза́нов.

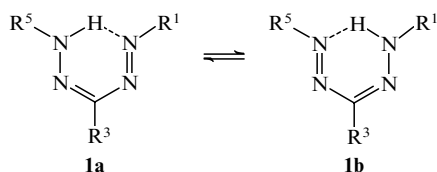
II. Строение формаза́нов

Формаза́ны — это соединения, содержащие азогидразонную систему связей:



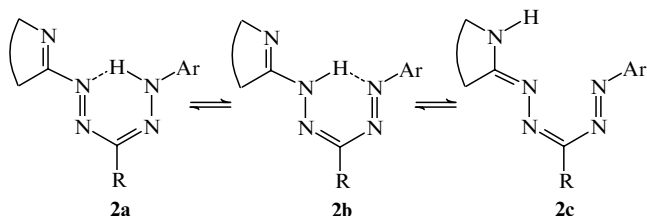
В данной статье рассматриваются только производные с $R^4 = H$. Наиболее изучены 1,3,5-тризамещенные формазаны. Традиционно в химии формазанов заместители при атомах азота N(1) и N(5) принято обозначать как R^1 и R^5 , а при атоме углерода в положении 3 (его еще называют *мезо*-положением) — R^3 . Заместители в формазановом фрагменте перечисляют в порядке увеличения номеров атомов азогидразонной цепи; если положение двух заместителей при атомах N(1) и N(5) неизвестно, альтернативную возможность обозначают дополнительной цифрой в скобках. В данном обзоре мы будем следовать этим правилам.

Молекулы всех известных формазанов являются чрезвычайно конформационно и таутомерно подвижными, причем виды изомеров зависят от природы заместителей, в первую очередь при атомах N(1) и N(5). Так, для N,N' -диарилформазанов **1** характерна прототропная таутомерия типа R^5NH (соединение **1a**) $\rightleftharpoons$ R^1NH (**1b**).



$R^1, R^5 = Ar$.

Если при одном из атомов азота в молекуле формазана находится α -азагетероциклический заместитель (соединение **2**), добавляется аминок-иминная таутомерия с участием атома азота гетероцикла (**2a** $\rightleftharpoons$ **2b** $\rightleftharpoons$ **2c**).



Для некоторых типов формазанов зафиксированы примеры автопротонирования, например для дитизона (1,5-дифенил-3-меркаптоформазана) — известного аналитического реагента. Для $N(5)$ -ацилформазанов также реализуются поворотные конформеры за счет заторможенности вращения вокруг амидной связи N(5)—C=O. Кроме того, система двойных и одинарных связей азот—азот и углерод—углерод обуславливает различное расположение фрагментов относительно друг друга в пространстве, что приводит к появлению геометрических изомеров.

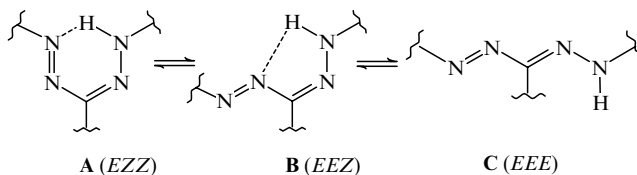
Таким образом, исследование строения формазанов включает изучение положения прототропного равновесия между возможными таутомерными формами и конфигурационной изомерии.

1. Пространственное строение формазанов

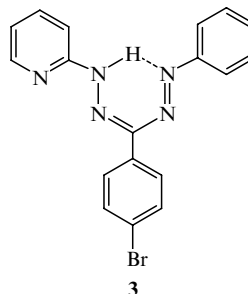
Присутствие в формазановой цепи двух кратных связей и атома N(5) с неподеленной парой электронов позволяет образоваться единой сопряженной системе. Результатом такого процесса является увеличение порядка связей N(2)—C(3), N(4)—N(5) и барьера вращения вокруг них. По этой причине для обозначения конфигурации всех связей формазанового фрагмента используют *Z,E*-номенклатуру.²

Рентгеноструктурные исследования, выполненные для большой группы формазанов, показывают,³ что в кристаллах реализуются три сочетания конфигураций азогидразонной цепи: *EZZ*, *EEZ* и *EEE* (здесь и далее используется одинаковый порядок перечисления связей — N(1)—N(2), N(2)—C(3) и C(3)—N(4) — соответственно) (схема 1).

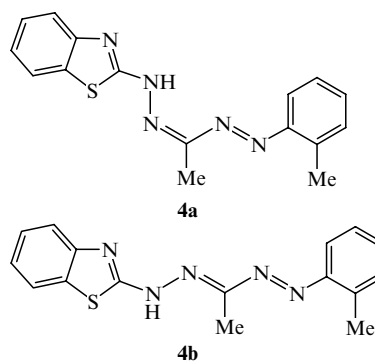
Схема 1



Конфигурация формазанов определяется в основном стерическим эффектом заместителя при *мезо*-углеродном атоме. Так, *EZZ*-изомеры (структура **A**) характерны для формазанов с объемным заместителем R^3 (Ph, Bu¹, NO₂ и др.).^{3,4} Например, 1-фенил-3-(4-бромфенил)-5-(2-пиридил)-формазан (**3**) в кристаллах имеет *EZZ*-конфигурацию цепи.⁵



Когда у *мезо*-углеродного атома находится алкильный заместитель, формазаны могут кристаллизироваться как в *EEE*- (структура **C** на схеме 1), так и в *EEZ*-форме (**B**). Это объясняется тем, что стерические требования этих заместителей и фенилазогруппы сопоставимы. Данные РСА-исследований формазанов, приведенные в статье³, свидетельствуют о том, что эти соединения в кристаллах существуют только как индивидуальные геометрические изомеры. Однако авторами работы⁶ был обнаружен факт сокристаллизации *Z*- (**4a**) и *E*-изомеров (**4b**) 1-(*o*-толил)-3-метил-5-(бензимидазол-2-ил)-формазана относительно связи C=N (рис. 1).



В кристаллической решетке оба изомера образуют димеры, в которых молекулы связаны межмолекулярной водородной связью (МВС) между атомом водорода при атоме N(5) и атомом азота гетероцикла; в молекуле **4a** также наблюдается внутримолекулярная водородная связь (ВВС) длиной 2.234 Å (см. рис. 1).

Следует отметить, что формазаны, не содержащие заместителей при атоме C(3), существуют в кристаллическом виде только в виде *EEE*-изомеров.²

На конфигурацию азогидразонной цепи в кристаллах формазанов влияет не только объем заместителя при атоме

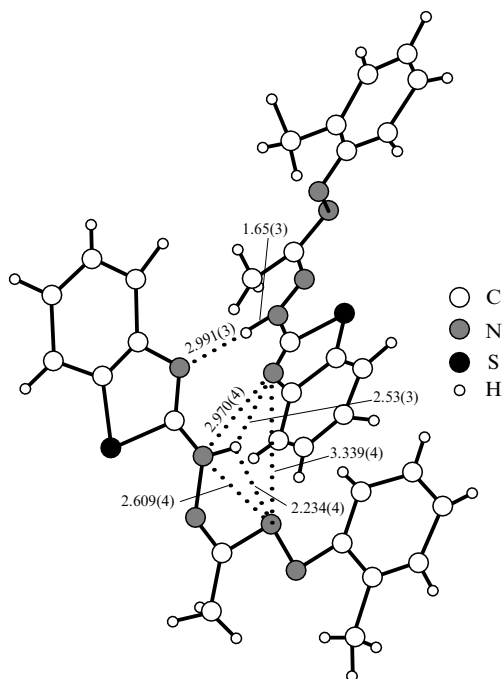
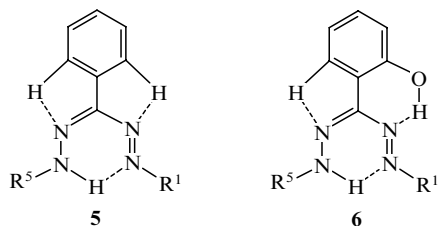


Рис. 1. Молекулярная структура соединения 4.

углерода, но в большой степени и возможность образования водородных связей, стабилизирующих ту или иную геометрическую структуру. Так, *EZZ*-конфигурация формазанов стабилизирована за счет внутримолекулярной водородной связи $N(1) \cdots HN(5)$ в шестичленном цикле (см. структуру **A** на схеме 1), *EEZ*-изомер — за счет связи $N(2) \cdots HN(5)$ в пятичленном цикле (см. структуру **B**), а *EEE*-форма — вследствие образования межмолекулярных водородных связей. В случае *N*-азагетероциклических формазанов, кристаллизующихся в иминотаутомерной форме, имеет место дополнительная стабилизация за счет $BBC\ N(4) \cdots HN(гетероцикл)$.⁷

Большую роль в стабилизации той или иной конфигурации молекулы играют Н-связи с участием групп, которые содержатся в периферийных заместителях формазановой группировки. Причем речь идет не только о группах NH, OH или SH, но и о группах CH, а также о возможности реализации π -взаимодействий ароматических колец с гетероатомом. Например, в 3-арилформазанах в стабилизацию *EZZ*-формы значительный вклад вносят две Н-связи типа $CH \cdots N$, которые образуют *орто*-протоны арильного фрагмента и атомы азота формазановой цепи (структура **5**). Замена бензольных колец в положениях 1 и 5 соединения **5** ($R^1 = R^5 = Ph$) на нафталиновые ($R^1 = R^5 = 1$ -нафтил) не изменяет характер реализующейся конфигурации (*EZZ*-форма), тогда как переход от 3-фенил- к 3-нафтилформазанам приводит к сдвигу таутомерного равновесия в сторону открытой формы.² В то же время введение гидроксильной группы в *орто*-положение *мезо*-фенильного заместителя (соединение **6**) дополнительно стабилизирует *EZZ*-изомер за счет образования BBC .⁸



Следует подчеркнуть, что не известно ни одного соединения с *EZE*-конфигурацией формазановой цепочки. Возможно, такой изомер энергетически невыгоден из-за отталкивания неподеленных электронных пар атомов $N(1)$ и $N(4)$, поскольку в металлокомплексах данная конфигурация формазанового лиганда встречается довольно часто.²

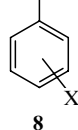
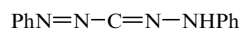
Недавно получены теоретические данные⁹ по структуре незамещенного и 3-нитрозамещенного формазанов. Эти соединения неустойчивы в обычных условиях и экспериментально не получены. На основании квантово-химических расчетов всех возможных их конформаций методом *ab initio* был сделан вывод о том, что наиболее устойчивой (по крайней мере, в газовой фазе) является *EZZ*-конфигурация связей. Такая структура в значительной степени стабилизирована мостиковой $N-H \cdots N$ водородной связью в шестичленном хелатном цикле с возможностью переноса протона. В то же время, по данным PCA, 3-незамещенный 1,5-дифенилформазан (**7**) в кристаллах имеет *EEE*-конфигурацию.³ Очевидно, при формировании кристаллической решетки имеют место дополнительные факторы, действие которых не учитывается при проведении квантово-химических расчетов.

Представления о пространственном строении арилформазанов в растворах длительное время ограничивались признанием того, что эти соединения могут существовать в двух формах. Условно их назвали «красной» (хелатной) и «желтой» (открытой). Именно переходами между этими формами объясняли факт широко известной красно-желтой фотохромии 1,3,5-триарилформазанов, однако структура этих форм еще до недавнего времени служила объектом дискуссий.²

Изучение строения «красной» формы убедительно доказало, что это *EZZ*-изомер. Для большинства формазанов такого строения характерно отсутствие полос поглощения ν_{NH} при $3100-3500\text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах, а также наличие слабополюного сигнала NH в спектрах ЯМР 1H и интенсивного поглощения в области $480-500\text{ нм}$ в электронных спектрах, не зависящих от природы растворителя. В спектрах ЯМР ^{13}C таких соединений наблюдается химический сдвиг сигнала *мезо*-углеродного атома при $148-151\text{ м.д.}$ ¹⁰

«Желтые» формы 1,3,5-триарилформазанов в отсутствие облучения неустойчивы, и единственным их спектральным признаком является длинноволновая полоса при $410-420\text{ нм}$ в электронных спектрах. Другие спектральные характеристики не позволяют однозначно идентифицировать структуру таких 1,3,5-триарилформазанов.

Для расчета конформаций арилформазанов использовали различные квантово-химические подходы, в том числе метод DFT (Density Functional Theory).¹¹ Влияние заместителей на спектральные свойства 1,5-дифенилформазанов **8**, содержащих в положении 3 замещенную фенильную группу, описано в работе¹².



$X = 2-NO_2, 3-NO_2, 4-NO_2, 2-CO_2H, 3-CO_2H, 4-CO_2H$.

Была найдена хорошая корреляция между максимумами поглощения в электронных спектрах и константами Гаммета заместителей в бензольном кольце, но авторы не связывают эти данные с пространственным строением изучаемых формазанов.

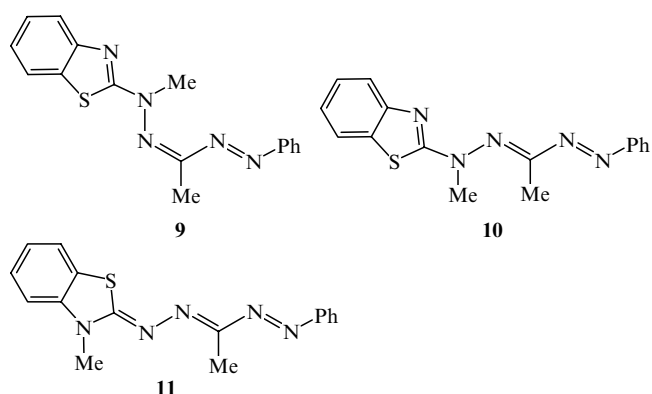
«Хелатная» структура *EZZ*-изомера характерна также для 1,3-диарил-5-гетарилформазанов. Однако в растворах этих соединений хелатный цикл с $BBC\ N(1) \cdots HN(5)$ не отли-

чается высокой устойчивостью, как в случае 1,3,5-триарилформазанов. Особенно легко он разрушается в протон-акцепторных растворителях, что приводит к установлению равновесия форм $EEZ \rightleftharpoons EEE$, соотношение которых определяется природой гетероцикла и растворителя.¹³ Это выражается в зависимости положения сигнала δ_{NH} в спектрах ЯМР 1H от полярности растворителя, а также в наличии полос ν_{NH} слабой и средней интенсивности при 3300–3340 cm^{-1} в ИК-спектрах их растворов.

1,5-Диарилформазаны, не содержащие при атоме C(3) арильного заместителя, часто при растворении не сохраняют конфигурацию азогидразонной цепи. Переход изомерных форм осуществляется спонтанно и катализируется кислотами Бренстеда или облучением растворов видимым светом. Такая конформационная лабильность 1,5-диарилформазанов затрудняет установление их строения в растворе и определение спектральных «диагностических» признаков.²

Авторами работы¹⁴ исследованы электронные спектры замещенных диарилформазанов в органических растворителях различной полярности и обсуждено влияние растворителя на положение полосы внутримолекулярного переноса заряда. Выполненные методом MPDP/PM3 расчеты молекулярных орбиталей (МО) указывают на EEZ -конфигурацию формазановой цепочки как на предпочтительную геометрию молекулы.

Проблемы установления пространственного строения 1-арил-3-алкил-5-(бензотиазол-2-ил)формазанов в растворах были решены в работе¹⁵ с помощью модельных соединений — *N*-алкилированных 3-метилформазанов 9–11. В таких формазанах с фиксированными конфигурациями двойных связей исключена возможность образования внутри- и межмолекулярных водородных связей и таутомерии.



Детальное исследование этих соединений с использованием комплекса современных физико-химических методов (РСА, ЯМР 1H и ^{13}C , электронной спектроскопии, измерения дипольных моментов) с привлечением опубликованных для 1,5-диарил-3-алкилформазанов спектральных данных позволило установить ряд «диагностических» признаков для определения конфигурации азогидразонной цепи:

1) EEZ -Изомеры поглощают видимый свет в более длинноволновой области, чем соединения с EEE -конфигурацией. Батохромное смещение максимума полосы поглощения (λ_{max}) формазанов с алкильным заместителем у мезо-атома углерода, которое наблюдается при переходе от полярных растворителей к неполярным (отрицательная сольватохромия), обусловлено увеличением содержания в растворе Z -конфигурации заместителей у связи C(3)=N(4) ($Z^{3,4}$). В полярных растворителях преобладает EEE -изомер с максимумом поглощения в области 400 нм.

2) В спектрах ЯМР ^{13}C химический сдвиг ($\delta^{13}C$) мезо-атома углерода в случае EEE -изомеров наблюдается в более слабом поле ($\delta^{13}C = 155.0–162.9$ м.д.), чем у EEZ -

изомеров ($\delta^{13}C = 150.3–156.0$ м.д.). Сигналы атомов углерода алкильного заместителя при атоме C(3) (R^3) в EEE -изомере находятся в более сильном поле по сравнению с сигналами этих атомов в EEZ -изомере (разница составляет 5.4–9.5 м.д.).^{16,17} Зависимость химического сдвига от концентрации вещества наблюдается только для атома углерода, непосредственно связанного с атомом C(3).

Проведенный с учетом выявленных закономерностей анализ спектральных данных для 1-арил-3-алкил-5-(бензотиазол-2-ил)формазанов позволил рассчитать соотношение EEE - и EEZ -изомеров в растворе. Увеличение длины алкильного заместителя у атома C(3) приводит к преобладанию в растворе $Z^{3,4}$ -изомера, а увеличение его объема (например, в случае $R^3 = Pr^i$) стабилизирует EEZ -конфигурацию с пятичленным хелатным циклом (структура В на схеме 1) независимо от природы растворителя. Для каждого соединения соотношение $E^{3,4}$ - и $Z^{3,4}$ -изомеров в растворе не является постоянной величиной, а зависит от природы растворителя (полярные протонные растворители стабилизируют Z -, неполярные — E -форму) и условий выделения и очистки образца.⁶

Изучению конфигураций и электронной структуры новых 3-фурил-, 3-тиенил- и 3-пирролилформазанов посвящена работа¹⁸. В рамках приближения PDP/2 авторы исследовали распределение электронной плотности в этих молекулах и рассмотрели его взаимосвязь с электронным строением заместителей и природой гетероатома в цикле.

2. Таутомерия формазанов

Считается, что таутомерия триарилформазанов, которые содержат одинаковые заместители при атомах N(1) и N(5) ($R^1 = R^5$), является внутримолекулярным процессом, осуществляемым между двумя вырожденными формами. В молекуле 1,3,5-трифенилформазана с EEZ -конфигурацией (структура А на схеме 1) протон попеременно образует ковалентную связь то с атомом N(1), то с атомом N(5) в рамках внутримолекулярного переноса протона со временем жизни таутомеров около 10^{-3} с. Вопрос о положении атома водорода в азогидразонной цепи становится актуальным в том случае, когда заместители R^1 и R^5 различны.

Соотношение таутомеров, реализующихся в растворе определенного формазана, определяется электронными характеристиками заместителей при атомах N(1) и N(5). Введение сильного акцептора (например, ацильной, нитроили динитрофенильной группы) или донора электронов может привести к существованию только одной таутомерной формы. При выравнивании электронных свойств терминальных заместителей (например, R^1 и R^5 — различные ароматические группы) наблюдается таутомерное равновесие форм $R^1NH \rightleftharpoons R^5NH$, о положении которого в растворах формазанов судят по ряду признаков, выявленных при анализе данных спектров ЯМР 1H и ^{13}C (см.^{2,3}).

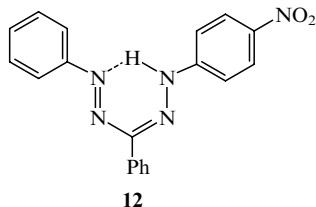
Наиболее информативным признаком является изменение химических сдвигов в спектре ЯМР ^{13}C ($\Delta\delta^{13}C$) сигналов атомов углерода арильного заместителя, связанного с атомом N(1) или N(5), относительно сигнала атома углерода в бензоле или его производном. Разработанный^{3,19} метод количественной оценки таутомерного равновесия формазанов позволяет рассчитать содержание одного из таутомеров (например, содержащего протон при атоме N(5)) по формуле

$$P_{R^5NH} = \left(\frac{\Delta\delta_{R^5} - \Delta\delta_{R^5N=N}}{\Delta\delta_{R^5NH} - \Delta\delta_{R^5N=N}} \right) \cdot 100\%,$$

где $\Delta\delta_{R^5}$ — экспериментально полученное изменение химического сдвига ($\delta^{13}C$) атомов углерода заместителя R^5 по сравнению с заместителем R^5H ; $\Delta\delta_{R^5NH}$ — изменение $\delta^{13}C$

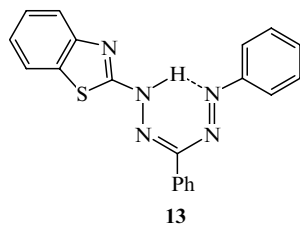
атомов углерода заместителя R^5 относительно R^5H , рассчитанное для модели R^5NH -таутомера, а $\Delta\delta_{R^5N=N}$ — то же, но рассчитанное для модели R^1NH -таутомера.

Моделью R^5NH -таутомера служит нитрофенилгидразонная группа 1,3-дифенил-5-(*n*-нитрофенил)формазана (**12**), а моделью R^1NH -таутомера — его азофенильный фрагмент. Считается,¹⁹ что в растворе соединение **12** существует в форме нитрофенилгидразона.

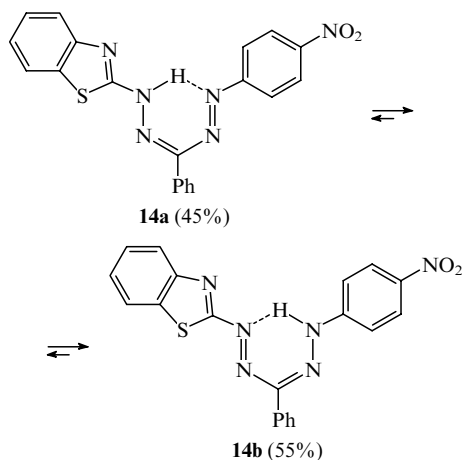


Наиболее характерные изменения $\delta^{13}C$, вызванные влиянием азо- или гидразонного фрагмента, наблюдаются для атомов углерода, находящихся в *unco*-, *орто*- и *пара*-положениях. По изменению химических сдвигов этих атомов и проводится расчет.

Данный метод в настоящее время представляется наиболее удобным и надежным для определения содержания таутомерных форм формазанов различных типов. Например, сравнение $\delta^{13}C$ в моделях R^1NH - и R^5NH -таутомеров 1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил)формазана (**13**) свидетельствует о том, что это соединение существует практически полностью в форме PhN(1)-таутомера независимо от полярности растворителя.³



Увеличение электроноакцепторного характера арильного заместителя при атоме азота N(5) (введение *n*-нитрофенильной группы) приводит к тому, что в растворе формазана **14** наряду с азоарильным таутомером **14a** присутствует значительное количество арилгидразонного таутомера **14b**.

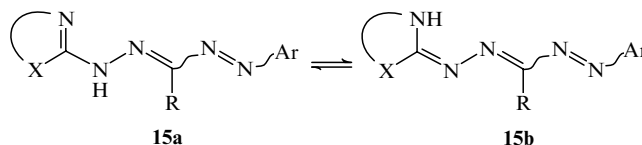


Количественная оценка состояния таутомерного равновесия в растворах формазанов показала, что в растворе, в отличие от газовой фазы, очень ярко проявляется влияние электронных свойств заместителей R^1 и R^5 на положение равновесия. Равновесие в растворах 1,3,5-триарилформазанов

полностью смещено в сторону той формы, в которой протон находится у атома азота, связанного с наиболее электроноакцепторным заместителем.^{2,3}

Аналогичные выводы были сделаны авторами работ^{18,20}, которые изучали таутомерию 3-фурил(тиенил, пирролил)формазанов на основании масс-спектрометрических исследований.

Для 1-арил-5-гетарилформазанов наряду с рассмотренным выше прототропным равновесием $R^1NH \rightleftharpoons R^5NH$ характерна и amino-иминная (формазан-формазеновая) таутомерия с участием атома азота азаетероциклических заместителей.² В газовой фазе провести количественную оценку соотношения изомеров этого типа для гетарилформазанов методом масс-спектрометрии не представляется возможным, так как имино- (**15a**) и аминотетрациклические (**15b**) таутомеры имеют одинаковую массу осколочных ионов.



Однако для 1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил)формазана (**13**) на основании экспериментальных масс-спектров, полученных в условиях электронного удара и химической ионизации, и результатов полуэмпирических расчетов удалось установить предпочтительность локализации протона у эндоциклического атома азота (иминная форма типа **15a**).²¹

Долгое время единственным спектральным критерием amino-иминной таутомерии в растворах являлось положение полосы ν_{NH} в ИК-спектрах *N*-гетарилформазанов. Для иминоформы характеристична полоса в области 3420–3460 cm^{-1} , а для аминотетрациклической — 3330–3360 cm^{-1} .

Самым информативным методом исследования amino-иминной таутомерии в растворах является спектроскопия ЯМР ^{13}C . Такие превращения сильно влияют на величины химических сдвигов атомов углерода азациклов. На примере закрепленных моделей различных изомерных форм 1-фенил-3-метил-5-(бензотиазол-2-ил)формазанов **9–11** было показано,¹⁵ что отличия в $\delta^{13}C$ отдельных атомов бензольного кольца гетероцикла составляют 7–11 м.д. Сравнение величин $\delta^{13}C$ в спектрах модельных соединений и соответствующих формазанов позволило провести количественную оценку соотношения amino- и иминотаутомеров в растворах 3-замещенных 1(5)-арил-5(1)-(бензотиазол-2-ил)формазанов.^{13,16} Оказалось, что в неполярном растворителе содержание иминотаутомера уменьшается с увеличением объема заместителя при атоме C(3) и склонности формазана к существованию в «свернутой» форме, стабилизированной ВВС. Так, в $CDCl_3$ вклад иминотаутомера формазанов **13** (*EEZ*-изомер) и **4b** (*EEZ*-изомер) невозможно оценить достоверно, поскольку его содержание не превышает 5%, а иминотаутомер *EEE*-формазана **4a** присутствует в количестве 20–25% (при расчете по химическим сдвигам $\delta^{13}C$ атомов C(4), C(8) и C(9) гетероцикла). В протонакцепторном растворителе содержание иминотаутомера возрастает, в некоторых случаях до 44–76%.

Сравнение таутомерного состава растворов 1-арил-3-фенил-5-гетарилформазанов, различающихся заместителями при атоме N(5), показывает, что вклад иминной структуры возрастает с увеличением основности и уменьшением ароматичности гетероцикла. Так, в формазанах, содержащих тиазольный, бензотиазольный и бензоксазольный циклы, положение таутомерного равновесия в неполярных растворителях близко к таковому для триарилформазанов, т.е. оба класса соединений существуют преимущественно в аминной

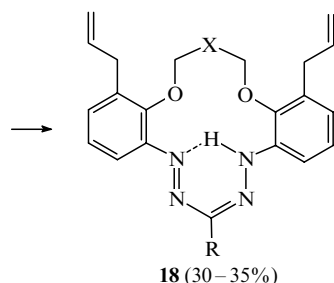
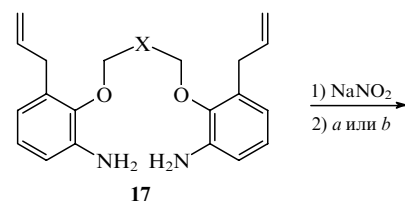
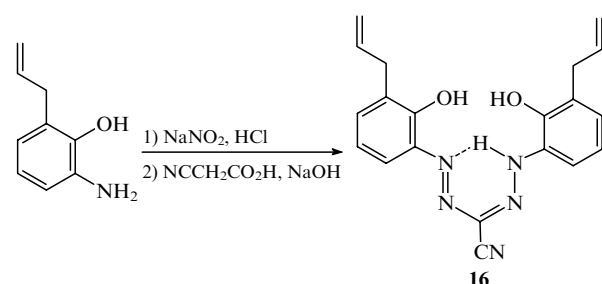
форме. Напротив, их бензимидазольные аналоги целиком существуют в виде иминотавтомера в *EEE*-конфигурации.³

В работе²² на основании сравнительного анализа данных квантово-химических расчетов и экспериментальных спектральных характеристик определены предпочтительные таутомерные формы для *N*-пиразолил-*C,N*-диарилформазанов.

III. Синтез и свойства производных формазанов

Современные работы по получению новых соединений класса формазанов направлены главным образом на создание веществ с практически полезными свойствами. Чаще всего используют известный подход к синтезу формазанов — взаимодействие арил(гетарил)гидразонов с диазосоединениями, — а в качестве аминной, гидразинной или альдегидной компоненты в последнее время были применены нетрадиционные соединения. Так, введение в азогидразонную цепь новых гетероциклов, выполняющих роль дополнительных аддентов при комплексообразовании, а также таких координирующих металл группировок, как подандовые, краун-эфирные и др., позволяет получить металлохелаты с улучшенными характеристиками.

Авторы работы¹⁷ осуществили синтез аллилзамещенных макроциклических краун-формазанов — необычных интермедиатов для создания полимерных макроциклов. Так, бисфенол **16** был получен реакцией диазотированного 6-аллил-2-аминофенола с цианоуксусной кислотой. Диазотированием диамина **17** с последующим азосочетанием с соединениями, содержащими СН-активную группу, синтезировали большой ряд соответствующих макроциклических формазанов **18**.

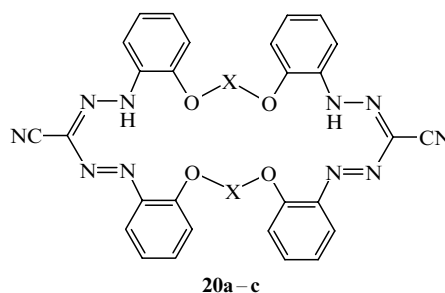
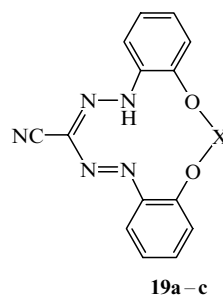


a — $NCCH_2CO_2H$, Py , $Cu(II)$ (для $R = CN$);

b — $PhCH_2C(O)CO_2H$, $NaOH$, H_2O (для $R = Ph$).

Синтез 14- и 15-членных краун-формазанов и оценка перспектив их использования для спектрофотометрического определения лития представлены в работе²³. Показано, что такие соединения являются селективными хелатирующими агентами для этого металла. Некоторые формазаны с 14- и 15-членными фрагментами краун-эфиров были изучены как селективные нейтральные проводники в цезий-ион-селективных электродах.²⁴ Так, формазан, содержащий остаток 4-пиридин-*N*-оксида при атоме C(3), показал наиболее высокую селективность по отношению к ионам цезия при низкой селективности к ионам калия и аммония.

Авторы работы²⁵ синтезировали краун-формазаны **19a–c**, а также 28- и 30-членные бисформазаны **20a–c**.



$X = CH_2C(=CH_2)CH_2$ (**a**), $(CH_2)_3$ (**b**), $(CH_2)_4$ (**c**).

Методология их синтеза аналогична описанной в работе¹⁷. Выходы соединений **19**, **20** невысокие. Образующуюся в результате реакции смесь формазанов **19** и **20** делили на индивидуальные вещества с помощью ТСХ.

Озонолиз соединения **19a** при низкой температуре привел к кетону **19d**, восстановлением которого с помощью боргидрида натрия получен спирт **19e**. При конденсации кетона **19d** с 1,3-диаминопропаном образуется бисформазан **21** (схема 2).

Осуществлен высокостереоселективный синтез 15-членных макроциклических краун-формазанов **22** с *Z*-конфигурацией связи $C=C$ (соотношение *Z*:*E* колеблется от 90:10 до 97:3).²⁶

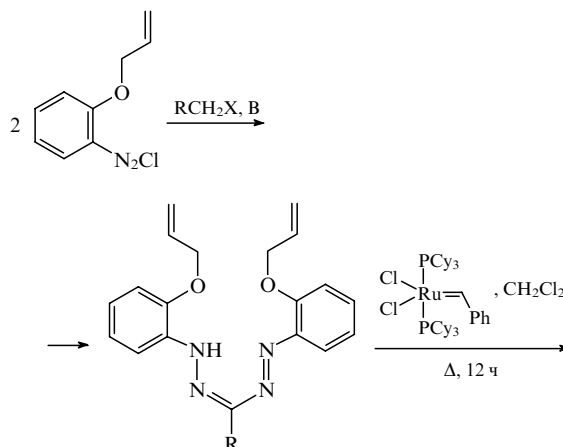
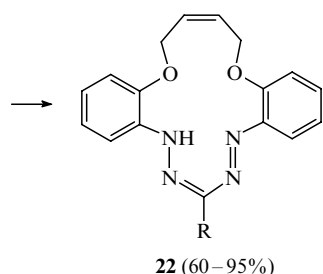
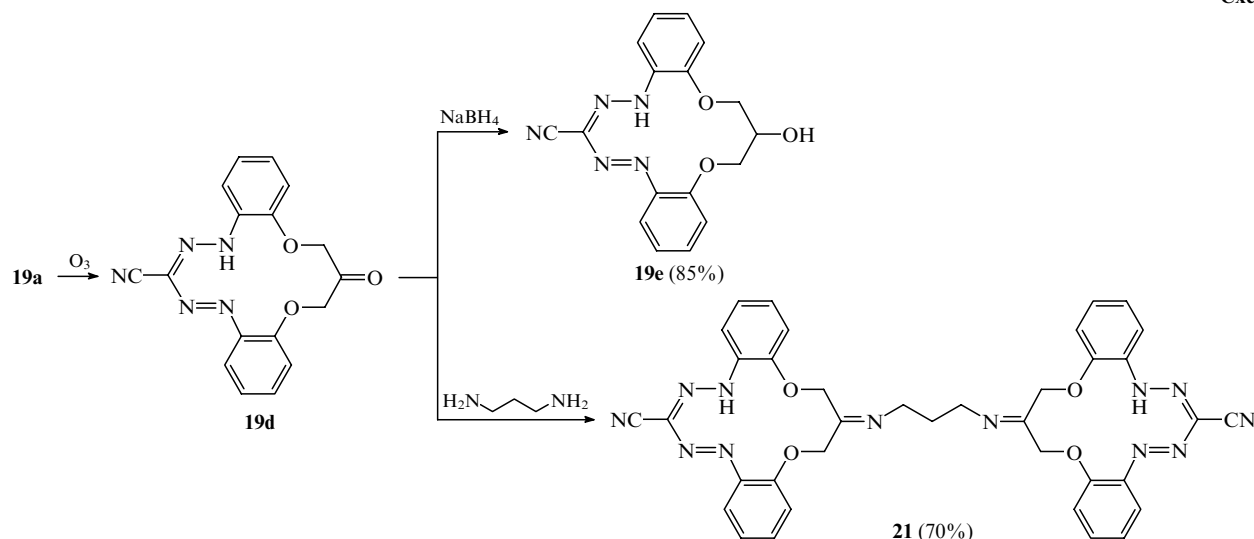


Схема 2



R = CN, Ph, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-C₅H₅N⁺O⁻, PhSO₂; X = CO₂H или C(O)CO₂H; Cy — cyclo-C₆H₁₁.

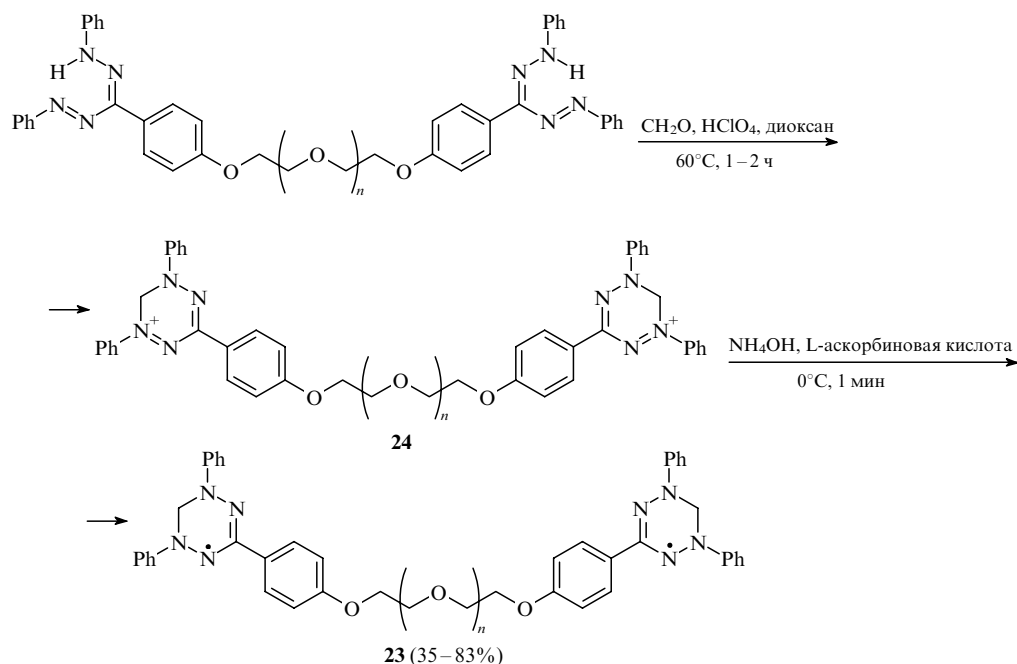
Введение подандов, имеющих олигооксипропиленовые мостики различной длины, между двумя фрагментами фор-

мазанов позволило синтезировать новые классы бисвердазилов (**23**) и бисвердазилиевых солей (**24**) (схема 3).²⁷

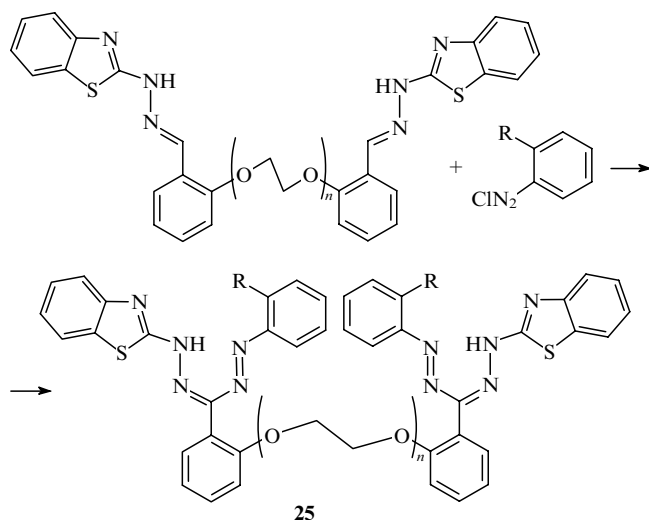
Бисвердазили **23** являются новым классом стабильных бисрадикалов: твердые образцы начинают разлагаться при комнатной температуре только через несколько дней, а растворы в органических растворителях не изменяют оптическую плотность в течение нескольких недель. Показано,²⁸ что расчетные и найденные экспериментально значения расстояний между спиновыми центрами хорошо коррелируют. Эти объекты являются хорошими моделями для изучения взаимодействия «гость – хозяин».

Поданды могут быть использованы в качестве аминной (как в рассмотренных выше соединениях **18–22**) или альдегидной компоненты (азокомпонентой в этом случае являются диазониевые соли) при получении формазанов. Так, в работе²⁹ описан синтез бензотиазолилформазанов **25**, содержащих оксипропиленовые группировки ($n = 1–3$). Исход-

Схема 3



ными соединениями в синтезе подандов **25** служили бензотиазол-2-илгидразоны спитого салицилового альдегида и диазониевые соли, полученные из анилина или *o*-анизида.



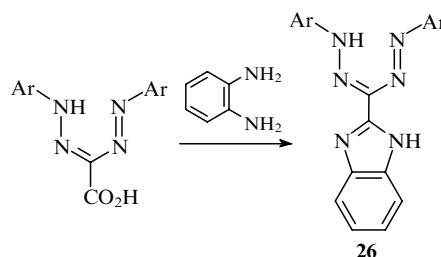
R = H ($n = 1-3$), OMe ($n = 2, 3$).

Была изучена способность соединений **25** к комплексообразованию с ионами никеля(II), кадмия(II), цинка(II) и свинца(II). Формазаны **25** образуют моно- и биядерные комплексы с данными металлами. Показано, что введение оксиэтиленового мостика приводит не только к расширению круга координирующихся металлов, но и к появлению новых свойств у формазановых комплексов. Обнаружено,²⁹ что биядерный комплекс свинца(II) с формазаном **25** (R = OMe, $n = 2$) обладает фотохромными свойствами. При облучении солнечным светом синий цвет раствора комплекса в этаноле переходит в оранжевый, а в темноте восстанавливается исходная окраска. Переходы повторяются многократно без изменения интенсивности поглощения в электронных спектрах. Формазан **25** (R = H, $n = 3$) при взаимодействии с твердыми солями металлов образует окрашенные комплексы только с ионами цинка(II) и кадмия(II), что может быть использовано для экстракции этих металлов из смеси. Выявлены также некоторые особенности в поведении формазанатов цинка и кадмия по отношению к солнечному свету.

Недавно опубликован обзор³⁰, посвященный макроциклическим формазанам. В нем описаны методы синтеза краун-формазанов, их свойства, обсуждены результаты изучения их строения методами ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии и масс-спектрометрии, а также рассмотрены реакционная способность и применение этих соединений.

В работе³¹ описан синтез 1,5-дифенилформазапов, содержащих при атоме С(3) замещенное бензольное кольцо. Структуры формазапов были исследованы с помощью ИК-спектроскопии и методом ЯМР ^1H и ^{13}C . Обнаружена хорошая корреляция между максимумами поглощения в электронных спектрах и константами Гаммета заместителей в бензольном кольце. Тетразолилзамещенные формазапы были получены из гидразида (тетразол-1-ил)уксусной кислоты и *n*-хлор- или *m*-нитробензальдегида.³² Для иницирования реакции конденсации использовали микроволновое облучение. Образовавшийся в результате конденсации гидразон после обработки солью диазония с высоким выходом давал 1,3-диарил-5-(тетразол-1-ил)ацетилформазан.

Конденсация 1,5-диарил-3-карбоксиформаза с *o*-фенилендиамином привела к 1,5-диарил-3-(2-бензимидазол-2-ил)формазамам **26**.³³



Изучено восстановительное расщепление этих соединений с образованием бензимидазол-2-илкарбоксамидарилгидразонов.

Одно из важнейших свойств формазапов — их способность образовывать комплексные соединения с ионами металлов. На основе 1,5-бис(2-карбоксифенил)-3-(2-фурил)-формазапов были получены комплексы с ионами цинка(II), кадмия(II), ртути(II), свинца(II), а также смешанно-лигандные комплексы этих формазапов и 2,2'-бипиридина с кадмием(II), ртутью(II) и свинцом(II).³⁴ Структура и свойства всех синтезированных соединений исследованы методами ИК-, электронной и ЯМР ^1H спектроскопии; проведен их термический анализ.

Описан синтез 1-арил-3-(*n*-гептил)-5-бензотиазолилформазапов и их комплексов с ионами металлов.³⁵ Проведено спектральное исследование этих соединений. Показано, что с ионами серебра(I) такие формазапы образуют комплексы состава 1 : 1, с ионами никеля — состава 1 : 2. В исследуемом ряду найдены лиганды, образующие устойчивые комплексы с ионами свинца и редкоземельных элементов. Обнаружено, что в апротонном растворителе (ацетонитриле) формазапы проявляют специфические свойства, в том числе и комплексообразующие. Например, *m*-нитрогруппа в арильном заместителе у атома N(1) принимает участие в координации металла.

Влияние природы растворителя на комплексообразование формазапов с металлами обсуждается и в работе³⁶. Авторами проведено сравнение комплексообразующих свойств арил- и гетарилформазапов в ацетонитриле и показано, что эффективность процесса зависит от ионной силы растворов и донорно-акцепторных свойств заместителей в молекулах лигандов.

В последнее время появились работы по практическому использованию формазапов в качестве аналитических реагентов для определения микроколичеств металлов в различных объектах. Так, авторами статьи³⁷ описано применение 1,5-ди(2-карбоксифенил)-3-фенилформаза для спектрофотометрического определения ионов меди в присутствии ионов других металлов. Изучена³⁸ высокочувствительная цветная реакция 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-(2-гидроксифенил)-5-(3,5-дибром-2-пиридил)-формаза с ионами меди, используемая для определения содержания меди в руде. Разработаны простые, экспрессные и точные методики спектрофотометрического определения двухвалентных ионов кобальта, меди и палладия, основанные на образовании окрашенных комплексов этих металлов с 1-(2-арсенофенил)- (см.³⁹) и 1-(2-карбоксифенил)-3-бензоил-5-фенилформазамам (**27**).⁴⁰ Эти методики были применены для определения меди в ее сплавах. Предложено также использовать карбоксифенилформазан **27** в качестве индикатора при спектрофотометрическом титровании кобальта, меди и палладия с применением этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТУ) в качестве титранта. Среди гетарилформазапов был найден⁴¹ новый экстрагент для концентрирования и определения ионов скандия(III) — 1-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-3-изопропил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан. Отмечена высокая избирательность этого соединения по

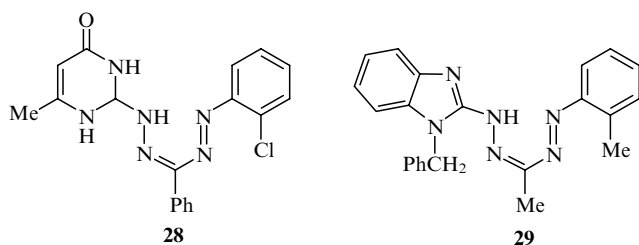
отношению к Sc(III) в присутствии ряда металлов. В качестве селективного реагента для фотометрического определения и концентрирования свинца предложен его гомолог — 1-(2-гидроксифенил-5-нитрофенил)-3-этил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан.⁴²

Формазаны все чаще используют в проточно-инжекционном анализе (ПИА). Так, метод ПИА со спектрофотометрическим детектированием многокомпонентных смесей может быть применен для одновременного определения кобальта, меди, цинка (на уровне $0.2\text{--}1.9\text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$), при этом в качестве хромогенного реагента выступает 1-(2-карбоксихенил)-3-фенил-5-(2-гидроксифенил)-5-сульфофенилформазан.⁴³ Данная методика используется для определения меди и цинка в сыворотке крови, ветеринарных препаратах⁴³ и растениях.⁴⁴ Формазаны предложены также в качестве сорбентов для проточного сорбционно-атомно-абсорбционного определения металлов в растворах.⁴⁵

Спектрофотометрический способ определения ионов меди в воде с помощью 1,5-ди(2-гидроксифенил)-3-цианоформазана предложен в работе⁴⁶. Описана⁴⁷ методика быстрого спектрофотометрического определения цинка в биологических материалах и фармацевтической продукции с использованием в качестве лиганда 3-ацетил-1,5-диарилформазанов в присутствии хлорида цетилпиридиния.

Способность формазанов образовывать комплексы с металлами применяется и в электрохимических методах анализа. Так, изучено^{48,49} электрохимическое поведение семи гетарилформазанов, которые были введены в состав углеродсодержащих чернил толстополеночных электродов, изготовленных методом трафаретной печати. Авторами установлен состав комплексных соединений, образующихся на поверхности электродов, и оценены их константы устойчивости. Показано, например, что 1-(2-хлорфенил)-3-фенил-5-(6-метил-4-оксо-3,4-дигидропиридин-2-ил)формазан (**28**) обеспечивает высокую чувствительность толстополеночного графитсодержащего модифицированного электрода, низкие пределы обнаружения Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) и хорошую воспроизводимость результатов анализа.

Безртутный толстополеночный графитсодержащий электрод, модифицированный 1-(*o*-толил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазаном (**29**), предложен для определения ионов Mn(II) методом катодной инверсионной вольтамперометрии.⁵⁰ Предел обнаружения соединений марганца(II) с помощью этого электрода составляет $0.04\text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$ при продолжительности концентрирования 60 с. Зависимость аналитического сигнала Mn(II) от его концентрации в растворе линейна в диапазоне от 0.1 до $30\text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$. С помощью этого метода были проанализированы природные и питьевые воды на содержание марганца(II).

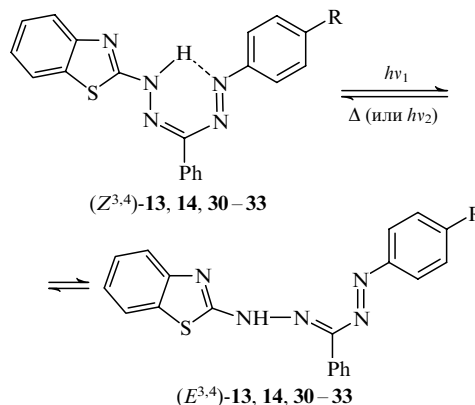


В работе⁵¹ изучено газозафазное окисление и восстановление 1-(бензотиазол-2-ил)-3,5-дифенилформазанов, а также образование комплексов этих соединений с переходными металлами в условиях лазерной ионизации. Полученные в данной статье результаты свидетельствуют о том, что молекулы формазанов фотоионизируются до молекулярных ион-радикалов, которые далее участвуют в ион-молекулярных реакциях. С металлами формазаны образуют однозарядные

металлоформазанаты состава 1:2. Анионные металлокомплексы формазанов были изучены также методом капиллярной электрофорез-масс-спектрометрии.⁵²

Фотохромные свойства формазанов известны достаточно давно и обсуждались неоднократно, однако детали механизма фотохромных превращений остаются до сих пор не совсем ясными. В связи с этим появляются все новые публикации, посвященные этой проблеме. Так, в работе⁵³ рассматривается зависимость спектрально-кинетических характеристик фотохромных арилформазанов от их структуры. Показано, что при усилении электронодонорных свойств заместителей в спектрах наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения исходной хелатной структуры, причем положение максимумов поглощения фотоиндуцированной формы определяется свойствами таутомерных структур. На кинетические характеристики влияет только реакция термической релаксации фотоиндуцированной формы в исходную, скорость которой зависит от природы заместителей.

В условиях стационарного фотолиза были исследованы фототермохромные превращения ряда 1-арил-3-фенил-5-(бензотиазол-2-ил)формазанов **13**, **14**, **30–33**.⁵⁴



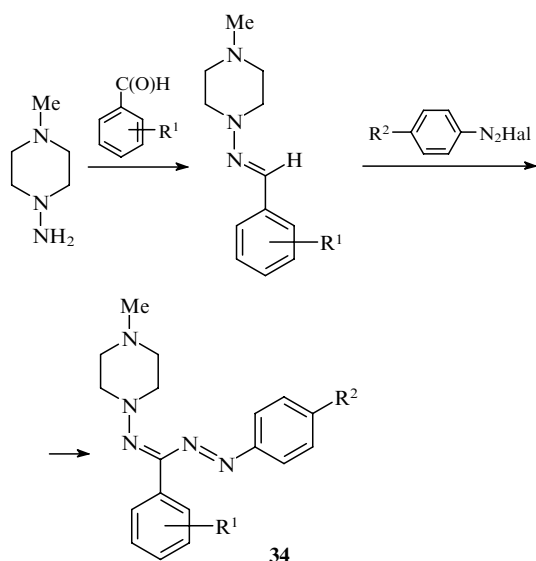
R = H (**13**), NO₂ (**14**), Cl (**30**), Br (**31**), NMe₂ (**32**), CO₂Me (**33**).

При облучении растворов этих соединений в толуоле светом с длиной волны $\lambda = 578\text{ нм}$ наблюдается изменение окраски от красной и синей (для R = NO₂, CO₂Me) до желтой. Фотоиндуцированная форма возвращается в исходное состояние как в результате темновой термической реакции, так и при облучении светом с $\lambda = 436\text{ нм}$. Основная фотохимическая реакция в данном случае — *E,Z*-изомеризация связи C=N. Обратный процесс имеет большую скорость по сравнению с таковым для трифенилформазана вследствие более слабой внутримолекулярной водородной связи в исходной форме формазанов **13**, **14**, **30–33**. При исследовании кинетики фото- и термопревращений соединений **14** и **33** оказалось, что в спектрах поглощения наблюдается изобестическая точка. Это свидетельствует о том, что времена жизни промежуточных форм существенно меньше времен жизни исходных соединений и конечных продуктов. Фото-термопревращения формазанов **13**, **30–32** сопровождаются образованием долгоживущих промежуточных форм.

С целью поиска биологически активных веществ было проведено варьирование заместителей в формазанах. Так, синтезирована⁵⁵ серия 1-арил-3-(3,4,5-триметоксифенил)-5-(3-нитробензоил)формазанов и протестирована на антибактериальную, противотуберкулезную и противогрибковую активность. Найдено, что формазаны, содержащие остаток 2-хлорофенотиазина, могут использоваться в качестве противовоспалительных средств.⁵⁶

В работе⁵⁷ описан синтез формазанов **34**, содержащих фрагмент пиперазина, и исследовано их биологическое действие. Производные **34** получали реакцией *N*-амино-4-метил-

пиперазина с салициловым альдегидом или ванилином с последующей конденсацией гидразонов с арилдiazоний-галогенидом.

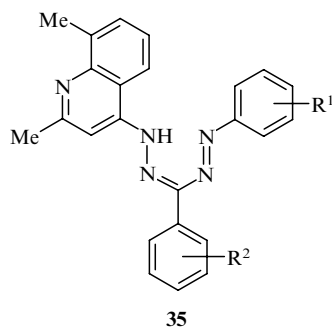


$R^1 = 2\text{-OH}, 3\text{-OMe-4-OH}; R^2 = 2\text{-OMe}, 3\text{-OH}, 4\text{-OH}, 4\text{-OMe}.$

Некоторые из формазанов **34** проявили бактерицидную активность в отношении *Staphylococcus aureus* и *Mycobacterium* H₃₇R_v.

Синтез формазанов, содержащих 1,8-нафтиридинильный фрагмент, приведен в работе⁵⁸. Для этих соединений было исследовано антибактериальное действие в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий.

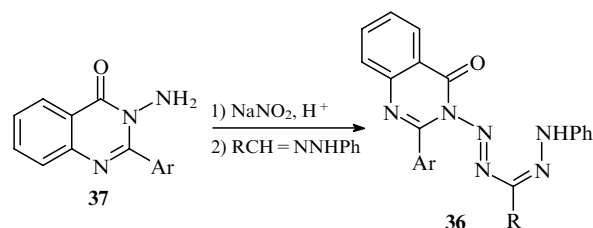
Ряд синтезированных хинолинидиарилформазанов **35** был протестирован на туберкулостатическую (в отношении *Mycobacterium* H₃₇R_v) и на антибактериальную (*E. coli*, *B. subtilis*, *S. paratyphi* B) активности.⁵⁹



$R^1 = 4\text{-OMe}, 2\text{-Cl}; R^2 = 2\text{-OMe}, 4\text{-OMe}, 4\text{-OEt}, 4\text{-OH}, 3\text{-OH}.$

Среди недавно полученных формазанов, содержащих фрагмент *n*-толуолсульфаминокислоты, были найдены соединения, обладающие высокой фунгицидной активностью.⁶⁰

Авторы работы⁶¹ синтезировали ряд 1-(2-арил-4-оксо-(3*H*)-хиназолин-3-ил)-5-фенилформазанов **36**. В качестве исходных соединений в синтезе формазанов **36** были использованы *N*-аминохиназолины **37**, которые получали конденсацией соответствующего бензоксазинона с гидразин-гидратом. Диазотирование соединения **37** и конденсация образовавшейся соли диазония с фенилгидразонами альдегидов привели к хиназолинилформазанам **36**. Оказалось, что эти соединения обладают умеренной активностью против *Vaccinia Virus*.



$R = \text{Ph}, \text{PhCH=CH}.$

Антивирусное, антибактериальное и фунгицидное действия производных формазанов и их тетразолиевых солей[†] изучены в статьях^{62–64}.

В ряде работ осуществлен направленный синтез формазанов для биологических исследований путем введения в их молекулы различных фармакофорных группировок. Так, описано получение 1-фенил-3-[2-метокси-4-*N,N*-бис(2-цианоэтиламинофенил)]-5-арилформазанов, которые были протестированы в качестве антиканцерогенных и анти-ВИЧ-препаратов.⁶⁵ В более поздней работе этот же автор⁶⁶ получил серию 3-[2-метил-4-*N,N*-бис(2-цианоэтиламинофенил)]-содержащих формазанов и исследовал их на те же виды активности. Синтезированы также формазаны, содержащие остатки *n*-толилгидразина,^{67,68} однако они оказались неактивными.

Авторы работы⁶⁹ получили ряд формазанов, содержащих бензолсульфаминогруппы, и изучили их свойства, в том числе фунгицидное действие.

Обнаружено,⁷⁰ что гетарилформазаны, содержащие фрагмент индола в положении 3, обладают противозачаточными свойствами. Реакцией замещенных по положению 6 индол-3-карбальдегидов с гидразидом (1-нафтил)уксусной кислоты и последующим сочетанием с солями арилдiazония получен ряд индол-3-илформазанов,⁷¹ показавших слабо выраженную противовирусную активность.

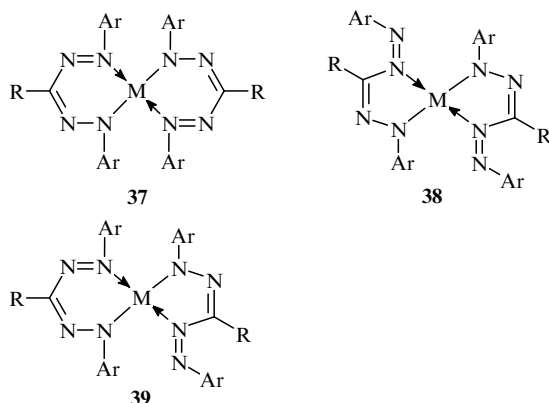
Как видно из приведенных выше примеров, формазаны не проявили себя как перспективные соединения в плане создания на их основе медицинских препаратов. К сожалению, в цитируемых работах не обсуждается зависимость результатов тестирования от природы заместителей в формазановом фрагменте.

IV. Металлокомплексы формазанов: структура и применение

Комплексные соединения на основе формазанов — широко известный класс тетраазакоординационных металлохелатов.^{2,72} Данные лиганды привлекают внимание благодаря тому, что их комплексы с металлами имеют прочную интенсивную окраску. Варьированием заместителей в положениях 1,3 и 5 формазанового фрагмента можно ввести дополнительные комплексообразующие группы, повышающие денатантность формазанового лиганда.

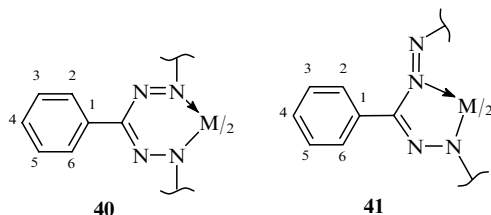
1,5-Диарилформазаны образуют с металлами бициклические соединения трех типов. Первые содержат два шестичленных металацкла (структура **37**), вторые — два пятичленных (**38**), третьи — один шестичленный и один пятичленный (**39**).

[†] Тетразолиевые соли образуются при окислении 1,5-ди- и 1,3,5-тризамещенных формазанов.²



Проведенные расчеты относительной стабильности систем **37–39** методом молекулярной механики по программе PCMODEL показали,⁷³ что значения их энергий напряжения довольно близки: -915 , -859 и -976 кДж·моль⁻¹ соответственно. В кристаллах же реализуются не самые энергетически выгодные шестичленные металлациклы. Проигрыш в энергии напряжения циклов компенсируется за счет межмолекулярных взаимодействий. При одинаковом числе звеньев в металлацикле тип координационного полиэдра комплекса определяется строением заместителя у атома C(3) и природой металла-комплексообразователя.

Предложены⁷² способы идентификации пяти- и шестичленных циклов с помощью спектроскопии ЯМР для диамагнитных комплексов формазанов с переходными металлами. Об образовании пяти- или шестичленного цикла судят по химическим сдвигам ядер ¹³C. Так, переход от лиганда к металлокомплексу для фрагмента **40** сопровождается экранированием атома C(1) фенильного кольца в положении 3, чему соответствует изменение химического сдвига $\Delta\delta = 2.4–5.5$ м.д., и дезэкранированием атомов C(2) и C(6) с $\Delta\delta = 2.9–4.0$ м.д. В то же время для фрагмента **41** наблюдаются дезэкранирование атома C(1) с $\Delta\delta = 1.6–3.0$ м.д. и практически постоянный химический сдвиг атомов в *ortho*-положении бензольного кольца.

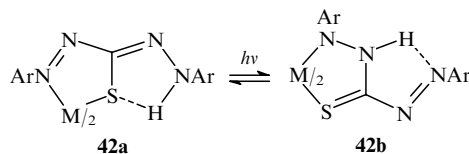


В большинстве формазанатов металлов лиганд находится в виде аниона. Известен⁷² лишь комплекс Cu(I) с 1,5-дифенилформазаном (**7**), в котором, по данным PCA, атом меди координирует нейтральная молекула. Этот комплекс интересен как новый пример молекулярного аддукта, полученного на основе хелатирующего формазанового лиганда.

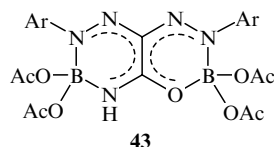
Введение в молекулу формазана дополнительных комплексообразующих групп позволяет не только расширить круг металлов, с которыми формазаны образуют комплексные соединения, но и создать новые центры координации. Так, в большинстве металлохелатов 1,5-диарил-3-меркаптоформазанов (**42**) координационный узел включает не только атомы азота, но и атомы серы.^{2, 72}

В металлокомплексах **42** реализуется внутривалентная связевая изомерия, лежащая в основе явления фотохромизма этих соединений. Обычно наблюдаемое изменение окраски от оранжевой (или красной) до синей (фиолетовой) при освещении вещества связывают с переносом протона и перестройкой π -электронной системы. Фотоокрашенной

форме соответствует структура **42b**. На основе таких металлокомплексов были созданы новые фотохромные материалы.

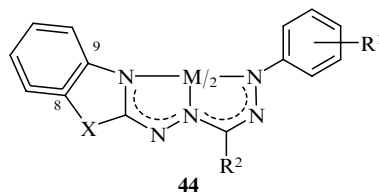


Описаны^{74, 75} хелаты бора с 1,5-диарилформазанами, содержащими в положении 3 амидные группы, которые связываются с атомом бора. Например, в соединениях **43** одна молекула формазана участвует в образовании двух шестичленных гетероциклов.



Особенно четко проявляется способность координировать металл с образованием пяти- или шестичленных металлациклов у формазанов, содержащих гидроксид-, карбокси- и др. группы в *ortho*-положении арильных заместителей у атомов N(1) и N(5). Такие формазаны выступают как три- или тетрадентатные лиганды.⁷²

Введение α -азагетероцикла в молекулу формазана равнозначно наличию арильного заместителя с дополнительной координирующей группой, при этом лиганды становятся тридентатными. Для установления строения комплексов гетарилформазанов были использованы спектроскопия ЯМР ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹⁹Hg, ^{113,111}Cd и PCA.^{76–78} Проведенные исследования показали, что бензозилилформазанаты Zn, Cd и Hg в растворе имеют псевдооктаэдрическое строение. Лиганд в комплексе координирован через атомы N(1) и N(4) формазанового фрагмента и атом азота гетероцикла. Для идентификации такого способа координации в качестве определяющих параметров были использованы изменения химических сдвигов в гетероциклическом заместителе (аналогичные наблюдаемым при переходе от амино- к имино-таутомеру) и величины констант спин-спиновой взаимодействия с ядрами атомов углерода бензольного кольца, конденсированного с гетероциклом (атомы C(8) и C(9) в структуре **44**).⁷⁶



X = S, O; M = Ni, Co, Zn, Cd, Hg, Fe, Mn.

R¹ = H, OMe, Buⁿ; R² = Prⁱ, Buⁿ, Ph.

В работе⁷⁸ были измерены химические сдвиги в спектрах ЯМР ¹⁹⁹Hg и ^{113,111}Cd, а также константы спин-спиновой взаимодействия этих ядер с ядрами атомов углерода ¹³C лиганда. Авторы работы⁷⁷ для структурных исследований цинковых и кадмиевых комплексов **44** впервые привлекли спектроскопию ЯМР ¹⁴N, прежде всего на ядрах ¹⁴N, принадлежащих узлам координации.

Следует отметить, что независимо от того, в какой изомерной форме существует исходный формазан, в комплексах реализуется только имино-таутомер в EZZ-конфигурации. Проведенные рентгеноструктурные исследования комплексов **44** (M = Ni, X = S, R¹ = 4-Buⁿ, R² = 4-Buⁿ;

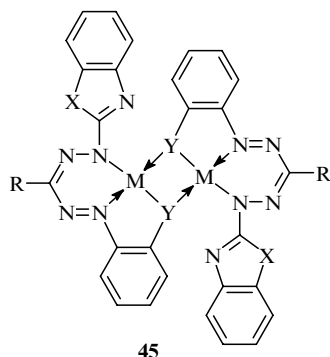
$M = \text{Co}$, $X = \text{S}$, $R^1 = 4\text{-Bu}^n$, $R^2 = \text{Ph}$; $M = \text{Fe(II)}$, $X = \text{O}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Pr}^i$; $M = \text{Fe(II)}$, Mn(II) : $X = \text{S}$, $R^1 = \text{H}$, $R^2 = \text{Ph}$)^{79–82} однозначно свидетельствуют об участии атома азота бензазольной системы в образовании металлацикла. Показано, что конфигурация связей металла в этих соединениях представляет собой искаженный октаэдр с координационным узлом MN_4 .

Комплексы, аналогичные соединениям **44**, были получены также на основе формазанов, содержащих азиновые фрагменты.^{2, 72}

Геометрия гетарилформазанатов металлов характеризуется одним типом полиэдра — искаженным октаэдром; степень искажения и копланарность металлациклов зависят от природы металла и строения лиганда. В комплексах гетарилформазанов, в отличие от их ароматических аналогов, реализуются в основном пятичленные металлациклы.⁸³

В работе⁸² обнаружено, что при взаимодействии 1,3-дифенил-5-(бензотиазол-2-ил)формазана (**13**) с ионами Fe(III) и Mn(III) происходит восстановление ионов металлов до степени окисления 2+ и, соответственно, окисление формазана до соли тетразолия. Образующиеся комплексные соединения имеют состав L_2M , комплекс железа диамагнитен. Структура этих формазанатов подтверждена данными РСА. В то же время в реакции с 1-(2-карбоксифенил)-3-алкил-5-(бензотиазол-2-ил)формазаном ионы Fe(III) и Mn(III) сохраняют высшую степень окисления; соответствующий комплекс железа парамагнитен. Авторы полагают, что в последнем случае в комплексообразовании с металлами принимает участие карбоксигруппа.

Действительно, 1-гетарил-5-арилформазаны, содержащие в *орто*-положении арильного заместителя при атоме N(1) гидроксильную или карбоксильную группу, могут рассматриваться как тетрадентатные лиганды. Они образуют с металлами комплексы структуры **45**.^{72, 84}



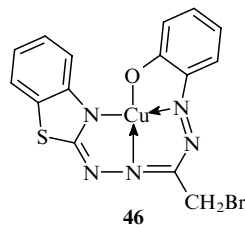
45

$X = \text{NH}$, NAlk , S ; $Y = \text{O}$, OC(O) ; $M = \text{Ni}$, Zn ; $R = \text{Alk}$, Ar .

Следует отметить, что в комплексах **45** ($M = \text{Zn}$) с 1-(2-гидрокси-4(5)-нитрофенил)-5-(бензотиазол-2-ил)формазанами в зависимости от положения нитрогруппы в *N*-арильном фрагменте лиганд координирует атом цинка либо в гидроксизаоформе (аналогичная координация наблюдается в комплексах никеля), либо в хинонгидразонной форме.⁸⁴ В отличие от формазанатов никеля комплексы цинка довольно легко вступают в лигандный обмен с аминами. Благодаря этому на их основе были созданы термохромные системы с положительным и отрицательным эффектом термоиндукции.

С помощью метода ЭПР-спектроскопии изучены состав и строение координационного узла комплексов Cu(II) с бензотиазолилформазанами.⁸⁵ Установлено, что в зависимости от природы заместителей при атоме N(1) атом меди может иметь либо плоско-квадратную, либо псевдотетраэдрическую конфигурацию. Для комплексов состава L_2Cu , полученных с избытком лиганда, отмечено формирование координационного узла CuN_4 с участием атомов азота N(1)

и N(5) формазановой группировки (см. структуру **37**). На основе 1-(2-гидроксифенил)-5-(бензотиазол-2-ил)формазана получен комплекс меди **46** состава LCu , в котором атом меди координирован атомами азота гетероцикла, атомами N(1) и N(4) формазановой цепи, а также атомом кислорода гидроксильной группы (координационный узел CuN_3O).



46

Моно- и биядерные формазанаты металлов представляют интерес в качестве катализаторов различных химических процессов. Так, комплексы бензотиазолилформазанов с никелем проявляют высокую каталитическую активность в реакции димеризации этилена.⁸⁶ Описан⁸⁷ синтез новых гомо- и гетеробиметаллических катализаторов на основе комплексов 1,5-диарил-3-ферроценилформазанов.

Структура и свойства 3-ацетил- и 3-цианозамещенных 1,5-диарилформазанатов тория(IV), урана(VI) и РЗЭ исследованы в работах^{88–91}. Показано, что стабильность 1,3,5-трифенилформазанатов РЗЭ коррелирует с основностью лиганда, а также с потенциалом ионизации, электроотрицательностью и ионным радиусом металла.

В работе⁹² для синтеза полиметаллических комплексов использовали лиганды, содержащие два формазановых фрагмента. На основе бис[(1-фенил-3-(2-гидроксифенил)-формазанил)фенилового эфира] были получены тетраядерные комплексы с ионами кобальта, никеля, меди, марганца, цинка, кадмия, ртути. С помощью спектральных и магнитных исследований было показано, что соединения Co(II) , Cu(II) , Mn(II) имеют октаэдрическую или искаженно-октаэдрическую структуру, Ni(II) — планарную, а Zn(II) , Cd(II) и Hg — тетраэдрическую. Авторами работы⁹³ синтезированы комплексы палладия с формазанами, содержащими фрагменты гетероциклов (пиррола и 1-метилпиррола) и изучены их свойства.

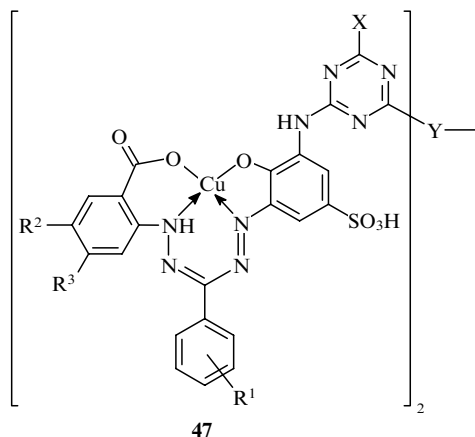
Методами потенцио- и кондуктометрии, ИК-спектроскопии, термогравиметрии (ТГ) и измерения электропроводности и магнитной восприимчивости изучено комплексообразование ионов празеодима, неодима, самария, гадолиния, гольмия, эрбия, туллия и иттербия с симметричным 1,5-дифенил-3-цианоформазаном.⁹⁴ Комплексообразованию бензотиазолилформазанов с ионами уранила и некоторыми РЗЭ посвящена работа⁹⁵. В ней показано, что комплексные соединения уранила в растворах и в кристаллическом виде имеют в основном состав $\text{L(UO}_2\text{)}$, а координационные соединения бензотиазолилформазанов с РЗЭ — состав L_2M .

В другой статье⁹⁶ тех же авторов исследованы комплексобразующие свойства 1-(2-гидроксифенил)-5-бензотиазолилформазанов по отношению к ионам скандия(III) в диапазоне pH 3–10. С помощью ИК- и электронной спектроскопии и методом лигандного обмена подтверждено, что формазанаты скандия имеют состав L_2Sc , но строение координационного узла зависит от природы гетероцикла.

Флуоресцентные свойства комплексов формазанов с ионами редкоземельных элементов в растворах и монослоях исследованы в работе⁹⁷. На примере 1-арил-3-алкил-5-бензотиазолилформазанов авторами впервые была обнаружена флуоресценция в ИК-спектральном диапазоне комплексов с формазанами, не содержащими дополнительных комплексообразующих групп. Оказалось, что эффективность такой

флуоресценции зависит от структуры формазанов и природы металлов, а также от состояния поверхности подложки — пленок Ленгмюра — Блоджетт.

Многие свойства металлокомплексов формазанов, в первую очередь каталитические, фотохимические и термохромные, связаны с превращениями, протекающими при участии металлохелатного узла. Однако формазанаты металлов могут также вступать в реакции, в которых участвуют лишь функциональные группы лиганда и не затрагивается ближайшее окружение металлоцентра. Это ацилирование периферийных групп производными кислот (в том числе гетероциклического ряда), алкилирование, взаимодействие с азинами (чаще всего вводят остатки пиримидина и *симм*-триазина) и др.² С помощью этих реакций обычно получают активные металлосодержащие формазановые красители, которые давно и успешно используются на практике для крашения различных материалов. Среди достоинств таких красителей — высокая водо- и светостойкость, хорошие цветовые качества. Методики их получения и способы крашения, как правило, запатентованы.⁹⁸ Например, большой ряд комплексов меди на основе полидентатных триарилформазанов (структура **47**) используется для окрашивания целлюлозных материалов.⁹⁹



$R^1 = \text{H}, \text{SO}_3\text{H}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{OMe}, \text{C}(\text{O})\text{Alk}$; $R^2, R^3 = \text{H}, \text{SO}_3\text{H}$;

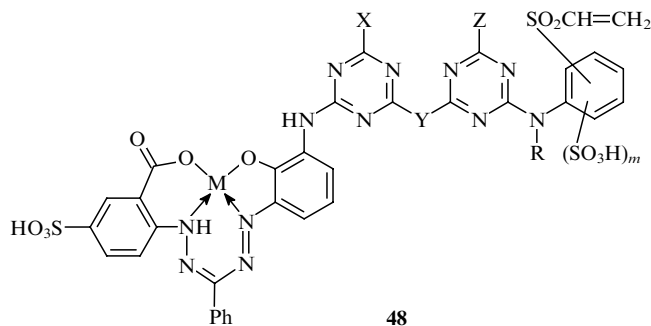
$X = \text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{array}, \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$;

$Y = \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{OMe} \end{array} \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{OMe} \end{array}$

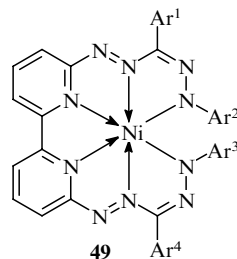
В патентах ^{100–103} описан синтез комплексов металлов с арил- и гетарилформазанами, содержащими широкий набор заместителей в различных положениях, — перспективных красителей для целлюлозных тканей, хлопка и синтетических волокон. Все описанные красители содержали сульфогруппы и фрагменты триазина для связывания с волокном, а в качестве металлического центра чаще всего выступает медь, никель или кобальт, что позволяет получать оттенки синего или зеленого цвета.

Запатентованы ¹⁰⁴ формазановые комплексы **48** — активные красители с хорошими цветовыми свойствами для крашения натурального и синтетического хлопка, пеньки.

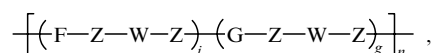
Авторами работы ¹⁰⁵ изучено применение смеси комплексных соединений никеля с 1,3-диарил-5-(2-пиридил)формазанами **49** в качестве красителей. Варьируя арильные заместители, можно получить красители с различной цветовой гаммой.



$M = \text{Cu}, \text{Ni}$; $X, Z = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$; $Y = \text{NH}(\text{CH}_2)_n\text{NH}$ и др.



При крашении часто используют смеси красителей различных классов. Например, описаны ¹⁰⁶ формазан-цианиновые сополимерные красители для оптических самопишущих слоев и элементов, содержащие 70–100% молекулярных звеньев формулы



где F — фрагмент формазанового красителя, G — фрагмент цианинового красителя, W — (цикло)алкилен, арилен и др. мостиковые группы, Z — остаток производных угольной кислоты, мочевины, сложного эфира или амида.

Запатентовано ¹⁰⁷ применение композиции на основе формазановых производных, азокрасителей и бензоксазинов, содержащих различные заместители в каждом фрагменте. Такая смесь характеризуется хорошей глубиной прокрашивания, высокой прочностью и используется для окраски целлюлозных волокон. В работах ^{108, 109} при использовании смесей либо азо- и формазановых красителей, либо различных формазановых красителей обнаружено явление синергизма в создании цветовой гаммы.

Смесь на основе триацетата целлюлозы, производного формазана и органического растворителя была предложена ¹¹⁰ для создания свето- и термоингибированных пленок. В качестве красителя здесь использовали никелевый комплекс 1-(1-метилбензимидазол-2-ил)-3-метил-5-(*n*-сульфамидофенил)формазана.

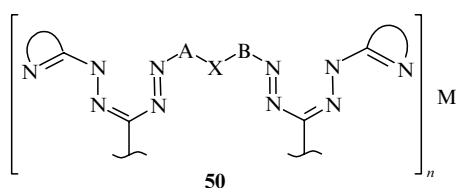
В работе ¹¹¹ описано применение формазанов, например цинкона (1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-фенил-5-(2-карбоксифенил)формазана), в качестве красителя протеинов в полиакриламидных гелях. Авторы показали преимущество таких красителей по сравнению с традиционным (бриллиантовым зеленым).

В настоящее время все большее внимание уделяется созданию и использованию экологически безопасных красителей. С этой целью синтезируют металлокомплексы формазанов, в которых ионы хрома, кобальта и меди замещают, например, ионами железа.^{112, 113} Так, авторами работы ¹¹⁴ синтезированы комплексы железа на основе 1,5-диарил-3-цианоформазанов состава $\text{Fe}:\text{L} = 1:2$. Структура соединений, их цветовые свойства были изучены методами ЯМР ¹H, FAB (Fast Atom Bombardment) и электронной спектроскопии. Комплексы использованы в качестве кислотных краси-

телей для шерсти и полиамидных волокон. Недавно опубликована обзорная статья¹¹⁵, посвященная химии красителей такого типа.

Другое направление практического применения металлокомплексов на основе формазанов — использование их в качестве материалов для регистрации, записи и хранения информации.^{116–118} В серии японских патентов^{119–122} приведены структуры и свойства формазанатов металлов, предлагаемых в качестве оптических регистрирующих сред. Отмечено,¹¹⁹ что регистрирующий слой содержит краситель с максимумом поглощения при 700–750 нм, характеризуется высокой устойчивостью к свету, стабильностью при хранении и используется для записи информации на CD-дисках.

Металлокомплексы **50**, содержащие два формазановых фрагмента с остатками азотистых гетероциклов, описаны в патенте¹²³. Для их синтеза использовались формазаны, непосредственно связанные метиленовыми или сульфоновыми мостиками.



A, B — арилен; X = CH₂, SO₂; M — двухвалентный металл.

Материал на основе комплексов **50** показывает хорошую светостойкость и устойчивость при хранении и используется для записи DVD-дисков.

Постоянно появляются новые патенты на применение формазанатов металлов в качестве оптических элементов (см., например,^{124–130}). Так, в работах^{124, 130} описано использование смеси цианиновых (или фталоцианиновых) и формазановых производных для создания материалов с высокой устойчивостью к свету и стабильностью при хранении. Такие элементы уже нашли применение для изготовления компакт-дисков.

Можно упомянуть еще одну область применения металлохелатов формазанов: в работе¹³¹ предложен способ изготовления термочувствительных материалов для литографических плат, основанный на реакциях комплексообразования формазанов.

V. Формазансодержащие полимеры

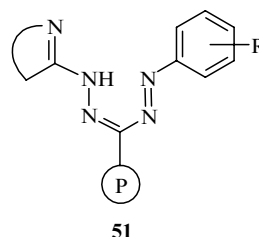
Создание и развитие современных технологий привело к необходимости поиска новых материалов с определенными свойствами. К таким материалам относятся, в частности, формазансодержащие полимеры, в том числе высокомолекулярные металлокомплексы, которые нашли широкое практическое применение. Разработано несколько подходов к получению таких полимеров.

Наиболее простой способ — введение в молекулу формазана фрагментов, способных к полимеризационным превращениям. Получению и свойствам полимерных материалов с формазановыми группировками посвящена обзорная статья¹³². Так, формазаны, содержащие остаток стирола в положениях 1 и 3, были подвергнуты анионной (или радикальной) полимеризации.¹³² На основе таких полиформазанов были получены полимерные металлокомплексы, поливердазные радикалы и политетразолиевые соли. Основное преимущество этого способа получения полиформазанов и их комплексов состоит в том, что состав формирующегося полимера и структура металлохелатного узла соответствуют составу и структуре исходного мономера. Однако его приме-

нение ограничено, поскольку полимеризация мономеров не всегда протекает гладко.

Более успешным оказался синтез полиформазанов путем полимераналогичных превращений. Таким путем на основе поли(м-аминостирола) был получен большой ряд формазанов, содержащих полимерные фрагменты в положении 1. Полиакролеин и поли(*n*-формилстирол) были использованы для синтеза формазанов, содержащих полимерные звенья в положении 3. На основе таких полимерных формазанов получены внутриклеточные соединения со структурой координационного узла MN₄.¹³² Некоторые поли(акролеин-фенилформазаны) являются хорошими селективными ионообменниками для экстракции солей тяжелых металлов: в определенных условиях они связывают ионы Cu(II) и UO₂(II), но не взаимодействуют с ионами Ni(II), Co(II). Этим же методом на основе стиролдивинилбензольного полимера с альдегидной группой, участвующей в формировании фрагмента формазана, были получены и новые сорбенты, содержащие гетарилформазановые группы.¹³³ Изучены сорбционные свойства таких полимеров по отношению к тяжелым металлам, выявлена возможность селективного извлечения с их помощью ионов меди.

Модификации целлюлозы гетарилформазанами посвящена монография В.М.Островской и соавт.¹³⁴ В этой работе описаны не только различные способы закрепления формазансодержащих реагентов, но и примеры практического применения таких материалов. Многочисленные целлюлозные аналоги гетарилформазанов **51** были получены взаимодействием альдегид-целлюлозы с гетарилгидразонами и последующим сочетанием с ароматическими диазосоединениями.



51
P — целлюлоза; R = H, OMe, SO₃H, CO₂H, Cl;

 — 2,6- и 4,6-дизамещенные пиримидины, тиазол, пиразол, бензолы и др.

В работе¹³⁵ показано, что остаток целлюлозы так же влияет на цветность формазанов, как и алкильный заместитель в положении 3. Были изучены батохромные цветные реакции формазанов, привитых к модифицированной α-целлюлозе по положению 6, с рядом тяжелых, драгоценных и редкоземельных металлов. На основе полидентатных иррегулярных 1-арил-5-(бензозолил-2)формазан-6-α-целлюлоз получены реагентные индикаторные бумаги (РИБ).¹³⁵ Формазаны, ковалентно привитые к целлюлозе, оказались не только более селективными по сравнению с формазанами, сорбированными на целлюлозе, но и более устойчивыми, что, по-видимому, связано с большей жесткостью их структуры. Целлюлозобензоксазолилформазаны являются перспективными аналитическими реагентами для использования в тестовых методах определения металлов.

Недавно разработаны¹³⁶ новые подходы к контролю качества тестовых средств на медь(II) на основе иррегулярных полидентатных α-целлюлоз, в том числе содержащих фрагменты 1-(4-метил-6-метокси-2-ил)-5-фенил-, 1-(4-метил-6-метокси-2-ил)-5-(2-карбоксифенил)- и 1,5-ди(4-метил-6-метокси-2-ил)формазанов. Эффективность таких материалов для использования в качестве трубок и многослойных тест-средств определяют

окраски). В другой работе¹⁴⁸ те же авторы методом спектроскопии диффузного отражения изучили цветные реакции цинка с дитизоном на ткани с винилпиридиниевыми группами и на волокнистых материалах, наполненных анионообменниками. Разработаны чувствительные оптические элементы на соединения урана(VI), ртути(II) и свинца(II) на основе иммобилизованного дитизона.¹⁴⁹ При применении этих материалов для прямого определения ртути в различных водах оказалось, что наиболее чувствительная реакция с ртутью наблюдается при иммобилизации дитизона на полиамидные мембраны из капрона, капропора и халипора.

В работе¹⁵⁰ осуществлена нековалентная иммобилизация бензозолил- и пиримидинилформазанов на полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионитом АВ-17, и изучено влияние различных факторов на сорбционные свойства полученных полимеров по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов. Среди таких веществ найдены селективные сорбенты для извлечения ионов меди в присутствии ионов никеля, цинка и кадмия. Осуществлена иммобилизация гетарилформазанов различной структуры на полиакрилонитрильное волокно, наполненное анионитом АН-31, методами ковалентного закрепления, ионного обмена и физической сорбции.¹⁵¹ Изучение свойств полученных сорбентов показало возможность их использования для сорбционно-спектроскопического определения тяжелых металлов.

На основе иммобилизованных формазанов были получены металлополимерные системы. Перспективность таких соединений обусловлена обеспечением прочной многоточечной фиксации металла в комплексе с помощью формазанового фрагмента. Так, рассмотренные выше модифицированные гетарилформазанами аниониты типа 52 и 53 были использованы в качестве лигандов для синтеза полимерных металлокомплексов.¹⁵² Медные комплексы таких ионитов получали сорбцией ионов Cu(II) из растворов сульфата меди и изучали методом ЭПР.¹⁵³ Оказалось, что, варьируя условия синтеза (химическую природу формазановой группировки, концентрационное соотношение, способ синтеза металлокомплексов на твердофазном носителе), можно формировать формазанаты с различными по составу (CuN_4 , CuN_3 и CuN_3O) и строению координационными металлоцентрами. Полимерные металлокомплексы были синтезированы⁸⁴ также путем закрепления на ионите предварительно полученного комплекса Cu(II) или Fe(II) с сульфосодержащим бензотиазолилформазаном. В этом случае сохраняются структурные особенности координационной сферы мономерных аналогов.

Формазансодержащие полимеры исследовали в качестве катализаторов реакций разложения водного раствора H_2O_2 и жидкофазного окисления сульфидов и сероводорода. При изучении каталитических свойств медь- и железосодержащих сорбентов, полученных на основе модифицированных бензозолилформазанами анионитов, было обнаружено,^{154, 155} что наилучшие результаты наблюдаются при максимальном насыщении координационного узла металлохелата. В случае комплексов меди на каталитическую активность влияет как содержание ионов меди, так и строение и состав металлохелатного узла. Например, при разложении раствора H_2O_2 активность уменьшается при переходе от комплексов меди состава CuN_4 с искаженно-плоскоквадратным координационным узлом к смешанному азот-кислородсодержащему комплексу с плоско-квадратным координационным узлом.

* * *

Рассмотренные в настоящем обзоре формазановые системы обладают необычайно высокой таутомерной и конформационной лабильностью. Использование таких хелатирую-

щих лигандов позволяет получать комплексные соединения, представляющие интерес как объекты для решения проблемы конкурентной координации и влияния числа звеньев в металлацикле на характер реализующихся полиэдров. Следует отметить, что наряду с традиционным использованием формазанов и их металлохелатов в качестве красителей и фотохромов в настоящее время обнаружены новые области их применения как оптических фильтров, термочувствительных элементов, катализаторов, оптических сенсоров, тест-средств, модифицированных полимерных материалов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 05-03-32023 и 06-03-08040).

Литература

1. Н.П.Беднягина, И.Я.Постовский, А.Д.Гарновский, О.А.Осипов. *Успехи химии*, **44**, 1052 (1975)
2. Б.И.Бузыкин, Г.Н.Липунова, Л.П.Сысоева, Л.И.Русинова. *Химия формазанов*. Наука, Москва, 1992
3. Г.Н.Липунова, Б.И.Бузыкин, Н.Б.Ольховикова, Г.И.Сигейкин. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **48**, 5 (2003)
4. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Н.Б.Ольховикова. *Кристаллография*, **35**, 1133 (1990)
5. H.Maki, M.Goto, K.Honda, A.Uchiumi, M.Kurahashi. *Anal. Sci.*, **9**, 567 (1993)
6. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Г.Н.Липунова, Н.Б.Ольховикова. *Кристаллография*, **38** (4), 113 (1993)
7. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Л.В.Шмелев, Г.Н.Липунова, Л.И.Русинова, Н.П.Беднягина. *Журн. структ. химии*, **31**, 117 (1990)
8. Г.А.Авраменко, Л.Н.Курковская, Б.И.Степанов, Р.А.Хафизов, И.Б.Хвалов. *Журн. общ. химии*, **60**, 2784 (1990)
9. G.Buemi, F.Zuccarello, P.Venuvanalangam, M.Ramalingam, S.S.C.Ammal. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3313 (1998)
10. O.E.Sherif, Y.M.Issa, S.M.Abbass. *Asian J. Chem.*, **6**, 1002 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 132436 (1995)
11. R.A.King, B.Murrin. *J. Phys. Chem. A*, **108**, 4961 (2004)
12. H.Tezcan, N.Ozkan. *Dyes Pigm.*, **56**, 159 (2003)
13. Л.В.Шмелев, А.В.Кессених, Е.Е.Орлова, И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Г.Н.Липунова, Н.Б.Ольховикова, Л.И.Русинова. *Химия гетероцикл. соединений*, 1268 (1991)
14. O.E.Sherif. *Monatsh. Chem.*, **128**, 981 (1997)
15. С.П.Фрадкина, Н.Б.Ольховикова, И.Н.Полякова, З.А.Старикова, Л.В.Шмелев, Г.Н.Липунова, А.В.Ельцов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1883 (1991)
16. Н.Б.Ольховикова, Г.Н.Липунова, Л.В.Шмелев, Л.И.Русинова, И.Г.Первова. *Химия гетероцикл. соединений*, 834 (1993)
17. A.A.Abbas, A.H.Alwahy. *Synthesis*, 1331 (2001)
18. D.T.Nguyen, T.H.Nguyen, N.T.Dang. *Tap. Chi Hoa Hoc*, **33**, 8 (1995); *Chem. Abstr.*, **125**, 33080 (1996)
19. Л.В.Шмелев, Е.П.Анпенова, Г.В.Авраменко, З.В.Безуглая, Д.В.Толкачев, П.И.Гуревич. *Журн. орг. химии*, **29**, 601 (1993)
20. D.T.Nguyen, N.T.Dang, T.H.Nguyen. *Tap. Chi Hoa Hoc*, **32**, 64 (1994); *Chem. Abstr.*, **124**, 55235 (1996)
21. J.M.J.Nuutinen, P.Vainiotalo. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **12**, 1691 (1998)
22. Г.В.Авраменко, Е.П.Анпенова, З.В.Безуглая. *Журн. общ. химии*, **67**, 1730 (1997)
23. Y.A.Ibrahim, B.N.Barsoum, A.H.M.Elwahy, S.Kuella. *Supramol. Chem.*, **9**, 5 (1998)
24. B.N.Barsoum, S.K.Khella, A.H.M.Elwahy, A.A.Abbas, Y.A.Ibrahim. *Talanta*, **47**, 1215 (1998)
25. A.A.Abbas. *Tetrahedron*, **54**, 12421 (1998)
26. Y.A.Ibrahim, H.Behbehani, M.R.Ibrahim, N.M.Abrar. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 6971 (2002)
27. A.R.Katritzky, S.A.Belyakov, O.V.Denisko, U.Maran, N.S.Dalal. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 611 (1998)
28. A.H.M.Elwahy, A.A.Abbas, Y.A.Ibrahim. *J. Chem. Res. (S)*, 184 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 67764 (1998)

29. Т.И.Маслакова, В.А.Попова, Г.Н.Липунова, И.Г.Первова. *Журн. неорг. химии*, **46**, 271 (2001)
30. Y.A.Ibrahim, A.A.Abbas, A.H.M.Elwahy. *J. Heterocycl. Chem.*, **41**, 135 (2004)
31. H.Tezcan, S.Can, R.Tezcan. *Dyes Pigm.*, **52**, 121 (2002)
32. M.Kidwai, P.Kumar, S.Kohli. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 85 (1998)
33. I.Wiedermannova, J.Slouka, K.Lemr. *Heterocycl. Commun.*, **8**, 479 (2002)
34. H.-Y.Zhang, W.-X.Sun, Y.-Y.Chen, Q.-A.Wu, H.Huang. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **31**, 767 (2001); *Chem. Abstr.*, **135**, 338435 (2001)
35. Т.И.Маслакова, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин, Ю.П.Строкач, Т.М.Валова, В.А.Барачевский. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **46**, 39 (2001)
36. Ю.П.Строкач, В.А.Барачевский, Т.М.Валова, Г.И.Сигейкин. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **46**, 44 (2001)
37. W.Sun, H.Zhang, Q.Wu, P.Chen. *J. Zhengzhou Univ. Natur. Sci. Ed.*, **30**, 79 (1998); *РЖХим.*, 23Ж224 (1998)
38. G.Yu, F.Tang, G.Hu. *Chem. Reagents*, **16**, 345 (1994); *РЖХим.*, 9Ж144 (1996)
39. V.M.Issa, M.M.Omar, M.S.Rizk, S.I.Mahamed. *Indian J. Chem., Sect. A*, **35**, 718 (1996)
40. I.M.Issa, M.S.Rizk, S.I.Mahamed. *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 128 (1997)
41. Т.И.Маслакова, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова. *Завод. лабор.*, **68**, 10 (2002)
42. Т.И.Маслакова, Г.Н.Липунова, В.М.Островская, И.Г.Первова, Л.И.Русинова. *Журн. аналит. химии*, **52**, 931 (1997)
43. O.Hernandez, A.I.Yimenez, F.Yimenez, J.J.Arias. *Anal. Chim. Acta*, **310**, 53 (1995)
44. C.C.Oliveira, R.P.Sartini, B.F.Reis, E.A.Zagatto. *Anal. Chim. Acta*, **332**, 173 (1996)
45. Н.М.Сорокина, И.А.Ковалев, Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. В кн. *Материалы 2-ого Всероссийского симпозиума по проточному химическому анализу. (Тез. докл.)*. Москва, 1999. С. 46
46. J.-J.Guo, M.-X.Huang. *Guangpu Shiyanshi*, **16**, 337 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 106380 (1999)
47. A.S.Amin, Y.M.Issa. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **31**, 491 (2003)
48. Х.З.Брайнина, Н.Ю.Стожко, Л.В.Алешина, Г.Н.Липунова. *Журн. аналит. химии*, **58**, 1078 (2003)
49. Н.Ю.Стожко, Г.Н.Липунова, Т.И.Маслакова, Л.В.Алешина, Х.З.Брайнина. *Журн. аналит. химии*, **59**, 202 (2004)
50. Н.Ю.Стожко, О.В.Инжеватова, Л.И.Колядина, Г.Н.Липунова. *Журн. аналит. химии*, **60**, 187 (2005)
51. J.M.J.Nuutinen, R.Romppanen, S.Mäkinen, P.Vainiotalo. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **10**, 339 (1999)
52. T.Poiger, S.D.Richardson, G.L.Baughman. *J. Chromatogr. A*, **886**, 259 (2000)
53. В.А.Барачевский. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **46**, 54 (2001)
54. Л.И.Ткаченко, Ю.Е.Семенов, В.А.Смирнов, С.М.Алдошин, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 776 (2002)
55. K.H.Chikhalia, K.R.Desai. *J. Inst. Chem.*, **70**, 144 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 168072 (1999)
56. T.Ram, R.Taygi. *Indian Drugs*, **35**, 216 (1998)
57. Ch.Mehwala, D.Patel, C.M.Desai. *J. Inst. Chem. (India)*, **72**, 130 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 46153 (2001)
58. K.Mogilaiah, H.R.Babu. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 113 (2000)
59. D.C.Tandel, C.M.Desai, D.Patel, B.Naik, S.Marjadi. *Orient. J. Chem.*, **17**, 529 (2001)
60. S.A.Abdel-Ghaffar, G.B.Mpango, M.A.Ismail, S.K.Manyonga. *Ai-Azhar Bull. Sci.*, **11**, 137 (2000); *Chem. Abstr.*, **137**, 294901 (2002)
61. V.K.Pandey, H.S.Negi. *Indian Drugs*, **36**, 37 (1999)
62. P.Shah, S.P.Garg. *Orient. J. Chem.*, **17**, 215 (2001)
63. R.M.Desai, J.M.Desai, V.H.Shah. *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 329 (1999)
64. S.D.Bharadwaj. *Asian J. Chem.*, **10**, 39 (1998)
65. S.D.Bharadwaj. *Orient. J. Chem.*, **18**, 579 (2002)
66. S.D.Bharadwaj. *Int. J. Chem. Sci.*, **1**, 272 (2003)
67. S.D.Bharadwaj. *Asian J. Chem.*, **14**, 767 (2002)
68. S.S.Abdel-Ghaffa, G.B.Mpango. *Boll. Chim. Farm.*, **141**, 389 (2002)
69. J.M.Desai, V.H.Shah. *Indian J. Chem., Sect. B*, **42**, 631 (2003)
70. M.Kidwai, N.Negi, S.D.Gupta. *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2363 (1994)
71. M.Tiwari, M.Agarwal, V.K.Saxena, S.K.Bajpai, M.M.Joshi. *Indian J. Pharm. Sci.*, **57**, 113 (1995)
72. Г.Н.Липунова, Л.И.Русинова, Т.И.Маслакова. *Рос. хим. журн.*, **40**, 148 (1996)
73. И.Н.Полякова, З.А.Старикова, О.П.Сулим, Г.Н.Липунова. *Кристаллография*, **37**, 653 (1992)
74. З.В.Безуглая, М.Насер, Г.В.Авраменко, Б.И.Степанов. *Журн. общ. химии*, **61**, 1902 (1991)
75. М.Насер, Г.В.Авраменко, З.В.Безуглая, Б.И.Степанов, С.Н.Таранова. *Журн. общ. химии*, **61**, 1035 (1991)
76. Л.В.Шмелев, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Л.И.Русинова, А.В.Кессених, И.Н.Липунов. *Коорд. химия*, **18**, 312 (1992)
77. А.В.Кессених, Л.В.Шмелев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1269 (1995)
78. А.В.Кессених, Л.В.Шмелев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1280 (1995)
79. Л.В.Шмелев, Г.Н.Липунова, А.В.Кессених, И.Г.Первова, И.Н.Полякова, З.А.Старикова, И.Н.Липунов. *Коорд. химия*, **19**, 215 (1993)
80. Л.В.Шмелев, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, А.В.Кессених, И.Н.Полякова, З.А.Старикова, И.Н.Липунов. *Коорд. химия*, **19**, 940 (1993)
81. A.Müller, H.Bögge, E.Diemann, D.Brown, S.O.Shea, G.N.Lipunova. *Naturwissenschaften*, **81**, 136 (1994)
82. D.A.Brown, H.Bögge, G.N.Lipunova, A.Müller, W.Plass, K.G.Walsh. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 30 (1998)
83. А.Д.Гарновский, В.П.Курбатов, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Коорд. химия*, **17**, 1011 (1991)
84. Т.И.Маслакова, Г.Н.Липунова, Л.И.Русинова, Н.А.Клюев, Н.Н.Гулемина, А.Д.Гарновский. *Журн. неорг. химии*, **37**, 89 (1992)
85. Г.П.Вишневецкая, Е.Н.Фролова, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Ю.А.Горбатенко, И.Н.Липунов. *Коорд. химия*, **31**, 873 (2005)
86. А.Д.Помогайло, Г.Н.Липунова, Ф.А.Хрисостомов, Г.И.Сигейкин, Л.И.Русинова, Т.И.Маслакова, А.Д.Гарновский. *Коорд. химия*, **17**, 1380 (1991)
87. Ya.Gok, T.Tufekci. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **23**, 861 (1993)
88. O.E.Sherif, Y.M.Issa, M.E.M.Hassouna, S.M.Abass. *Monatsh. Chem.*, **124**, 627 (1993)
89. М.Е.М.Хассуна, Y.M.Issa. *Egypt. J. Anal. Chem.*, **3**, 139 (1994)
90. A.L.El-Ansary, M.S.Rizk, Y.M.Issa, H.M.Abdel-Fattah. *Egypt. J. Chem.*, **36**, 113 (1993)
91. N.T.Abdel-Ghani, M.S.Rizk, Y.M.Issa, Z.Z.Sharara. *Egypt. J. Chem.*, **36**, 1 (1993)
92. B.B.Mahapatra, P.Ray. *Ultra Sci. Phys. Sci.*, **14**, 131 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 130170 (2003)
93. T.H.Nguyen, D.T.Nguyen, N.T.Dang. *Tap Chi Hoa Hoc*, **33**, 60 (1995); *Chem. Abstr.*, **125**, 124931 (1996)
94. N.A.Darwish, N.T.Abdel-Ghani, Y.M.Issa, A.Tawansi. *Indian Chem. Soc.*, **73**, 103 (1996)
95. Т.И.Маслакова, Г.Н.Липунова, И.Г.Первова, Г.И.Сигейкин. *Журн. общ. химии*, **68**, 991 (1998)
96. Т.И.Маслакова, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Л.И.Русинова. *Журн. общ. химии*, **66**, 1354 (1996)
97. Г.К.Чудинова, О.В.Венедиктова, В.А.Барачевский, А.А.Флегонтов, Г.И.Сигейкин, Г.Н.Липунова. *Журн. научн. прикл. фотографии*, **46**, 50 (2001)
98. Пат. 10237343 Япония; *Chem. Abstr.*, **129**, 277339 (1998)
99. Пат. 0046308 Япония; *Chem. Abstr.*, **133**, 165137 (2000)
100. Пат. 6353094 США; *Chem. Abstr.*, **136**, 218334 (2002)
101. Пат. 6407220 США; *Chem. Abstr.*, **137**, 34453 (2002)
102. Пат. 473513 Китай; *Chem. Abstr.*, **139**, 246913 (2003)
103. WO PCT 0311979; *Chem. Abstr.*, **138**, 171815 (2003)
104. Пат. 5936073 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 145586 (1999)
105. Пат. 5695843 США; *РЖХим.*, 22У230 (1999)
106. Пат. 564910 США; *РЖХим.*, 7С397 (1999)

107. Пат. 1171534 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 268516 (1999)
108. Пат. 0210289 Германия; *Chem. Abstr.*, **136**, 136240 (2002)
109. Пат. 1045008 Германия; *Chem. Abstr.*, **133**, 310877 (2000)
110. Заявка 96114543 Россия; *Бюл. изобрет.*, (1), 25 (1998)
111. G.B.Smejkal, H.F.Hoff. *BioTechniques*, **34**, 486 (2003)
112. H.S.Freeman, L.C.Edwards. *ACS Symp. Ser.*, 18 (2000); *Chem. Abstr.*, **133**, 336535 (2000)
113. L.C.Edwards, H.S.Freeman, L.D.Claxton. *Mutat. Res./Fundamental Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, **546**, 17 (2004)
114. M.Szymczyk, W.Czajkowski, R.Stolarski. *Dyes Pigm.*, **42**, 227 (1999)
115. N.Sekar. *Colourage*, **48**, 49 (2001)
116. Пат. 837457 Европа; *Chem. Abstr.*, **128**, 315217 (1998)
117. Пат. 837462 Европа; *Chem. Abstr.*, **128**, 315220 (1998)
118. Пат. 837463 Европа; *Chem. Abstr.*, **128**, 315221 (1998)
119. Пат. 10337958 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 117405 (1999)
120. Пат. 50210 Япония; *Chem. Abstr.*, **137**, 70549 (2002)
121. Пат. 28884 Япония; *Chem. Abstr.*, **137**, 302294 (2002)
122. Пат. 11953 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 110177 (2002)
123. Пат. 11950 Япония; *Chem. Abstr.*, **136**, 110174 (2002)
124. Пат. 216817 Япония; *Chem. Abstr.*, **141**, 182040 (2004)
125. Пат. 50799 Япония; *Chem. Abstr.*, **140**, 190054 (2004)
126. Пат. 114369 Япония; *Chem. Abstr.*, **140**, 347618 (2004)
127. Пат. 114371 Япония; *Chem. Abstr.*, **140**, 347615 (2004)
128. Пат. 114309 Япония; *Chem. Abstr.*, **140**, 329619 (2004)
129. Пат. 94824 Япония; *Chem. Abstr.*, **138**, 278494 (2003)
130. Пат. 1335357 Европа; *Chem. Abstr.*, **139**, 171330 (2003)
131. Пат. 5948189 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 15167 (1985)
132. И.Г.Первова, И.Н.Липунов, О.Г.Юшкова, Г.Н.Липунова, Г.И.Сигейкин. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **2**, 48 (2002)
133. И.Г.Первова, О.Г.Юшкова, Г.Н.Липунова, В.П.Моргалонок, Т.А.Мельник, И.Н.Липунов. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **2**, 616 (2002)
134. В.М.Островская, О.А.Запорожец, Г.К.Будников, Н.М.Чернавская. *Вода. Индикаторные системы*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 2002
135. V.M.Ostrovskaja. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **361**, 303 (1998)
136. В.М.Островская, Г.М.Ларин, Т.А.Куприянова. В кн. *Химический анализ веществ и материалов. (Тез. докл. Всерос. конф.)*. Москва, 2000. С. 351
137. И.Н.Липунов, О.Г.Юшкова, В.М.Островская, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **1**, 288 (2001)
138. В.М.Островская, О.И.Лямина, Т.А.Куприянова, О.Г.Юшкова. *Критич. технологии. Мембраны*, 32 (2001)
139. В.М.Островская, О.И.Лямина, О.Г.Юшкова, И.Н.Липунов. *Критич. технологии. Мембраны*, 14 (2001)
140. В.М.Островская, О.И.Лямина, Т.А.Куприянова, О.Г.Юшкова. *Труды 25 ГОСНИИ МО РФ*, 243 (2002)
141. Г.Н.Липунова, И.Г.Первова, И.Н.Липунов. *Высокомолекулярные соединения. Сер. Б*, **39**, 1523 (1997)
142. I.G.Pervova, G.N.Lipunova, I.N.Lipunov. In *Trans-Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry. (Abstracts of papers)*. Marseille, 2000. P. 112
143. И.Г.Первова, И.Н.Липунов, О.Г.Юшкова, Г.Н.Липунова. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **1**, 870 (2001)
144. И.Г.Первова, И.Н.Липунов, О.Г.Юшкова, Т.И.Маслакова, Г.Н.Липунова. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **1**, 6 (2001)
145. И.Н.Липунов, Т.А.Мельник, И.Г.Первова, Е.Г.Жданова. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **3**, 680 (2003)
146. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоева. *Журн. аналит. химии*, **48**, 502 (1993)
147. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, А.Г.Гитлиц, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **52**, 89 (1997)
148. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **53**, 1184 (1998)
149. С.Б.Саввин, Т.Г.Джераян, Т.В.Петрова, А.В.Михайлова. *Журн. аналит. химии*, **52**, 154 (1997)
150. И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Т.А.Мельник, И.Н.Липунов, Г.И.Сигейкин. *Журн. прикл. химии*, **76**, 1088 (2003)
151. И.Н.Липунов, Т.А.Мельник, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Т.И.Маслакова, Г.И.Сигейкин. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **3**, 292 (2003)
152. И.Н.Липунов, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Л.С.Молочников, Е.Г.Ковалева. *Коорд. химия*, **23**, 934 (1997)
153. Ю.А.Горбатенко. Дис. канд. хим. наук. Юж-УГУ, Челябинск, 2006
154. И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, О.Г.Юшкова, И.Н.Липунов, Ю.А.Горбатенко, Г.И.Сигейкин. *Сорбцион. хроматогр. процессы*, **2**, 609 (2002)
155. Ю.А.Горбатенко, И.Г.Первова, Г.Н.Липунова, Т.И.Маслакова, И.Н.Липунов, Г.И.Сигейкин. *Журн. прикл. химии*, **78**, 957 (2005)

FORMAZANS AND THEIR METAL COMPLEXES

G.I.Sigeikin, G.N.Lipunova, I.G.Pervova

Interdepartment Centre of Analytical Research in Chemistry, Physics and Biology at the Presidium of the Russian Academy of Sciences

44/2, Ul. Vavilova, 119333 Moscow, Fax +7(495)135–8825

Urals State Technical University

19, Ul. Mira, 620002 Ekaterinburg, Fax +7(343)374–0458

Urals State Forest-Technical University

37, Sibirskii trakt, 620100 Ekaterinburg, Fax +7(343)262–9650

The up-to-date knowledge on the formazan structure in crystals and solutions is considered, the problems of tautomeric and conformational equilibria are discussed. New groups of formazans synthesized over the last 10 years are presented. The results of structural studies of formazan complexes with various coordination modes of the metal are generalised. Examples of the preparation of formazan-containing polymers are given. The attention is concentrated on the analytical applications and practical use of formazan derivatives.

Bibliography — 155 references.

Received 15th May 2006