



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ**

**КАТЕДРА „АНАЛИТИЧНА ХИМИЯ”**

**Артъом Вадимович Безфамилний**

## **ДИСЕРТАЦИЯ**

на тема

**Изучаване на комплексобразователни равновесия с участие на метални йони и органични лиганди: състав, сензорна активност и приложение**

за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 4.2. Химически науки (Аналитична химия)

Научен ръководител:

доц. д-р инж. Стела Георгиева-Кискинова

София, 2023

*Изказвам своята искрена и огромна благодарност на научния си ръководител доц. д-р инж. Стела Георгиева за ценните съвети и напътствия, както и на колектива от катедра „Аналитична химия“ за оказаното ми съдействие и внимание по време на разработването на настоящата докторска работа. Специални благодарности и на проф. д-р инж. П. Тодоров и доц.д-р инж. А. Георгиев от катедра Органична химия за предоставяне на органичните съединения, използвани като сензорни лиганди в настоящия научен труд.*

## СЪДЪРЖАНИЕ

СЪДЪРЖАНИЕ .....	3
СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ .....	5
СПИСЪК С ТАБЛИЦИ .....	6
СПИСЪК С ФИГУРИ.....	7
ВЪВЕДЕНИЕ .....	11
ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР .....	14
<i>Принципи на координацията метал-лиганд.....</i>	15
<i>Хелатни пръстени, стерично напрежение и предварителна организация.....</i>	16
<i>Геометрия на комплексните съединения.....</i>	16
1. Комплексни съединения на хидантоинови производни с йони на преходни метали.....	17
2. Оценка на комплексообразователните свойства на азо съединения с метални йони.....	26
3. Определяне на киселинно-основни константи на азо-аометинови производни.....	33
ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ .....	38
1. Спектрометрични методи за определяне на стехиометричен състав и стабилност на комплексни съединения между органични лиганди и метални йони.....	38
Методи за определяне на състав на комплексно съединение.....	39
<i>Метод на Остромисленски-Джоб (метод на изомоларните серии).....</i>	39
<i>Метод на моларното съотношение (метод на насищане).....</i>	41
<i>Определяне на стехиометричен състав на комплексни съединения чрез спектрометрично титруване.....</i>	43
<i>Метод на изобестичната точка.....</i>	43
<i>Метод на наклона (Garvey–Manning slope ratio method).....</i>	44
<i>Метод на “директната линия” (straight line method of Asmus).....</i>	46
<i>Логаритмичен метод на Бент – Френч (logarithmic method of Bent-French).....</i>	46
<i>Метод на „относителния добив“ (Starick– Barbanel`s relative yield method).....</i>	48
<i>Метод за изменение на баланса (balance method).....</i>	50
2. Определяне на стабилност на комплексни съединения (изчисляване на стабилитетна константа $\beta_k$ ).....	51
<i>Приложение на метода на изомоларните серии за определяне на стабилитетна константа.....</i>	51
<i>Метод на Адамович.....</i>	52
<i>„Curve-Fitting“ метод.....</i>	54
<i>Метод на разреждането (метод на Babko).....</i>	55
<i>Метод на Клотц (Klotz's method).....</i>	55
<i>Графични техники.....</i>	55
<i>Графична техника на Франк-Осуалд (Frank and Oswald method).....</i>	56
<i>Графична техника на Шварценбах (метод на Schwarzenbach).....</i>	56
<i>Метално-индикаторен метод на Бабко.....</i>	57
3. Изследване на комплексообразователни равновесия чрез полярография.....	58
4. Спектрометрични техники за определяне на дисоционни константи на органични съединения.....	60
ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР.....	63
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА.....	65
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ.....	67
1. Аминохидантоинови производни.....	67

<i>Изследване на комплексообразователни свойства на Cu(II) с 3-амино-5,5' дифенилхидантоин (PhL).....</i>	<i>67</i>
<i>Експериментална работа върху приложение на комплексообразователните свойства на аминокхидантоиновите лиганди за определяне на медни йони в чешмяна вода в присъствие на желязо. ....</i>	<i>68</i>
<i>Изследване на комплексообразователни свойства на Ni(II) и Zn(II) с 3-амино-5,5' диметилхидантоин (MeL).....</i>	<i>70</i>
<b>2. Изследвания с азометинови лиганди.....</b>	<b>72</b>
<b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ.....</b>	<b>81</b>
<b>ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛНИ СВОЙСТВА НА Ni(II), Zn(II) и Cu(II) С АМИНОХИДАНТОИНОВИ ПРОИЗВОДНИ.....</b>	<b>81</b>
<i>1. Изследване на комплексообразователни свойства на Ni(II), Zn(II) и Cu(II) с 3-амино-5,5' диметиламинохидантоин (MeL) чрез спектрални и електрохимични методи.....</i>	<i>81</i>
<i>2. Изследване на комплексообразователни свойства на Cu(II) с 3-амино-5,5' дифенилхидантоин (PhL).....</i>	<i>96</i>
<i>3. Волтаметрично поведение на Cu(II) в присъствието на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолдин-2,4-дион (PhAsoL).....</i>	<i>102</i>
<i>4. Приложение на комплексообразователните свойства на аминокхидантоинови производни (PhAsoL) като сензори за откриване и определяне на Cu(II) йони в проби от околната среда.....</i>	<i>105</i>
<b>ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛНИ ЙОНИ С АЗО ПРИЗВОДНИ.....</b>	<b>111</b>
<i>1. Охарактеризиране на изходните органични лиганди. Определяне на протолитни константи на изследваните азо съединения.....</i>	<i>111</i>
<i>2. Електрохимично охарактеризиране на лигандите и образуваните комплексни съединения.....</i>	<i>130</i>
<i>3. Приложение на комплексообразователните свойства на органичните лиганди като сензори за откриване и определяне на Cu(II) йони в проби от околната среда.....</i>	<i>137</i>
<b>ИЗВОДИ.....</b>	<b>141</b>
<b>НАУЧНИ ПРИНОСИ.....</b>	<b>142</b>
<b>ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>143</b>
<b>ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....</b>	<b>157</b>
<b>ЦИТАТИ ВЪРХУ ПУБЛИКАЦИИТЕ ОТ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....</b>	<b>158</b>
<b>УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ.....</b>	<b>159</b>

## СПИСЪК С ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

- AAS (Atomic absorption spectroscopy)- Атомно-абсорбционна спектрометрия
- CV (cyclic voltammetry) – циклична волтаперометрия
- DFT (Density Functional Theory) - теория на функционалната плътност
- DPP (diferential pulse polarography)-диференциално импулсна полярография
- ESR (electron spin resonance spectroscopy)- електрон спинова резонансна спектроскопия
- FTIR (Fourier transform infrared)- Инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация
- GC (glass carbonic electrode)- стъкловъглероден електрод
- HMDE (handing mercury drop electrode)-капещ живачен електрод (висяща капка)
- HSAB theory (hard and soft, acids and bases theory) - теория за „твърди“ и „меки“ киселини и основи.
- ICP-OES (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry) – оптична емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма
- ICP-MS (Inductively coupled plasma mass spectrometry) - масспектрометър с индуктивно свързана плазма
- ISO (International Organization for Standardisation) – международна организация по стандартизация
- ИЧ (Infrared Spectroscopy)-инфрачервена спектроскопия
- IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) - международен съюз по чиста и приложна химия
- L (ligand) – лиганд
- LDR (linear dynamic range) - линеен динамичен диапазон
- LFSE (ligand field stabilization energy) - енергията за стабилизиране на лигандното поле
- LOD (limit of detection)-границата на откриване
- LOQ (limit of quantitation) – граница на количественото определяне
- MCRs (multicomponent reactions) - многокомпонентни реакции
- MS (Mass spectrometry)- масспектрометрия
- NMR (Nuclear magnetic resonance spectroscopy)- спектрометрия на ядрено-магнитния резонанс
- RSD (Relative standard deviation) – относително стандартно отклонение
- SD (Standard deviation) –стандартно отклонение
- SEM (scanning electron microscopy)- сканираща електронна микроскопия
- TGA (thermogravimetric analysis) – термогравиметричен анализ
- UV (ultraviolet) – ултравиолетова област на спектъра
- UV-Vis (ultraviolet-visible) – спектроскопия в ултра виолетовата и видимата област на спектъра.
- XRD (X-ray powder diffraction)- Рентгенова прахова дифракция

## СПИСЪК С ТАБЛИЦИ

**Таблица 1.** Физикохимични характеристики на синтезирани азо-азометинови производни (ASBL) и техни комплекси с йони на преходни метали

**Таблица 2.** Аналитични характеристика на някои азо-азометинови лиганди и техни комплекси с метални йони

**Таблица 3.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-1.

**Таблица 4.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-2.

**Таблица 5.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-3.

**Таблица 6.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Cu-N-AMP-1 по метода на Джоб.

**Таблица 7.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Co-N-AMP-1 по метода на Джоб.

**Таблица 8.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Ni-N-AMP-1 по метода на Джоб.

**Таблица 9.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Pb-N-AMP-1 по метода на Джоб.

**Таблица 10.** Приготвяне на серия на разтворите за флуориметричне изследване на N-AMP-1 с металните йони

**Таблица 11.** Определени стойности на координационно число и условна константа на образуване за комплекса Ni(II)-L, използвайки уравненията на Дефорд и Хюм,  $\Delta E_p^r = f(-\lg C_L)$  и функцията на Леден:  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$

**Таблица 12.** Стойности на  $\alpha$ -коефициенти на свързване и обща стабилитетна константа за комплекса Ni(II)-L при йонна сила на разтвора:  $I = 0,1$

**Таблица 13.** Стойности на лигандо число и общи стабилитетни константи, изчислени чрез прилагане на функцията на *DeFord and Hum* ( $\Delta E_p^r = f(-\lg C_{PhL})$ )

**Таблица 14.** Резултати от регресионния анализ на функциите на Леден:  $F_0$  и  $F_1$ ;  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$ ;  $F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{HA}$

**Таблица 15.** Стойности на  $\alpha$ -коефициенти и обща стабилитетна константа, определена при йонна сила на разтвора:  $I = 0,1$

**Таблица 16.** Определено количество медни йони в изолираните комплексни съединения

**Таблица 17.** Изчислен аналитичен добив за Cu(II) за оценка на селективността на метода, използвайки концентрация на добавка  $1,748 \times 10^{-5}$  mol/L (концентрация на медни йони в речна водна проба:  $1,550 \times 10^{-5}$  mol/L и в проба чешмяна вода:  $8,621 \times 10^{-6}$  mol/L).

**Таблица 18.** Резултати от анализ на проби, получени от предложения и сравнителни методи.

**Таблица 19.** Химичен състав на проба повърхностна вода, определен чрез ИСП-ОЕС метода, mg/L.

**Таблица 20.** Определени стойности на рКа на изследваните съединения

**Таблица 21.** Експериментално определено Стоксово отместване на органичните лиганди и техните метални комплекси (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II)).

**Таблица 22.** Стойности на стабилитетните константи ( $\log \beta$ ) на комплекси на азо-азометинови лиганди с метални йони в отношение метал:лиганд= 1: 2

**Таблица 23.** Стойности на потенциала ( $E_p$ , [V]) и интензитета на тока ( $I_p$ , [A]) на електроактивните компоненти (метал-лиганд и несвързани форми на метала и лиганда) в амонячен (ABS, pH 10,35; 0,1 mol/L) и боратен (BBS, pH 9,18; 0,1 mol/L) буферни разтвори използвани като електролитна среда при живачен работещ електрон и волтаперометричен режим на диференциално импулсна полярография

**Таблица 24.** Изчислен аналитичен добив за Cu(II) за оценка на селективността на метода, използвайки концентрация на добавка  $1,021 \times 10^{-5}$  mol/L (S1 проба:  $2,776 \times 10^{-6}$  (в 0,050 mL) и  $8,329 \times 10^{-6}$  (в 0,100 mL) mol/L; S2 проба:  $1,775 \times 10^{-6}$  (в 0,050 mL) и  $3,550 \times 10^{-6}$  (в 0,100 mL) mol/L

## СПИСЪК С ФИГУРИ

**Фигура 1.** Получаване на 2,4-имидазолиндион от алантоин

**Фигура 2.** а-сукцинимид, b-хидантоин, с-5,5-дифенилхидантоин, d-5,5-диметилхидантоин

**Фигура 3.** Комплекс на Cu (II) с 5,5-дифенилхидантоин, където  $R=C_6H_5NH$

**Фигура 4.** Комплекс на 5-метил-5'-фенилхидантоин с Cu(II)

**Фигура 5.** Получаване на комплекс на 5-метил-5'-фенилхидантоин с Pt(IV)

**Фигура 6.** Комплекс на 1-метилхидантоин с Ag(I)

**Фигура 7.** Комплекс на 5,5'-дифенилхидантоин с Zn(II)

**Фигура 8.** Платинови комплекси на 3-аминоциклохексанспиро-5-хидантоина

**Фигура 9.** Комплекс на 5,5'-диметилхидантоин с Cu(II) и Co(II).

**Фигура 10.** Комплекс на 5-(хидрокси-фенил-метил)-5-фенил хидантоин с Pt(II)

**Фигура 11.** Комплекс на 5-метил-5'-фенил хидантоин с Ni(II)

**Фигура 12.** Pt(II) комплекси с циклобутанспиро-5'-хидантоин 1, циклопентанспиро-5'-хидантоин 2, циклохексанспиро-5'-хидантоин 3 и циклохептанспиро-5'-хидантоин 4

**Фигура 13.** Комплекс на Cu(II) с циклоалканспиро-5-хидантоини  $n=5$  или 6 **Фигура 14.** Комплекси на M (Cu(II) и Ni(II)) с циклоалканспиро-5-(2,4-дитиохидантоини),  $n=7$  или 8

**Фигура 15.** Схематично представяне на основната цел на дисертационния труд

**Фигура 16.** Електрохимично окисление на хидантоинови производни на GC електрод

**Фигура 17.** Предложен редокси механизъм на биологично активен спирохидантоин [231].

**Фигура 18.** Циклични волтаперограми на  $6,05 \times 10^{-6}$  mol/L Zn(II) и комплекса: Zn(II)-L при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,00 \times 10^{-5}$  до  $7,00 \times 10^{-3}$  mol/L, при pH =8,30 и скорост на сканиране на потенциала 0,1 V/s.

**Фигура 19.** Диференциално импулсни волтаперограми (анодна разгъвка) на  $6,050 \times 10^{-6}$  mol/L Zn (II) и на комплекса: Zn-L при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,05 \times 10^{-5}$  до  $3,67 \times 10^{-3}$  mol/L, при pH =8,30 и скорост на сканиране на потенциала 0,1 V/s

**Фигура 20.** Диференциално импулсни волтаперограми на  $8,00 \times 10^{-6}$  mol/L Ni (II) и на комплекса Ni(II)-L при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,31 \times 10^{-4}$  до  $5,45 \times 10^{-3}$  mol/L, при pH =8,2 (амонячен буферен разтвор) и скорост на сканиране на потенциала 0,1 V/s

**Фигура 21.** Графика на функцията  $\Delta E_p^r = f(\lg C_L)$  използвайки данни от диференциално импулсния анализ на Ni(II)-L.

**Фигура 22.** Регресионен анализ на  $F_0$ -функцията на Леден, използвайки данни от диференциално импулсния анализ на Ni(II)-L

**Фигура 23.** UV-Vis спектри на свободните никелови йони и лиганд и тези, получени след смесване на двата реагента в резултат на комплексобразуване. Спектрите са снети в амонячна среда (pH 8,23) спрямо дестилирана вода. Въмкнатата графика: А) UV/Vis спектри във видимата област (от 500 до 800nm) на разтворите на Ni(II)-L, свободния лиганд и метален йон. В) спектър на първа производна Ni(II)-L, на разтворите на Ni(II)-L, свободния лиганд и метален йон.

**Фигура 24.** UV-Vis спектри на на свободни и свързани в комплекс Zn(II)-йони в алкални разтвори (pH 8,23). Сигналите на всички разтвори бяха получени спрямо дестилирана вода (въмкнатата графика: спектри на първа производна на комплекса Zn(II)-L, свободния лиганд и метален йон в алкални разтвори).

**Фигура 25.** Графика на функцията  $A=f[C_M/(C_M+C_L)]$  спрямо метода на Джоб за определяне на стехиометрия на комплекси на Ni(II) и Zn(II) йони с аминоксидантоин

**Фигура 26.** Оптимизирана молекулярна геометрия на комплексите ZnL<sub>2</sub> и NiL<sub>2</sub> чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум.

**Фигура 27.** Схематично представяне на резонансна делокализация и разпределение на заряда върху хидантоинови пръстени в Zn(II) и Ni(II) комплексите.

**Фигура 28.** Експериментални (като синтез) и теоретични изчислени ИЧ спектри на L, изчислени чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум.

**Фигура 29.** Експериментални (в таблетки KBr) и теоретично изчислени ИЧ спектри на комплексите ZnL<sub>2</sub> и NiL<sub>2</sub>, изчислени чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум

**Фигура 30.** Диференциално импулсни волтампереграми на  $1,574 \cdot 10^{-5}$  mol/L Cu (II) (в синьо) и в присъствие на лиганд (от  $2,10^{-4}$  to  $3,10^{-3}$  mol/L) при pH = 8,23 (амонячен буферен разтвор) и скорост на сканиране: 0,2 V/s.

**Фигура 31.** Полулогаритмична зависимост на функцията:  $\Delta E_p^r = f(\lg C_{PhL})$  за системата Cu(II)-аминофениитоин.

**Фигура 32.** Regression analysis of the F<sub>0</sub> and F<sub>1</sub>- function:  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$ ;  $F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{HA}$

**Фигура 33.** Regression analysis of the F<sub>0</sub> and F<sub>1</sub>- function:  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$ ;  $F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{HA}$

**Фигура 34.** UV-Vis спектър на комплекса Cu(II)- PhL (1) и на получения лиганд (2) в амонячен буферен разтвор. Абсорбциите на разтворите са измерени спрямо дестилирана вода.

**Фигура 36.** Схема на получаване на комплексните съединения.

**Фигура 35.** Съпоставяне на ИЧ-спектрите на получените в чист вид комплексни съединения Cu(II)- PhL, изолирани из метанол (1) и Cu(II)- PhL из амонячен буфер (2) с ИЧ спектъра на несвързания лиганд (3).

**Фигура 37.** Схема на получаване на комплекс между Cu(II) йоните и 5,5'-дифенил-3 ((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (IV) при молно отношение в разтвора метал:лиганд= 1:10

**Фигура 38.** Циклични волтампереграми на различни концентрации на свободната и свързаната мед в присъствие на  $1,02 \times 10^{-4}$  mol/L PhAsoL в ацетатен буферен разтвор; Волтампереграмите са записани при HMDE електрод спрямо сравнителен сребро-сребърнохлориден електрод: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L)

**Фигура 39.** Циклични волтампереграми на различни концентрации медни йони в присъствие на излишък на лиганд, получени в ацетатен буферен разтвор (pH 5,21) и при HMDE работен електрод спрямо сравнителен електрод сребро-сребърнохлориден: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L).

**Фигура 40.** Калибровъчна графика на функцията  $I_{p,c}(A) = f(C_{Cu}, \text{mol/L}) - A$  на свободната мед в ацетатен буферен разтвор и В) Cu(II) в присъствие на  $1,02 \times 10^{-4}$  mol/L лиганд.

**Фигура 41.** Циклични волтампереграми и графики на диференцирани сигнали на Cu(II) Fe(III) йони в присъствие и отсъствие на лиганд PhL (III). Електролитна среда: ацетатен буферен разтвор; работещ електрод: живачен (HMDE); сравнителен електрод: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L).

**Фигура 42.** Структурна формула на изследваните азо-азометинови съединения

**Фигура 43.** Графика на функцията  $pH = f V_{(NaOH)}$  при титруване на 10,0 mmol NAMP-1.

**Фигура 44.** Графика на функцията  $pH = f V_{(NaOH)}$  при титруване на 10,0 mmol NAMP-2.

**Фигура 45.** Графика на функцията  $pH = f V_{(NaOH)}$  при титруване на 19,93  $\mu$ mol NAMP-3.

**Фигура 46.** Графика на функцията (втора производна на  $pH$ ) =  $f (V_{NaOH}, mL)$  при потенциометрично титруване 16,60  $\mu$ mol L1, 15,06  $\mu$ mol L2 и 19,93  $\mu$ mol L3.

**Фигура 47.** Графика на функцията:  $pH$  vs.  $(\lg \frac{C_{acid}^0 \cdot V_{acid}^0}{C_{base}^0 \cdot V_{base}^0} - 1)$  при титруване на 16,60  $\mu$ mol L1, 15,06  $\mu$ mol L2 и 19,93  $\mu$ mol L3

**Фигура 48.** UV-Vis нормализирани спектри на N-AMP-1 (L1) при еднаква концентрация на анализа във всеки фотометриран разтвор ( $C = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и различно  $pH$  (буфер Робинсън,  $pH$  2-11) .

**Фигура 49.** UV-Vis спектър и диференциран спектър на А) L2 ( $C = 6,03 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и В) L3 ( $C = 7,97 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) при еднаква концентрация на всеки разтвор и различно  $pH$  (буфер на Робинсън,  $pH$  2-11).

**Фигура 50.** UV-Vis спектри на N-AMP -1 ( $C=4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.

**Фигура 51.** UV / Vis спектри на N-AMP -2 ( $C=4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.

**Фигура 52.** UV-Vis спектри на N-AMP -3 ( $C=5,21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.

**Фигура 53.** UV/Vis спектри и диференциран вид на спектрите (вмъкнати графики) на изследваните метали (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) с азо-азометинови производни : А) N-AMP -1 ( $C = 4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ); В) N-AMP-2 ( $C = 4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и С) N-AMP -3 ( $C = 5,21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) при приблизително равни концентрации на металите и лиганда в разтвора.

**Фигура 54.** Флуоресцентни спектри на N-AMP (отляво надясно) и техните метални комплекси с Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) (отгоре надолу) с моларно съотношение метал : лиганд = 1: 1 (червените линии) и 1: 2 (сините линии); концентрациите на централните йони:  $3,238 \times 10^{-5}$  (Cu (II)),  $8,52 \times 10^{-5}$  (Ni (II)),  $8,89 \times 10^{-5}$  (Pb (II)) и  $3,431 \times 10^{-5}$  (Co (II)) mol/L при 0,25 mL от всеки йон.

**Фигура 55.** А) Абсорбционни спектри на разтвори, съдържащи Co (II) и лиганд: N-AMP-1 (L1) с различни моларни фракции на двата свързващи агента; Б) Изследване на зависимостта на  $A = f (C_{Co(II)}, \text{ mol/L})$  от разтвори, съдържащи два пъти повече лиганда.

**Фигура 56.** Абсорбционни спектри на несвързаните лиганди и Co (II) -N -AMP (L) комплексите (метал:лиганд= 1:1) в среда с  $pH$  9,52 (буфер на Робинсън) спрямо дестилирана вода.

**Фигура 57.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Cu (II) йони и N-AMP1(L1) лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо дестилирана вода

**Фигура 58.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Cu (II) йони и N-AMP3(L3) лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо дестилирана вода

**Фигура 59.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Ni (II) йони и N-AMP2(L2) лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо дестилирана вода.

**Фигура 60.** Графично представяне на зависимостта  $A = f (C_{Co(II)} / (C_{Co(II)} + C_L))$  (метод на Джоб) за разтвори, съдържащи различно съдържание на метални йони (Co (II)) и лиганд (L1, L2 и L3)

**Фигура 61.** Графика на зависимостта  $pH=f(V_{NaOH})$ , получена при потенциометрично титруване на лиганда и метал-лиганд (L1) в отношение метал:лиганд = 1: 2.

**Фигура 62.** Предполагаема координация на металните йони (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II)) в N-фталимидно азо-азометиново производно

**Фигура 63.** Диференциални импулсни волтампереграми (катодни) на изследваните азо-азометинови производни в амониев (pH 10,35; 0,1 mol/L) и боратен (pH 9,18; 0,1 mol/L) буферни разтвори при HMDE работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3 mol/L) като референтен електрод.

**Фигура 64.** Диференциални импулсни волтампереграми (катодни) на азо-азометиновите метални комплексни съединения в амонячен (pH 10,35; 0,1 mol/L) буферен разтвор при HMDE работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като сравнителен електрод.

**Фигура 65.** Циклични волтампереграми и диференциални импулсни волтампереграми (вмъкнати графики) на изследваните азо-азометинови производни в амониев (pH 10,35; 0,1 mol/L) буферни разтвори при Pt работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод; скорост на сканиране: 1,00 V/s.

**Фигура 66.** Диференциално импулсни волтампереграми (анодна) на приблизително еднакви концентрации на лигандите  $5,71 \times 10^{-6}$  mol/L(L1),  $5,69 \times 10^{-6}$  mol/L(L2),  $6,57 \times 10^{-6}$  mol/L(L3) в 0,1 mol/L ацетатен буферен разтвор при Pt работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод

**Фигура 67.** Циклични и диференциално импулсни волтампереграми (вмъкнати графики) на свободни медни (II) йони (A) и Cu (II) -L комплекси (B, C и D) в амонячен (pH 10,35, 0,1 mol/L) буферен разтвор на Pt работен електрод и Ag / AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод; скорост на сканиране: 1,00 V/s.

**Фигура 68.** Графика на  $I_{pc}$ , nA спрямо  $C_{Cu(II)}$ , mol/L на A) свободни Cu (II) йони в амонячен буферен разтвор (ABS) и B) комплекса Cu (II) -L3 в присъствието на десетократен излишък на азо-азометиново производно.

## ВЪВЕДЕНИЕ

Сегашното ниво на човешка икономическа дейност оказва значително въздействие върху околната среда. Още в средата на миналия век темповете на развитие на индустрията и технологиите разкриха необходимостта от разработване на такива средства за наблюдение на състоянието на обектите на околната среда, които да се отличават с простота, бързина и ниски икономически разходи. Много различни вещества се считат за замърсители на околната среда, вариращи от прости неорганични йони до сложни органични молекули. Проблемът със замърсяването на околната среда е приоритетна тема в изследванията през последните години, тъй като всички местообитания на организмите - почва, вода и въздух, са замърсени по един или друг начин и това има отрицателни последици за флората и фауната. Наред с пестицидите, диоксините, петролните продукти, фенолите, фосфатите и нитратите, тежките метали заплашват самото съществуване на цивилизацията. Нарастващият мащаб на замърсяването на околната среда с тежки метали се превръща в увеличаване на генетичните мутации, рак, сърдечно-съдови заболявания, отравяния, дерматози, намален имунитет и свързаните с това заболявания. В по-голямата част от случаите основният източник на замърсяване е екологично неграмотната човешка дейност. Сред опасните за здравето вещества тежките метали и техните съединения заемат специално място, тъй като те са постоянни спътници в човешкия живот. Важно е да бъде отбелязано, че металите също могат да попаднат в различните екосистеми като естествени вещества на природния фон. Въпреки това, в повечето случаи те се превръщат в замърсители, когато при антропогенни дейности, главно добив (рудодобив и метално стапяне; промишленост и технологии), се освобождават от скалите, които ги съдържат и с времето могат да причинят щети на природата [1]. Металите се характеризират с токсичност, устойчивост и склонност към натрупване в околната среда [2]. Това означава, че при хронично излагане нивото им в организма се увеличава с времето, което увеличава токсичния им ефект и въздействието върху екосистемите. Във връзка с това през последните години беше възприета нова екологична философия. Ако първоначално идеята е да се допускат емисии, които не причиняват значителни промени и ефекти в околната среда, новата идея е да се запази околната среда незасегната от човешко присъствие (предпазлив подход), т.е. да се възстанови естественият баланс до това, което е било. За тази цел се въвежда строго превантивно законодателство за всички възможни видове замърсяване, което гарантира необходимата съгласуваност на европейско и световно ниво [3]. Това изисква разработването на строга система от правила и контрол на използваните химикали и търговското разпространение и стриктен контрол на емисиите им в околната

среда, особено във водните зони. В днешно време водата се третира като ценен ресурс, който изисква ежедневен мониторинг и адекватни мерки за опазването ѝ. С развитието на индустриализацията, бързото увеличаване на населението, неконтролираното изхвърляне на битови отпадъци и производствените отпадъчни води, които се изливат в реки и езера, довеждат до замърсяване на водоизточниците в различна степен. Съгласно Директива 76/464 / ЕИО [4] (кодифицирана като Директива 2006/11 / ЕО) бе въведена концепцията за включване на опасни съединения в два списъка: Списък I, съдържащ вещества, които трябва да бъдат елиминирани като замърсяване на водата и Списък II на вещества, които да бъдат намалени като водни замърсители. Към тях спадат метални йони като Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Se, As, Sb, Mo, Ti, Sn, Ba, Be, B, U, V, Co, Th, Te, Ag; биоциди и техните производни, които влошават вкуса и мирисата на водни продукти, предназначени за консумация от човека. По този начин перспективите за химическите замърсители могат да се разглеждат твърде формално в няколко основни аспекта: необходима е сериозна изследователска работа за реално идентифициране на проблемните области и специфични мерки за опазване на водната среда; съществено развитие на аналитични методи за анализ и прилагане на съвременни методи за непрекъснат мониторинг и контрол на водната среда без допълнително замърсяване с използваните материали и реагенти.

От друга страна голям брой метали са биометали и полезни за функционирането на биологичните системи в живите организми като мед, цинк, желязо, никел, кобалт и манган [5, 6]. Те са от съществено значение за функцията на много протеини, присъстващи в живите организми, като металопротеини и ензими, които изискват метални йони като кофактори [6]. Процесите, включително транспортирането на кислород и репликацията на ДНК, се извършват с помощта на ензими като ДНК полимераза, която при хората изисква магнезий и цинк, за да функционира правилно [7]. Доказано е, че никелът и кобалтът играят пряка роля в хранителната диета. Когато никелът е свързан с рибонуклеинова киселина, играе важна роля в пигментацията на кожата и има специален афинитет към костите и кожата [8]. Докладвано е, че нормалната човешка плазма съдържа 0,012-0,085  $\mu\text{g}/\text{mL}$  никел (II). Както може да се види, металните йони проявяват своята биологична активност предимно след свързване с лиганд. Установено е, че естеството на металния йон, видът на лиганда и топологията на комплексната част са определящи за фармакологичната ефикасност и лекарствената значимост на металните комплекси [9].

От изложеното до тук можем да направим заключение, че съвременното функциониране и развитие на човешката дейност изисква използването на високо чувствителни сензори за метали или метал-съдържащи форми, които позволяват

откриването на микро и нано количества от тези аналити, за да се спазят съвременните изисквания на контролиран мониторинг и своевременното им откриване в и извън живия организъм. За контролиране на действието на сензорните материали се изисква пълно познаване на свойствата и механизмите на действие както на самите сензорни материали, така и на тяхното метал-сензорно свързване.

## Литературен обзор

Много от металите проявяват комплексобразователни свойства благодарение на присъщи химични особености. В резултат на образуването на комплекс металните йони придобиват нови свойства, които могат да бъдат напълно различни от свойствата на несвързания йон. Може да има промяна в цвета, устойчивостта на окисление или редукция, промяна в йонния заряд, разтворимостта и кристалната форма на солите и др. Появата на нови свойства в резултат на образуването на комплекс се използва в аналитичната химия за идентифициране или определяне както на метални йони, така и на координирани групи. Обобщено можем да изброим някои от химическите свойства на металите, спомагащи за извършване на едно комплексобразуване:

- *заряд на метален йон*: металните йони са положително заредени във водни разтвори, но този заряд може да се манипулира в зависимост от координационната среда, така че метал, свързан с лиганди, може да образува катионен, анионен или неутрален комплекс.

- *взаимодействия с лиганди*. Металните йони се свързват с лиганди чрез взаимодействия, които често са силни и избирателни. Лигандите придават собствена функционалност и могат да променят свойствата на цялостния комплекс, които да бъдат различни от тези на отделния лиганд или метал. Термодинамичните и кинетичните свойства на взаимодействията метал-лиганд влияят на реакциите на обмен на лиганд;

- *структура и свързване*. Комплексите метал-лиганд обхващат набор от координационни геометрии, които им придават уникални форми в сравнение с органичните молекули. Дължините на връзката, ъглите на свързване и броят на координационните места могат да варират в зависимост от метала и неговото окислително състояние;

- *киселинен характер на Люис*. Метални йони с висок афинитетът към електронообмен могат значително да поляризират групи, които са координирани към тях, улеснявайки реакциите на хидролиза. Металните центрове, които са силни люисови киселини, могат да активират реактивността на координирани лиганди, така че например водна молекула, координирана към Zn(II) център, става мощен нуклеофил за хидролиза на amidна връзка на протеинов субстрат [10]. Голямо разнообразие от преходни метали, които имат променливи степени на окисление, са включени като ензим кофактори за извършване на окислително/редукционни взаимодействия. Електронни преносни единици например като цитохроми, клъстери желязо-сяра и медни протеини прехвърлят електрони към други протеини, които изискват редокси процеси за тяхната функция, докато други редокс протеини катализират реакции на многоелектронно окисление/редукция директно върху даден субстрат.

- *частично запълнена d- обвивката.* За преходните метали, променлив брой електрони в орбиталите на d-обвивката (или f-обвивка за лантаниди) придава интересни електронни и магнитни свойства на образуваните комплекси.

- *окислително редуционна активност.* В съчетание с променливостта на броя на електроните в d-обвивката е способността на много преходни метали да участват в едноелектронни реакции на окисление и редуция.

### *Принципи на координацията метал-лиганд*

Принципите, ръководещи стабилността и специфичността на метал-лигандните комплекси зависят от свойствата както на металния йон, така и на хелатиращия агент [11-16]. Те могат да бъдат обобщени както следва:

Принципът на твърдите и меките киселини и основи (HSAB) е разработен през 1965 г. от Р.Г. Пиърсън и следва критериите, въведени от Шрвинг, Уилямс, Арланд, Чат и Дейвис [17]. Класификацията се основава на поляризуемостта на атома, където неполяризираните киселини или основи са малки с висока плътност на заряда и се класифицират като „твърди“. Поляризиращите се киселини и основи обикновено са големи с ниска плътност на заряда и се класифицират като „меки“. Киселините и основите, които имат междинен твърд/мек характер, се класифицират като "гранични". Принципът HSAB предвижда, че твърдите киселини предпочитат твърди основи, меките киселини предпочитат меките основи, а граничните киселини предпочитат граничните основи. Например меки донорни групи като тиоетери ( $R_2S$ ) и тиолатите ( $RS^-$ ) предпочитат „меките“ метални йони, като  $Cu(I)$ , докато твърдите донори на кислород като карбоксилати и фенолати са подходящи за йони на твърди метали, като  $Fe(III)$  [17].

В съответствие с отнасянето на люисовите киселини/основи към координация метал-лиганд, изглежда, че увеличаването на основността на донора би подобрило свързването на между метала и лиганда. Например, увеличаване на основността на фенолната група повишава протолитната константа  $pK_a$ . Тъй като металните йони се конкурират при свързване с лиганд с  $H_3O^+$  йони във воден разтвор, една промяна на рН на средата например би намалила ефективното свързването на метала. Поради протонната конкуренция, общите константи на стабилност не отразяват действителния афинитет на лиганда към метала, а за по-точни заключения е необходимо да се взимат предвид условните стабилитени константи, отразяващи степента на свързване на металния йон в странични реакции и възможното протониране на лиганд при различното рН на средата [18].

### *Хелатни пръстени, стерично напрежение и предварителна организация*

Лиганди, които съдържат повече донорни атоми за свързване с метала осигуряват по-голяма стабилност на комплекса в сравнение с монодентатните аналози, поради хелатиращия ефект. Този ефект може да бъде максимизиран, ако броят и размерът на хелатните пръстени са оптимизирани за размера на катиона по начин, който минимизира пространственото напрежение по време на свързване с метала [18]. Хелатни пръстени, образувани, когато две донорни групи от един и същ лиганд се свързват с металния център са най-благоприятни за образуване на пет- и шестчленни пръстени. Въпреки това някои шестчленни пръстени, образувани от полидентни лиганди, могат да причинят неблагоприятни пространствени напрежения, които да попречат на комплексообразуването [18]. Като цяло, лигандите, които минимизират стеричното напрежение в координационния комплекс на лиганда към метала са предпочитани за свързване, поради по-висок афинитет на свързване [14].

### *Геометрия на комплексните съединения*

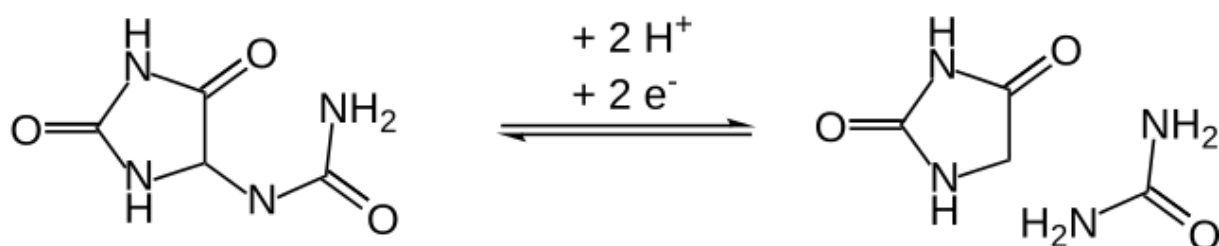
Въз основа на броя валентни  $d$  електрони, металният йон може да предпочете определени геометрии на свързване пред други. Това предпочтение се основава на енергията за стабилизиране на лигандното поле (LFSE), [19, 20]. Например степените на окисление на желязото са Fe(II) и Fe(III), които предпочитат октаедрични и изкривени октаедрични геометрии. Медта, от друга страна, съществува главно като Cu(I) и Cu(II), като Cu(II) предпочита квадратна равнина, квадратна пирамидална или аксиално изкривена октаедрична геометрия поради изкривявания на *Jahn-Teller* на електронната й конфигурация на  $d^9$ . Cu(I) формата има запълнена конфигурация  $d^{10}$  без предпочтение за базирана LFSE геометрия и следователно може да бъде намерена в редица координационни геометрии, включително дву-, три- и четирикоординатни местоположения. Геометрията на лигандното поле може да повлияе на редокс състоянието на медта. Например, лиганди, които спомагат за образуване на тетраедрично подреждане, което е неблагоприятно за Cu(II), но разумно за Cu(I), ще дестабилизируют Cu(II) формата, измествайки потенциала на редукция към по-положителен в полза на Cu(I). Лиганд-индуцирана промяна в редукционния потенциал може да се използва за целенасочен подбор на желаната степен на окисление. Геометричните предпочитания, наложени от лиганда, също са важни за диференциацията на Cu(II) и Zn(II). Тъй като Zn(II) е  $d^{10}$  и няма геометрични предпочитания, базирани на LFSE, тетраедричните цинкови комплекси са често срещани. LFSE също е фактор в тенденцията, наблюдавана в серията на Ървинг-Уилямс от относително комплексообразователна стабилност на двувалентни метални йони: Mn(II) < Fe(II) < Co(II) < Ni(II) < Cu(II) < Zn(II). Като цяло

стабилността на комплекса се увеличава, а радиусът намалява последователно, но Cu(II) показва рязко скок в стабилността, който може да се дължи на LFSE, получен от изкривяване на *Jahn-Teller*, а Zn(II) показва намалена стабилност, поради липса на LFSE за неговата конфигурация  $d^{10}$ .

Различни класове органични съединения проявяват комплексобразователни свойства с йони на метали като Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) и др. Сред тях интерес представляват хидантоиновите лиганди и азо производните, съдържащи повече от един атом с донорна електронна двойка и проявяващи силен хелатиращ ефект.

## 1. Комплексни съединения на хидантоинови производни с йони на преходни метали

През 1861г. *Bayer* открива съединението имидазолидин-2,4-дион (хидантоин) [21] като продукт от хидрирането на алантоин (Фиг. 1):



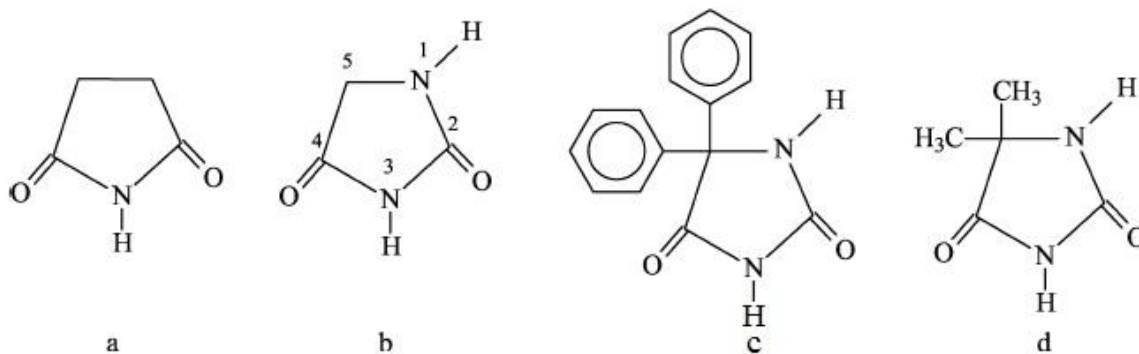
Фигура 1. Получаване на 2,4-имидазолидиндион от алантоин

През последното десетилетие синтетичният и фармацевтичен интерес към имидазолидин-2,4-диони или хидантоини не е избледнял и е довел до повече от 3000 публикации и патенти в методологичната и медицинска химия. Няколко научни разработки са фокусирани върху синтеза на тези петчленни хетероцикли [22-24] преpraщайки от техните основни методи за получаване до по-модерни, като многокомпонентни реакции (MCRs), което позволи библиотеки от хидантоинови съединения да бъдат получени чрез прости пътища. След последния преглед на *Meusel и Gütschow* [25] бяха изследвани нови синтетични пътища за различни хидантоинови структури, както и напредъкът, постигнат в класическите методи с цел създаване на по-устойчиви и щадящи околната среда процедури за получаване на тези биомолекули. Хидантоиновите производните са широко разпространени в медицинската практика и намират приложение при лечението на високо кръвно налягане, болка при ракови

заболявания, хиперактивно разстройство и т.н. Установено е, че производните на имидазолидин-2,4-диона имат многобройни ефекти върху централната нервна система /ЦНС/ и по-конкретно са намерили място като съединения с антиконвулсантна (напр. норантоин, мефени-тоин, нирванол и мететоин) и антиноцицептивна активност. Разработването на нови комплексни форми и производни съединения с по-голяма селективност се предполага, че ще увеличи значително активността им и ще намали страничните ефекти. Освен в медицината [26-35] хидантоиновите молекули са намерили приложение и в промишлеността и селското стопанство [36-39].

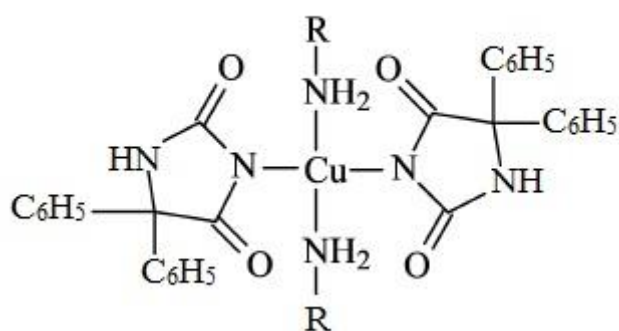
Предвид изтъкнатите по-горе причини, вниманието на учените се насочва към търсене, охарактеризиране и изясняване на механизма на действие на по-ефективни съединения на базата на имидазолидинови производни, с цел да се подобри тяхната ефективност и да се преодолеят страничните им ефекти [40-41]. През последните няколко години е изследвано поведението на хидантоинови молекули в разтвор с набор от аналитични техники с цел структурното им охарактеризиране, установяване на механизма на действие на посочените съединения, както и изясняване на тяхното структурно-активно действие в експериментална и реална биологична среда [41]. Установено е, че има връзка между фармацевтичните свойства на хидантоините и тяхното редокс-pH поведение [41]. Комплексите на преходните метали с пет-членни хетероциклични лиганди като хидантоини или сукцинимида (Фиг. 2а), притежаващи повече от един донор атом, са от голям интерес в химията на координационните съединения. Биологичната активност на металните комплекси на тези органични съединения се различава от тази на лиганда или металния йон. Голям брой *in vivo* изследвания например показват, че в резултат на комплексообразуване някои хидантоинови производни стават по-бактериостатични и карциномо устойчиви [42, 43]. От структурна гледна точка хидантоините са благоприятни лиганди за комплексообразуване, тъй като те притежават равен брой донорни Н-атоми и акцепторни атоми и по този начин се увеличава възможността за образуване на междумолекулни връзки и за координация на метални йони. Хидантоинът е хетероциклично съединение със структура, подобна на имидазола с допълнителни водородни атоми при N3 и кислородни атоми съответно при C2 и C4 позиции (Фиг. 1). Установено е, че вида на заместителите в пето положение на хидантоиновия пръстен е от решаващо значение за фармакологичното и сензорно действие на съответните съединения. Посочените четири донорни атома /два кислородни и два азотни/ на хидантоините например проявяват сензорно действие спрямо метали, съдържащи се в серума [42]. Резултатите, получени до този момент са довели до заключението, че структурните фактори, които ръководят биологична дейност на

хидантоините са силно зависими от централния метален йон. Лигандите (хидантоиновите производни) могат да действат или като неутрални молекули, или като депротонирани форми, като те съдържат няколко донорни атоми и проявяват отлични координационни свойства (Фиг. 2 b, c, d).

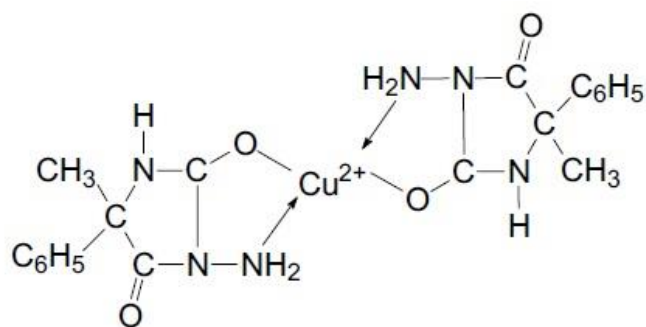


**Фигура 2.** **a**-сукцинимид, **b**-хидантоин, **c**-5,5-дифенилхидантоин, **d**-5,5-диметилхидантоин

Фенитоинът (5,5-дифенилхидантоин) (Фиг.2с), е друго познато производно от хидантоиновата група [44-46], чиито комплексообразователни свойства се изучават интензивно през последните години. Към днешна дата са получени различни смесени лигандни комплекси на Cu(II) с сукцинимид или фенитоин (Фиг.3). Данните от рентгеноструктурния анализ доказват, че координацията на Cu (II), се осъществява чрез азотен атом N3, с лигандите b, c и d (Фиг. 2) в комплекса (Фиг. 3) [47].

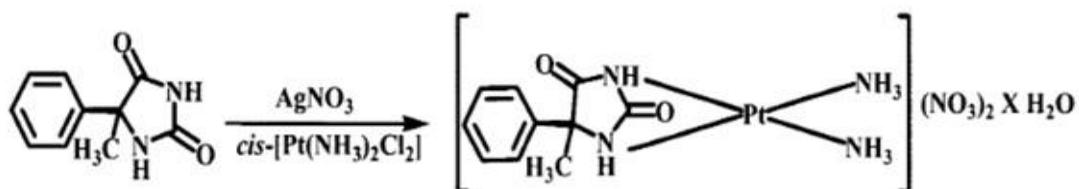


**Фигура 3.** Комплекс на Cu (II) с 5,5-дифенилхидантоин, където R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH [47].



**Фигура 4.** Комплекс на 5-метил-5'-фенилхидантоин с Cu(II)

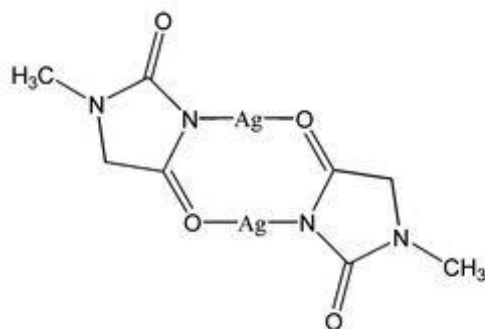
Фенитоинът има няколко донорни места (Фиг. 2b) и би било интересно да се проучи допълнително неговата активност спрямо различни метални йони. Когато присъства в системи, съдържащи цинкови йони, проявява и токсични свойства, което е свързано с комплексообразуването му именно с този метален йон [48]. Изявена цитотоксичност се открива и за сребърните комплекси на хидантоина. По този начин възниква въпросът за поведението му спрямо, например, Co(II) и Ni(II), които също са с 3d<sup>n</sup> електронна конфигурация и принадлежат към група от биологично важни метални йони. *Garnett и сътрудници* [49] установяват, че фенитоинът образува комплекси с поливалентни катиони, като алуминий, магнезий и калций и така се намалява биологичната функция на лекарственото средство. От тази гледна точка е интересно да се изследват свързващите свойства на хидантоиновите лиганди с йони на преходни метали т.е. да се определят както видовете образувани комплекси, така и тяхната стабилност в среда близка до биологичната. Комплексни съединения на хидантоинови производни с различни заместители в 5-та позиция притежават антитуморна активност [50], а сребърните комплекси с хидантоинови лиганди и тези на комплексите на Pt(IV) с 5-метил-5-фенилхидантоин са силни цитотоксични средства [50, 51].



**Фигура 5.** Получаване на комплекс на 5-метил-5' фенилхидантоин с Pt(IV) [50, 51]

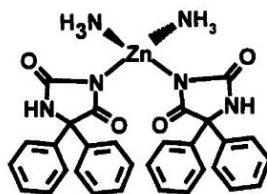
Комплексите на платината и цисплатина предизвикват особен интерес, тъй като те са биологично активни субстанции в антинеопластичните лекарствени средства [50]. Други

металохидантоинови комплекси – синтез и охарактеризиране са описани в [48, 50, 52-60]. От тях няколко литературни източника докладват за комплекси на чистия хидантоин с мед и кобалт [50, 58, 60]. Взаимодействията на хидантоини с метални йони, като мед (II) (*Zwicker test*) или кобалт (II) (*test Parri*) са широко използвани като цветни реакции за идентификация на чист хидантоин и обратно [48]. Други известни комплекси на хидантоинови лиганди с преходни метали са комплексите на Fe(II), Ni(II), Cu(II), Ag(I) и Au(I) [48]:



**Фигура 6.** Комплекс на 1-метилхидантоин с Ag(I) [48]

5,5-Дифенилхидантоинът (фенитоин) комплексообразува с метални йони като Ag (I), Zn (II), Cd (II), Sb (V) и Hg (II) [48].



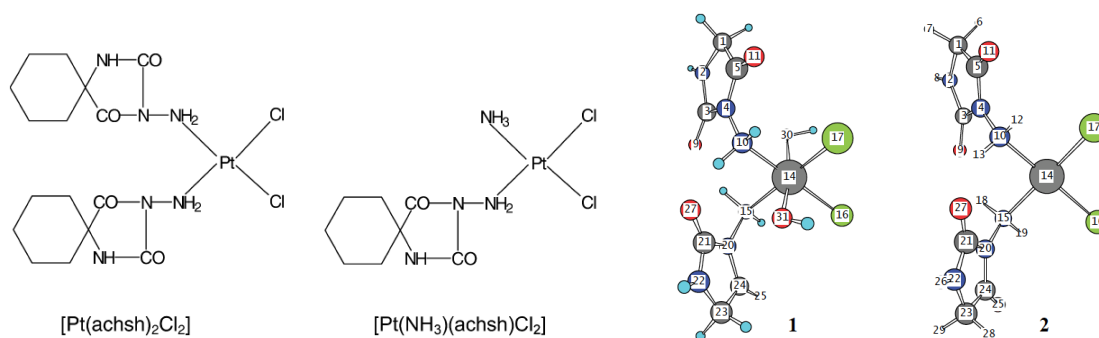
**Фигура 7.** Комплекс на 5,5'-дифенилхидантоин с Zn(II) [48]

Докладвани са комплексите на Cu(II)-, Co(II)- и Pt(II) с хидантоинови производни [48, 51, 60]. По оскъдни са данните за комплекси на метални йони със спирохидантоини и 3-аминоспирохидантоини, последните с доказана биологична активност.

Литературните проучвания показаха, че няколко изследователски колектива в България работят в областта на синтеза и дизайна на нови хидантоинови производни и получаването на хидантоинови комплекси с йони на преходни метали [61-64.]. За първи път са описани структурите на 3-амино-1,3-дiazоспиро[4.6]ундекан-2,4-дион (I) и 3-амино-циклооктанспиро-4'-имидазолидин-2',5'-дион. В двете съединения молекулите са свързани чрез NH.....O и NH.....N групи като образуват слоеста структура, поради полярния характер

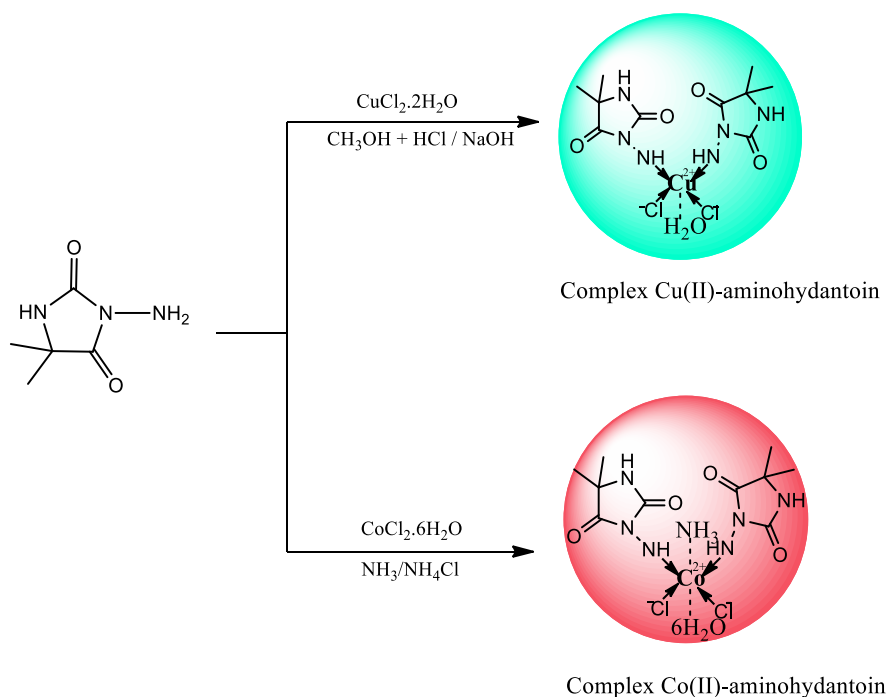
на хидантоиновата група. Определени са и кристалните структури на (9Н-флуорен-9-ил)карбамид и спиро(флуорен-9, 4'-имидазолидин)-2',5'-дион.

Найденова и сътр. получават нови платинови комплекси на 3-аминоциклохексанспиро-5-хидантоина (achsh) [65]. Направените химични и спектроскопски изследвания показват, че платината се свързва с аминоспирохидантоина като координира с NH-групата от хидантоиновия пръстен:



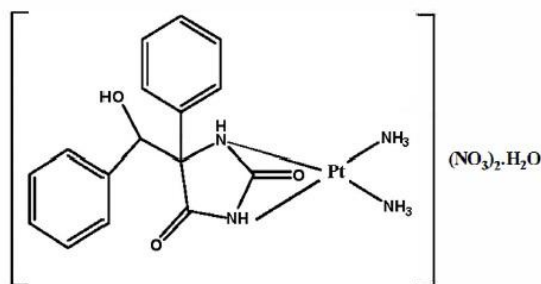
**Фигура 8.** Платинови комплекси на 3-аминоциклохексанспиро-5-хидантоина [65]

Георгиева и Тодоров изучават комплексобразуването между йоните на Co(II) и Cu(II) с аминохидантоинови производни [66]. Установено е, че две молекули лиганд се координират в координационната сфера на металния йон. Новосинтезираните комплексни съединения са охарактеризирани чрез елементарен анализ и ИЧ, UV-Vis спектроскопия и показват задоволителни резултати за противотуморна активност.

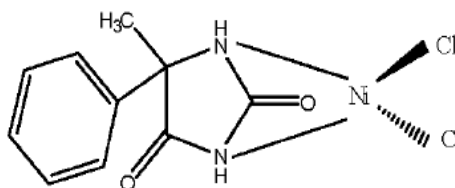


**Фигура 9.** Комплекс на 5,5'-диметилхидантоин с Cu(II) и Co(II).

Научноизследователски екип от Иран синтезира и изследва комплексобразователните свйства на Pt(II) комплекс на 5-(хидрокси-фенил-метил)-5-фенилхидантоин (НРМРН) и Ni(II) комплекс на 5-метил-5-фенил-хидантоин (МРН). Спектралният и елементен анализ показват квадратна равнинна структура на Pt(II) комплекс и четиристенна структура на Ni(II) комплекс с лиганди координирани чрез азотни атоми [67].

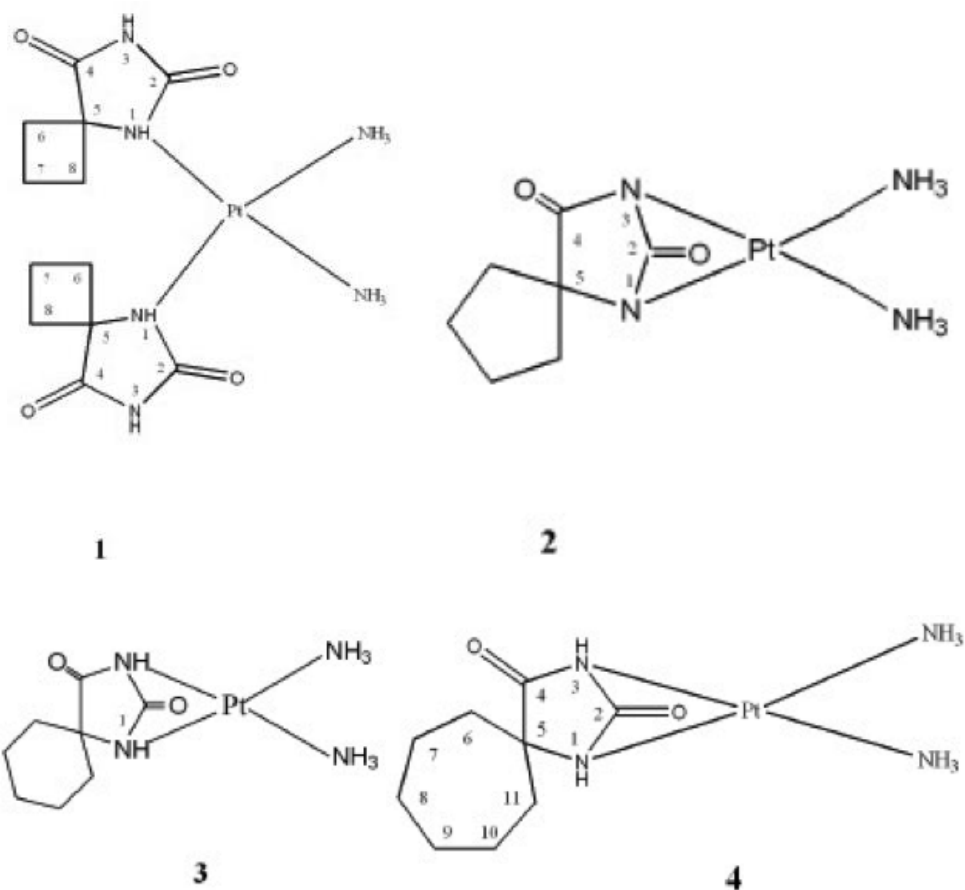


**Фигура 10.** Комплекс на 5-(хидрокси-фенил-метил)-5-фенил хидантоин с Pt(II) [67]



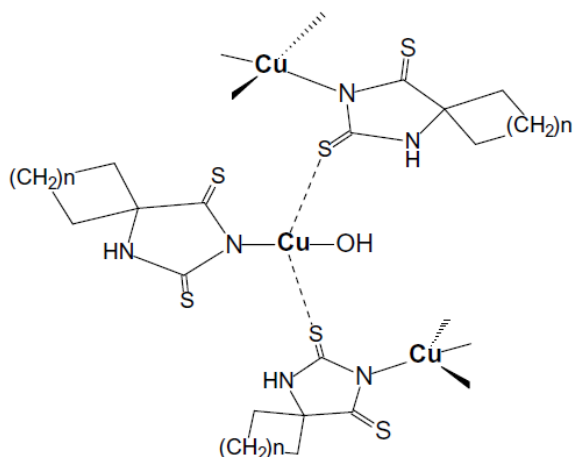
**Фигура 11.** Комплекс на 5-метил-5'-фенил хидантоин с Ni(II) [67]

*А. Бакалова и сътр.* изследват синтеза, физикохимичните свойства и цитотоксичната активност на Pt (II) комплекси с хидантоинови лиганди [51, 68], както и взаимодействието на цис-дихлородиаминоплатина(II) (цис-DDP) с 2,4-имидазолидендион-5-метил-5-фенилхидантоин [51, 68]. Цитираният комплекс се получава след смесване на водно-органични разтвори на металната сол и лиганда с предварително утаяване на хлоридни йони от цис-дихлородиаминоплатината (II). Авторите докладват, че тези съединения имат по-изявена токсичност и са по-специфични като противотуморни средства в сравнение с други платинови комплекси с хидантоинови лиганди [51].



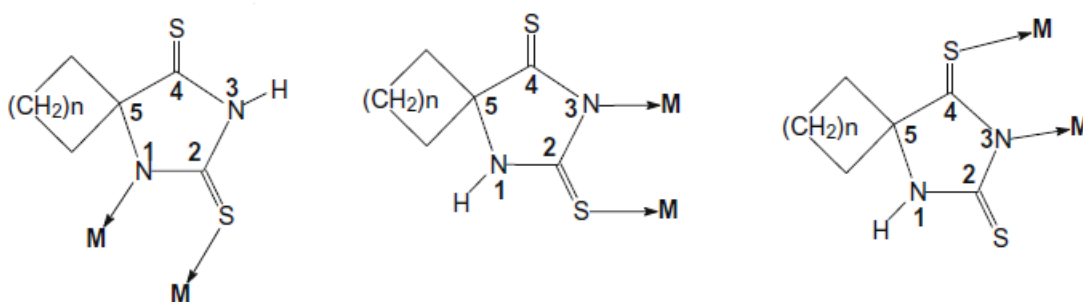
**Фигура 12.** Pt(II) комплекси с циклобутанспиро-5'-хидантоин 1, циклопентанспиро-5'-хидантоин 2, циклохексанспиро-5'-хидантоин 3 и циклохептанспиро-5'-хидантоин 4 [51]

Колективът на *А. Ахмедова* синтезира, поетапно, различни комплекси на метали с производни на хидантоините. Първо синтезират медни комплекси с циклопентанспиро-5-хидантоин и циклохексанспиро-5-хидантоин. Получаването на последните съединения е описано и тяхната структура е изследвана с помощта на рентгеноструктурен анализ [69].



**Фигура 13.** Комплекс на Cu(II) с циклоалканспиро-5-хидантоини  $n=5$  или  $6$  [69].

Няколко години след това същият колектив интензивно изследва синтеза, структурата и комплексообразуващите свойства на различни дитиохидантоини (имидазолидин-2,4-дитиони), както и на техните комплекси с мед, никел и платина. Основната трудност при описването на структурата на тези комплекси, произтича от факта, че всички четири възможни места за координация, т.е. азотните и серните атоми, са спрегнати в хетероцикличен пръстен. Като изходни лиганди използват циклохептанспиро-5-(2,4-дитиохидантоин) и циклооктанспиро-5-(2,4-дитиохидантоин), които комплексообразуват с мед и никел. Описани са няколко възможни структури след спектрални изследвания [70].



**Фигура 14.** Комплекси на М (Cu(II) и Ni(II)) с циклоалканспиро-5-(2,4-дитиохидантоини),  $n=7$  или  $8$  [70]

Големият интерес към изучаване на комплексообразуващите свойства на хидантоините е довел и до разработване на производни-Шифови бази на хидантоинови производни, които проявяват сензорни свойства спрямо метални йони, като изолираните при свързването органометални комплексни форми са с установена антитуморна активност [71].

От направената литературна справка може да се заключи, че заместените хидантоини проявяват изявен афенитет към свързване с метални йони като се забелязва синергичната им роля при изследване на биологична активност на получените органометални форми. Хидантоиновите производни дават заявка като „приятелски молекули“ при откриване на метали в среди с различен матричен състав. За изследване на комплексообразуващи свойства на метални йони с хидантоинови производни с цел изучаване на сензорна активност във водни проби ние избрахме 3-амино-5,5-диметилхидантоина и 3-амино-5,5-дифенилхидантоина.

## 2 Оценка на комплексообразователните свойства на азо съединения с метални йони

Разработването и изследването на молекулни сензори е област на анализ, която получава значително внимание, поради директната способност да се откриват йони на тежки метали в ключови области като биохимия и околна среда [72]. Ето защо, разработването на ефективни молекулни сензори за откриване на метални йони е развиваща се област в химията, поради тяхната простота, ниска цена, чувствителни йонно-индуцирани спектроскопски и електрохимични промени, лесно наблюдение на работните условия и анализ в реално време [73-75]. Важно внимание на много химици привлича напредъка в анализа на азобагрила, което е довело до директното им използване като хромофорни и металохромни реактиви [76, 77], високоефективни материали [78, 79], фотосенсибилизатори [80, 81], оцветители [82-84], като сензори за околната среда за откриване на субстрати [85-87] и аналитични реактиви, заемащи важно място в производството на бои, тъй като покриват широка гама от цветове (практически всеки нюанс от жълто до черно) [88, 89]. По принцип азо съединенията се характеризират с наличието на една или повече азо ( $-N=N-$ ) групи, които образуват мостове между два ароматни остатъка [90]. Азо многофункционалните съединения могат да съдържат различни заместители в ароматни пръстени или групи, участващи в комплексообразователни процеси като азометин ( $-CH=N-$ ), които могат да засилят или възпрепятстват тяхното прилагане [91-93]. Освен това полярните групи като  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-COOH$  и близо до една от азохромофорните групи водят до тавтомерно равновесие (азо-имин-хидразон-имин или азо-имин-азо-енамин), дължащо се на реакция на пренос на протони с образуване на вътремолекулна водородна връзка [94]. Металните комплекси с азо съединения се класифицират в две основни групи в зависимост от това дали азо групата участва в координацията на металния йон: тези, в които азо групата участва в координация с металния йон, за да образува хелатен пръстен, и други в които азо групата не участва в координация с металния йон [79]. Комбинацията от присъствието на азо и азометинови групи в структурата на съединението води до получаване на важен клас органични съединения, които комбинират свойствата да променят цвета си в определена среда в зависимост предимно от азо групата и да координират с метални йони чрез азо или азометинова част от молекула [95]. По този начин азо-азометиновите производни са се превърнали в потенциални сензори за улавяне на метални йони, тъй като те лесно образуват стабилни комплекси с повечето йони на преходните метали. В сравнение със самите багрила, метал-съдържащите багрила са по-устойчиви на светлина и имат добра термична стабилност и физико-химични характеристики, което улеснява използването на азо и азо-азометинови съединения, например при оптично съхранение на данни и като сензори за метални йони за проби от

околната среда [96, 97]. Колориметричният сензор трябва да има активно място (място на свързване), което действа като център на взаимодействие между сензор и аниони. Двойните връзки (C=C) [85], хидразон (-NH) [86], -ОН групи [87] (-N=N-) са няколко функционални групи, които действат като активни места. Освен това, хромофорната група действа като сигнален преобразувател (сигнал субединица) за увеличаване на интензитета на промяната на цвета в резултат на взаимодействието между активния център и аниона [89]. В допълнение, чувствителността и времето за реакция на сензора при откриване на целеви йони се влияят от хромофорни групи или донорни на електрони или изтеглящи електронна плътност заместители [90].

Образуването на азометиновата група в азо съединения като координационен център е в резултат на кондензация на амин с алдехид или кетон (Шифова база) [95]. Така образуваните азо-азометинови съединения-Шифови бази са изиграли важна роля в развитието на координационната химия, тъй като те лесно образуват сравнително стабилни комплекси с повечето йони на преходни метали [98-103]. Шифовите бази се считат за добри хелатиращи агенти, поради наличието на донорни атоми, показващи интересни начини на координация с преходни метали [104], а азометиновата връзка е обикновено отговорна и за биологичните активности на съединението [105]. Металните комплекси са широко изследвани, поради потенциалните им приложения в няколко области, включително в промишлеността като основни синтетични субстрати, отлични аналитични инструменти и ефективни каталитични, фотохромни, термохромни, стереохимични и антикорозионни материали [106-111], в медицината като противогъбични, антибактериални, противоракови и хербицидни съединения [107, 112-117]. Получените органометални комплекси се съобщават да бъдат като катиони и аниони, където катионните форми се получават чрез свързване чрез директна координация на металния йон с азометинова група, а анионната форма се образува чрез водородна връзка с киселинни странични групи. Последните две десетилетия се забелязва усилен интерес към тази група органометални съединения както при изучаването на координацията с различни метали (напр. V, Cr, Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pt, Pd и Hg), така и при анти патогенна и сензорна оценка на тези съединения [118-121]. Някои комплекси от двувалентни метали (кобалт, никел, мед и паладий) са изследвани за способността им да действат като мезогени, промишлени и биохимични катализатори и за тяхното оптично и магнитно поведение [122-126]. В таблица 1 са посочени известни в литературата азо-азометинови съединения (Шифови бази ASBL), използвани като лиганди за метални йони и някои техни физикохимични характеристики.

**Таблица 1.** Физикохимични характеристики на синтезирани азо-азометинови производни (ASBL) и техни комплекси с метални йони

No	Синтезирани азо-азометинови лиганди и комплексни съединения	Геометрия на кристална решетка	Добив %	Точка на топене (°C)	Аналитични методи за охарактеризиране	Литература
1	ASBL <sub>1</sub> = C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> OSCl	Тетраедрична	—	152	UV-Vis, IR, TGA, XRD	[127]
	Co <sub>2</sub> (ASBL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> (ASBL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> (ASBL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		—	290 >300 230	UV-Vis, IR, AAS, TGA UV-Vis, IR, AAS, TGA, ESR	
	Zn <sub>2</sub> (ASBL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	250	UV-Vis, IR, AAS, TGA	
	Cd <sub>2</sub> (ASBL <sub>1</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Тетраедрична	—	280	UV-Vis, IR, AAS, TGA, XRD	
2	ASBL <sub>2a</sub> = C <sub>24</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	—	50	—	IR, UV-Vis, MS, NMR, TGA	[128]
	[Cu(ASBL <sub>2a</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	65	—	IR, UV-Vis, MS, AAS, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>2a</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	63	—		
	[Co(ASBL <sub>2a</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	—	63	—		
	ASBL <sub>2b</sub> = C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>10</sub> S <sub>2</sub>	—	54	—	IR, UV-Vis, MS, NMR, TGA	
	[Cu(ASBL <sub>2b</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	62	—	IR, UV-Vis, MS, AAS, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>2b</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	68	—		
	[Co(ASBL <sub>2b</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	55	—		
3	ASBL <sub>3a</sub> = C <sub>24</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>	—	58	—	IR, UV-Vis, MS, NMR, TGA	[129]
	[Cu(ASBL <sub>3a</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	69	—	IR, UV-Vis, MS, AAS, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>3a</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	71	—		
	[Co(ASBL <sub>3a</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	64	—		
	ASBL <sub>3b</sub> = C <sub>24</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>2</sub>	—	78	—	IR, UV-Vis, MS, NMR, TGA	
	[Cu(ASBL <sub>3b</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	75	—	IR, UV-Vis, MS, AAS, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>3b</sub> )H <sub>2</sub> O].3H <sub>2</sub> O	—	77	—		
	[Co(ASBL <sub>3b</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	—	64	—		
4	ASBL <sub>4a</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	—	84	160	IR, UV-Vis, HNMR, MS	[130]
	[Co(ASBL <sub>4a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична	84	260	IR, UV-Vis.	
	[Cu(ASBL <sub>4a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	78	245		
	ASBL <sub>4b</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	—	81	178	IR, UV-Vis, HNMR, MS	
	[Co(ASBL <sub>4b</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична	79	225	IR, UV-Vis	
	[Cu(ASBL <sub>4b</sub> ) <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	73	282		
	ASBL <sub>4c</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	78	215	IR, UV-Vis, HNMR, MS	
	[Co(ASBL <sub>4c</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична	71	235	IR, UV-Vis,	
	[Cu(ASBL <sub>4c</sub> ) <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	75	271		
5	ASBL <sub>5a</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	—	56	—	HNMR, IR, UV-Vis, TGA	[131]
	Na <sub>2</sub> [Cu(ASBL <sub>5a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Октохедрална	45	—	IR, UV-Vis, TGA	
	Na <sub>2</sub> [Ni(ASBL <sub>5a</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	50	—		
	Na <sub>2</sub> [Zn(ASBL <sub>5a</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	45	—		
	ASBL <sub>5b</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	—	45	—	HNMR, IR, UV-Vis, TGA	
	Na <sub>2</sub> [Cu(ASBL <sub>5b</sub> ) <sub>2</sub> ]	Октохедрална	36	—	IR, UV-Vis, TGA	
	Na <sub>2</sub> [Ni(ASBL <sub>5b</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	48	—		
	Na <sub>2</sub> [Zn(ASBL <sub>5b</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	42	—		
	ASBL <sub>5c</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> S	—	62	—	HNMR, IR, UV-Vis, TGA	
	Na <sub>2</sub> [Cu(ASBL <sub>5c</sub> ) <sub>2</sub> ]	Октохедрална	46	—	IR, UV-Vis, TGA	
	Na <sub>2</sub> [Ni(ASBL <sub>5c</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	52	—		
	Na <sub>2</sub> [Zn(ASBL <sub>5c</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	52	—		
6	ASBL <sub>6a</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> ON <sub>5</sub> S	—	78	229	IR, UV-Vis, MS, HNMR	[132]
	[Cu(ASBL <sub>6a</sub> )H <sub>2</sub> O]	—	81	>300	IR, UV-Vis, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>6a</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O	—	80	—		
	[Mn(ASBL <sub>6a</sub> )H <sub>2</sub> O].H <sub>2</sub> O	—	79	—		
	ASBL <sub>6b</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> ON <sub>5</sub> SCl	—	79	270	IR, UV-Vis, MS, HNMR	
	[Cu(ASBL <sub>6b</sub> )H <sub>2</sub> O]	—	81	>300	IR, UV-Vis, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>6b</sub> )H <sub>2</sub> O].H <sub>2</sub> O	—	81	—		
	[Mn(ASBL <sub>6b</sub> )H <sub>2</sub> O].H <sub>2</sub> O	—	80	—		
	ASBL <sub>6c</sub> = C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> ON <sub>5</sub> S	—	78	278	IR, UV-Vis, MS, HNMR	
	[Cu(ASBL <sub>6c</sub> )H <sub>2</sub> O]	—	83	—	IR, UV-Vis, TGA	
	[M(ASBL <sub>6c</sub> )H <sub>2</sub> O].2H <sub>2</sub> O (M = Mn, Ni)	—	82	—		
7	ASBL <sub>7a</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	—	94	186	IR, UV-Vis, MS, HNMR	[133]
	[Cu(ASBL <sub>7a</sub> )H <sub>2</sub> O](OAc) <sub>2</sub>	Тетраедрична	92	>300	IR, UV-Vis, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>7a</sub> )H <sub>2</sub> O]SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	91	—		

No	Синтезирани азо-азометинови лиганди и комплексни съединения	Геометрия на кристална решетка	Добив %	Точка на топене (°C)	Аналитични методи за охарактеризиране	Литература
8	ASBL <sub>8a</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O	—	84	160	IR, UV-Vis, NMR, MS	[79]
	[Co(ASBL <sub>8a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична	84	260	IR, UV-Vis, TGA	
	[Cu(ASBL <sub>8a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	78	245		
	[Ni(ASBL <sub>8a</sub> ) <sub>2</sub> ]		81	>250	IR, NMR, MS, UV-Vis	
	ASBL <sub>8b</sub> = C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	78	149	IR, UV-Vis, NMR, MS	
	[Co(ASBL <sub>8b</sub> ) <sub>10</sub> ]	Тетраедрична	79	225	IR, UV-Vis, TGA	
	[Cu(ASBL <sub>8b</sub> ) <sub>10</sub> ]	Квадратно планарна	77	249		
	[Ni(ASBL <sub>8b</sub> ) <sub>10</sub> ]	тетраедрична	80	250	IR, NMR, MS, UV-Vis	
9	ASBL <sub>9</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> Cl	—	92	286	IR, UV-Vis, MS, HNMR	[134]
	[VO(ASBL <sub>9</sub> )H <sub>2</sub> O]	Квадратно пирамидална	86	>360	IR, UV-Vis, MS	
	[Co(ASBL <sub>9</sub> )H <sub>2</sub> O]	Тетраедрична	79			
	[Ni(ASBL <sub>9</sub> )H <sub>2</sub> O]	Тетраедрична	90			
	[Cu(ASBL <sub>9</sub> )H <sub>2</sub> O]	Квадратно планарна	87		IR, UV-Vis, MS, ESR, XRD	
	[Zn(ASBL <sub>9</sub> )H <sub>2</sub> O]	Тетраедрична	76		IR, UV-Vis, MS, HNMR	
10	ASBL <sub>10</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	—	62	>390	IR, NMR, MS, UV-Vis, TGA	[135]
	[Zn(ASBL <sub>10</sub> )Cl]	—	75		IR, NMR, MS, UV-Vis, TGA	
	[Cd(ASBL <sub>10</sub> )Cl]	—	58			
	[Hg(ASBL <sub>10</sub> )Cl]	—	79			
11	ASBL <sub>11a</sub> = C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	—	62	>390	IR, HNMR, MS, UV-Vis, TGA	[136]
	[VO(ASBL <sub>11a</sub> )SO <sub>4</sub> ]	Квадратно пирамидална	66		IR, MS, UV-Vis, TGA	
	ASBL <sub>11b</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	—	64.08	>390	IR, HNMR, MS, UV-Vis, TGA	
	[VO(ASBL <sub>11b</sub> )SO <sub>4</sub> ]	Квадратно пирамидална	66		IR, MS, UV-Vis, TGA	
12	ASBL <sub>12a</sub> = C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	80	168–170	FTIR, UV-Vis, NMR, TGAFTIR, UV-Vis, TGA	[137]
	[Cu <sub>2</sub> (ASBL <sub>12a</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	—	73	—		
	[Co <sub>2</sub> (ASBL <sub>12a</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> ] ASBL <sub>12b</sub> = C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl·5H <sub>2</sub> O [Cu <sub>2</sub> (ASBL <sub>12b</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична — —	49 71 65	— 187–190 —	FTIR, UV-Vis, NMR, TGA,	
13	[Co <sub>2</sub> (ASBL <sub>12b</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> ] ASBL <sub>12c</sub> = C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl [Cu <sub>2</sub> (ASBL <sub>12c</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [Co <sub>2</sub> (ASBL <sub>12c</sub> ) <sub>2</sub> (CHCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] ASBL <sub>13</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub>	Тетраедрична — — Тетраедрична	65 46 42 34 85	— 121–125 — 21 7	FTIR, UV-Vis, NMR, TGAFTIR, UV-Vis, TGA NMR, MS, UV-Vis, IR	[138]
	[Cu(ASBL <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	—	>300	IR, UV-Vis, TGA, XRD	
	[Ni(ASBL <sub>13</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O [Co(ASBL <sub>13</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	Тетраедрична октоедрична	— —		IR, UV-Vis, TGA IR, UV-Vis, TGA XRD, SEM, EDX	
	[Cr(ASBL <sub>13</sub> )(H <sub>2</sub> O)(Cl)].2H <sub>2</sub> O	—	—	213–25	IR, UV-Vis, TGA HNMR, ИЧ, ESI-MS	[139]
	ASBL <sub>14</sub> A-B(a-d)	—	75– 92			
15	ASBL <sub>15a-c</sub> = C <sub>34</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>33</sub> H <sub>25</sub> N <sub>9</sub> O <sub>4</sub> , C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	—	70– 89	>300, 278	HNMR, MS, UV-Vis, ИЧ	[140]
16	ASBL <sub>16</sub> = C <sub>30</sub> H <sub>25</sub> N <sub>5</sub>	—	68	130–34	UV-Vis, IR	[141]
17	[Cu(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Co(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Ni(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Zn(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Cd(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] [Hg(ASBL <sub>16</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ASBL <sub>17</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>8</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>	Октоедрична —	—	98d 118– 20 110 100d 105d 95 d 18 6	UV-Vis, IR NMR, MS, UV-Vis, IR, SEM	[142]
	[Cu(ASBL <sub>17</sub> )Cl].2H <sub>2</sub> O	Квадратно	—	>300	IR, UV-Vis, TGA, EPR,	

		планарна			XRD	
	[M(ASBL <sub>17</sub> )Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O M = Ni, Mn	Октоедрична	—		IR, UV-Vis, TGA TEM	
	[Co(ASBL <sub>17</sub> )Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		—		IR, UV-Vis, TGA XRD, SEM, EDX	
	[M(ASBL <sub>17</sub> )Cl(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O M = Cd, Zn		—		IR, UV-Vis, TGA	
	[Pt(ASBL <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> ].3H <sub>2</sub> O [Fe(ASBL <sub>17</sub> )Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O O [Cr(ASBL <sub>17</sub> ) Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)].3H <sub>2</sub> O		— — —		IR, UV-Vis, TGA SEM, TEMIR, UV-Vis, TGA IR, UV-Vis, TGA SEM, TEM, EPR	

No	Синтезирани азо-азометинови лиганди и комплексни съединения	Геометрия на кристална решетка	Добив %	Точка на топене (°C)	Аналитични методи за охарактеризиране	Литература
18	ASBL <sub>18</sub> = C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> 0.1/2 H <sub>2</sub> O	—	77	209–10	HNMR, UV-Vis, IR, XRD	[143]
	[Mn(ASBL <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].4H <sub>2</sub> O	Октоедрична	64	>250	UV-Vis, IR, XRD	
	[Ni(ASBL <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		70	266–67		
	[Cu(ASBL <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		51	250–51		
	[Co(ASBL <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].8H <sub>2</sub> O		59	254		
	[Zn(ASBL <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O		55	286–87		
19	ASBL <sub>19</sub> = C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	—	68	244	NMR, IR, UV-Vis, API-ES-MS, TGA	[144]
	[Cu(ASBL <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	52	244	IR, UV-Vis, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O	Октоедрична	40	252		
	[Co(ASBL <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		45	248		
	[Mn(ASBL <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		60	280		
	[Zn(ASBL <sub>19</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O		40	285		
20	[Pd(ASBL <sub>19</sub> )OAc].H <sub>2</sub> O ASBL <sub>20</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	Квадратно планарна	76 —	263 132–34	HNMR, UV-Vis, MS, FTIR	[145]
	[Cu(ASBL <sub>20</sub> )OAc] <sub>2</sub>	Квадратно планарна	—	>250	FTIR, UV-Vis, TGA, EPR	
21	ASBL <sub>21</sub> = C <sub>31</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	—	—	—	FTIR, UV-Vis, HNMR, TGA	[146]
22	ASBL <sub>22</sub> = C <sub>29</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	—	62.2	>390	HNMR, MS, UV-Vis, FTIR, TGA	[147]
	[Co(ASBL <sub>22</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]	Октоедрична	66		UV-Vis, FTIR, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>22</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]		68			
	[Cu(ASBL <sub>22</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]		71			
	[Pd(ASBL <sub>22</sub> )Cl]	Квадратно планарна	55			
	[Pt(ASBL <sub>22</sub> )Cl <sub>3</sub> ]		59			
23	ASBL <sub>23</sub> = C <sub>29</sub> H <sub>22</sub> N <sub>5</sub> Br	—	80.11	158–59	IR, UV-Vis, MS	[148]
	[Co(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Октоедрична	77.56	140–41	IR, UV-Vis.	
	[Ni(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		75.35	143–45		
	[Cu(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		80.44	164–66		
	[Zn(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		78.95	188–90		
	[Cd(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		82.55	150–52		
	[Hg(ASBL <sub>23</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]		83.85	160–62		
24	ASBL <sub>24</sub> = C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O	—	78	185	HNMR, MS, FTIR, UV-Vis.	[149]
	[Co(ASBL <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	64	221	UV-Vis, FTIR	
	[Ni(ASBL <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	69	203	HNMR, UV-Vis, FTIR	
	[Cu(ASBL <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	82	172	UV-Vis, FTIR	
	[Zn(ASBL <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	73	153		
	[Pd(ASBL <sub>24</sub> )Cl].H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	79	300	MS, UV-Vis, FTIR	
	[Pt(ASBL <sub>24</sub> ) <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	Октоедрична	87	198	UV-Vis, FTIR	[150]
25	ASBL <sub>25</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	—	70	195–10	NMR, FTIR, UV-Vis, MS	
	[Co(ASBL <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	67	231–44	FTIR, UV-Vis, MS	
	[Cu(ASBL <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ]		65	228–31		
	[Ni(ASBL <sub>25</sub> ) <sub>2</sub> ]		72	225–39		
26	ASBL <sub>26a</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	62	182	IR	[151]
	[Zn(ASBL <sub>26a</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Октоедрична	193		IR	

	[Pb(ASBL <sub>26a</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]			170	Магнитен момент	
	[Cd(ASBL <sub>26a</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]			295		
	ASBL <sub>26b</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	—	73	106	IR	
	[M(ASBL <sub>26b</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (M = Zn, Pb, Cd)	Тетраедрична		>180	IR, Магнитен момент	
	ASBL <sub>26c</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	89	>180	IR	
	[M(ASBL <sub>26c</sub> )Cl <sub>2</sub> ] (M = Zn, Pb, Cd)	Тетраедрична		>180	IR, Магнитен момент	
	ASBL <sub>26d</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	—	65	>180	IR	
	[M(ASBL <sub>26d</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] (M = Zn, Pb, Cd)	—		>180	IR, Магнитен момент	
27	ASBL <sub>27</sub> = C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	—	59	232–33	NMR, FTIR, UV–Vis.	[152]
	[Co(ASBL <sub>27</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	78	>300	IR, UV–Vis.	
	[Cu(ASBL <sub>27</sub> )]	квадратно	74			
	[Ni(ASBL <sub>27</sub> )]	планарна				

No	Синтезирани азо-азометинови лиганди и комплексни съединения	Геометрия на кристална решетка	Добив %	Точка на топен е (°C)	Аналитични методи за охарактеризиране	Литература
28	ASBL <sub>28a</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> N <sub>4</sub> OSBr	—	74	235–37	HNMR, FTIR, UV–Vis.	[153]
	[Co(ASBL <sub>28a</sub> ) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	43	258–60	HNMR, FTIR, UV–Vis.	
	[Cu(ASBL <sub>28a</sub> ) <sub>2</sub> ]		49	262–65		
	[Ni(ASBL <sub>28a</sub> ) <sub>2</sub> ]		51	253–58		
	ASBL <sub>28b</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> OSBrCl	—	78	242–45	HNMR, FTIR, UV–Vis, XRD, SEM	
	[Co(ASBL <sub>28b</sub> ) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	53	238–40	HNMR, FTIR, UV–Vis, XRD, SEM	
	[Cu(ASBL <sub>28b</sub> ) <sub>2</sub> ]		73	246–50	HNMR, FTIR, UV–Vis.	
	[Ni(ASBL <sub>28b</sub> ) <sub>2</sub> ]		67	253–55		
29	ASBL <sub>29</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	—	68.96	>390	NMR, MS, ФТИЧ, UV–Vis, TGA	[154]
	[Co(ASBL <sub>29</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]	Октоедрична	66		UV–Vis, FTIR, MS, TGA	
	[Ni(ASBL <sub>29</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]		68			
	[Pd(ASBL <sub>29</sub> )Cl]	Квадратно планарна	55			
	[Pt(ASBL <sub>29</sub> )Cl <sub>3</sub> ]	Октоедрична	59			
30	ASBL <sub>30</sub> = C <sub>25</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub> O	—	82.5	190–92	HNMR, UV–Vis, FTIR	[155]
	[Co(ASBL <sub>30</sub> )(Ph <sub>2</sub> TC)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	51	—	UV–Vis, FTIR	
	[Ni(ASBL <sub>30</sub> )(Ph <sub>2</sub> TC)]	Квадратно планарна	49	—		
	[Zn(ASBL <sub>30</sub> )(Ph <sub>2</sub> TC)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	40	—		
	K <sub>2</sub> [Cd(ASBL <sub>30</sub> )(Ph <sub>2</sub> TC)Cl <sub>2</sub> ]		41	—	HNMR, UV–Vis, FTIR	
31	ASBL <sub>31</sub> = C <sub>26</sub> H <sub>29</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> SCl	—	62	269	FTIR, HNMR, MS, UV–Vis.	[156]
	[Cu(ASBL <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	61	>300	UV–Vis, FTIR	
	[Ni(ASBL <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	65			
	[Co(ASBL <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	60	296		
	[Ni(ASBL <sub>31</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Cl]	—	66	>300		
32	ASBL <sub>32</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	—	70	110–11	HNMR, UV–Vis, FTIR	[157]
	[Co(ASBL <sub>32</sub> )(H <sub>2</sub> O)Cl]	Тетраедрична	77	158–60	UV–Vis, FTIR	
	[Ni(ASBL <sub>32</sub> )(H <sub>2</sub> O)Cl]	Квадратно Планарна	82	190–92		
	[Cu(ASBL <sub>32</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	69	112–14		
33	ASBL <sub>33</sub> = C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	—	79	124–26	MS, HNMR, FTIR, UV–Vis.	[158]
	[Mn(ASBL <sub>33</sub> )(IMD) <sub>2</sub> Cl]	Тетраедрична	70	134–36	UV–Vis, FTIR	
	[Co(ASBL <sub>33</sub> )(IMD) <sub>2</sub> Cl]		68	139–41		
	[Ni(ASBL <sub>33</sub> )(IMD) <sub>2</sub> Cl]		73	146–48		
	[Cu(ASBL <sub>33</sub> )(IMD) <sub>2</sub> Cl]	Квадратно планарна	80	153–55		
	[Hg(ASBL <sub>33</sub> )(IMD) <sub>2</sub> Cl]	Тетраедрична	71	166–69		
	[Mn(ASBL <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> (IMD) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	75	189–91		
	[Co(ASBL <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> (IMD) <sub>2</sub> ]		81	216–19	MS, UV–Vis, FTIR	
	[Ni(ASBL <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> (IMD) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	76	221–25	UV–Vis, FTIR	
	[Cu(ASBL <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> (IMD) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	70	226–28		
	[Hg(ASBL <sub>33</sub> ) <sub>2</sub> (IMD) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	77	232–35	HNMR, UV–Vis, FTIR	
34	ASBL <sub>34a</sub> = C <sub>34</sub> H <sub>21</sub> N <sub>9</sub> O <sub>12</sub>	—	70	274–75	UV–Vis, IR, NMR, XRD	[159]

	ASBL <sub>34b</sub> = C <sub>32</sub> H <sub>33</sub> N <sub>9</sub> O <sub>12</sub>	—	63	167–68		
35	ASBL <sub>35</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O	—	68	>280	HNMR, FTIR, UV–Vis, ESI-MS	[160]
	[Cu(ASBL <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	63.24	—	UV–Vis, FTIR, ESI-MS	
	[Fe(ASBL <sub>35</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]		68.74	>300		
36	ASBL <sub>36</sub> = C <sub>28</sub> H <sub>22</sub> N <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	—	—	—	UV–Vis, FTIR, NMR	[161]
37	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>4</sub> OBrS	—	80	89–91	MS, HNMR, IR, UV–Vis.	[162]
	[Co(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	Октоедрична	86	124	UV–Vis, IR	
	[Ni(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]		76	104		
	[Cu(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]		90	116		
	[Zn(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	92	155–60		
	[Cd(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O		70	145–48		
	[Hg(ASBL <sub>37</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O		78	112		
38	ASBL <sub>38</sub> = C <sub>23</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub>	—	76	152	HNMR, UV–Vis, IR, MS	[163]
	[Ni(ASBL <sub>38</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O	Октоедрична	68	189	UV–Vis, IR	
	[Pd(ASBL <sub>38</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	Квадратно планарна	61	178	HNMR, UV–Vis, IR, MS	
	[Pt(ASBL <sub>38</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ].Cl <sub>2</sub>	Октоедрична	83	204	UV–Vis, IR	
39	ASBL <sub>39a</sub> = C <sub>21</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	74	288–90	HNMR, MS, UV–Vis, IR	[164]
	[Cu(ASBL <sub>39a</sub> )].H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	72		UV–Vis, IR, MS	
	[Ni(ASBL <sub>39a</sub> )].H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	69			
	[Zn(ASBL <sub>39a</sub> )].H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	74			
	ASBL <sub>39b</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	73	218	HNMR, MS, UV–Vis, IR	
	[Cu(ASBL <sub>39b</sub> )].H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	75		UV–Vis, IR, MS	
	[Ni(ASBL <sub>39b</sub> )].H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	78			
	[Zn(ASBL <sub>39b</sub> )].H <sub>2</sub> O	Тетраедрична	73			

No	Синтезирани азо-азометинови лиганди и комплексни съединения	Геометрия на кристална решетка	Добив %	Точка на топене (°C)	Аналитични методи за охарактеризиране	Литература
40	ASBL <sub>40</sub> = C <sub>40</sub> H <sub>40</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>	—	71	187	HNMR, MS, FTIR, UV–Vis.	[165]
	[Co(ASBL <sub>40</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O	октоедрична	69	240	IR, UV–Vis.	
	[Ni(ASBL <sub>40</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O		62	221		
	[Cu(ASBL <sub>40</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O		73	235		
	[Cd(ASBL <sub>40</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O		68	264		
	[Zn(ASBL <sub>40</sub> ) <sub>2</sub> ]		65	239		
41	ASBL <sub>41a</sub> = C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>5</sub> O	—	84	110	NMR, MS, IR	[166]
	ASBL <sub>41b</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O	—	79	82		
	ASBL <sub>41c</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>21</sub> N <sub>5</sub> O	—	82	95		
	ASBL <sub>41d</sub> = C <sub>17</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O	—	90	—		
42	ASBL <sub>42a</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S	—	42	120	FTIR, NMR	[167]
	ASBL <sub>42b</sub> = C <sub>22</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S	—	55	100		
	ASBL <sub>42c</sub> = C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> S	—	50	98–100		
	ASBL <sub>42d</sub> = C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> S	—	75	188		
43	ASBL <sub>42e</sub> = C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> O <sub>5</sub> N <sub>4</sub> S	—	46	126	NMR, FTIR, UV–Vis.	[168]
	ASBL <sub>43a</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>		—	—		
	[M(ASBL <sub>43a</sub> ) <sub>2</sub> ] M = Ni, Cu, Zn	Квадратно планарна	—	—	FTIR, UV–Vis, TGA	
	ASBL <sub>43b</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	NMR, FTIR, UV–Vis.	
	[M(ASBL <sub>43b</sub> ) <sub>2</sub> ] M = Ni, Cu, Zn	Квадратно планарна	—	—	FTIR, UV–Vis, TGA	
	ASBL <sub>43c</sub> = C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> Cl	—	—	—	NMR, FTIR, UV–Vis.	
	[M(ASBL <sub>43c</sub> ) <sub>2</sub> ] M = Ni, Cu, Zn	Квадратно планарна	—	—	FTIR, UV–Vis, TGA	
44	ASBL <sub>44</sub> = C <sub>30</sub> H <sub>28</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	—	84	145–46	NMR, UV–Vis, FTIR, XRD	[169]
	[Cu(ASBL <sub>44</sub> ) <sub>2</sub> ].3H <sub>2</sub> O	Квадратно планарна	83	194	UV–Vis, FTIR, XRD	
	[Ni(ASBL <sub>44</sub> ) <sub>2</sub> ].H <sub>2</sub> O		77	288–89		
	[Co(ASBL <sub>44</sub> ) <sub>2</sub> ].2H <sub>2</sub> O		77	205		
	[Zn(ASBL <sub>44</sub> ) <sub>2</sub> ]	Тетраедрична	84	310	NMR, UV–Vis, FTIR, XRD	
45	ASBL <sub>45a</sub> = C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	99	120–22	NMR, IR, MS	[170]
	ASBL <sub>45b</sub> = C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	98	149–51		
	ASBL <sub>45c</sub> = C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	98	229–31		

ASBL <sub>45d</sub> = m-C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	98	124–26	
ASBL <sub>45e</sub> = o-C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	—	99	121–23	
ASBL <sub>45f</sub> = p-C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	99	189–91	
ASBL <sub>45g</sub> = m-C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	98	136–38	
ASBL <sub>45h</sub> = o-C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	—	99	180–82	
ASBL <sub>45i</sub> = C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>7</sub>	—	98	238–40	
ASBL <sub>45j</sub> = C <sub>42</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S	—	98	252–54	

### 3. Определяне на киселинно-основни константи на азо-аометинови производни

Изследването на киселинно-основните равновесия е важна част от изучаването на физикохимичните и метално-свързващите свойства на органичните лиганди, които често са полифункционални съединения. От значение са при изучаване на реакционни механизми, при оптимизиране на условията за аналитично химично определяне и планиране на експерименти, включващи използване на екстракция и йонен обмен [171-173]. Количествената оценка на киселинно-основните свойства на съединението е равновесната константа, рК (рК<sub>а</sub>, константа на киселинност/рК<sub>б</sub> константа на основност) [174], която е количествена характеристика на възможността за протонообмен в разтвор, определяща основните фармакологични и фармакодинамични параметри на молекулите при абсорбция, метаболизъм и др. [175-177]. Киселинно основната константа рК<sub>а</sub> е от значение при определяне на посоката и степента на протолитните процеси. В литературата са известни много методи за определяне на киселинно основни константи на азо съединения като най-приложими са потенциометричното титруване и методите за изчисляване на константите чрез обработка на спектрометрични данни. През 1907 г. Хендерсън описва връзката между водородния йон [H<sup>+</sup>] и състава на буфера, съответно константата на равновесие. През 1916 г. *Hasselbalch* е предложил уравнение, което остава най-често използваното уравнение за изчисляване на рК<sub>а</sub> стойности: уравнението *Henderson-Hasselbalch*. Той свързва рН и рК<sub>а</sub> с равновесните концентрации на дисоциирана [A<sup>-</sup>] и недисоциирана киселина [НА] съответно:

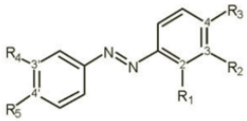
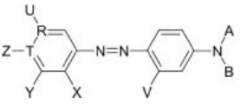
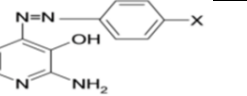
$$pH = pK_a + \log \left( \frac{[A^-]}{[HA]} \right) \text{ (ур. 1)}$$

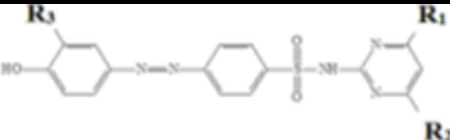
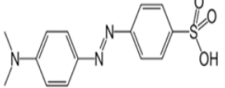
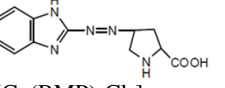
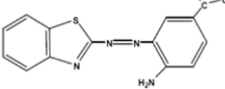
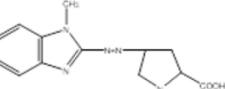
В много експериментални методи за определяне на стойностите на рК<sub>а</sub> се измерва определен параметър като функция на рН. Това води до характерна сигмоидна крива, от която рК<sub>а</sub> може да бъде определена чрез намиране на инфлексната точка. Най-общо казано рН е равно на рК<sub>а</sub> когато равновесните концентрации на двете форми на веществото (протонирана и депротонирана) са равни. Стойността на протолитната константа рК<sub>а</sub> не е постоянна величина. Тя зависи от температурата (Т), йонната сила (I) и диелектричната

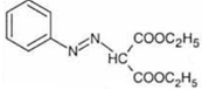
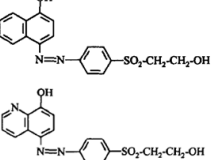
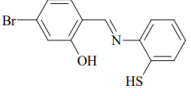
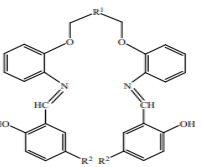
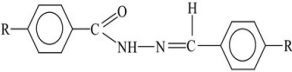
константа на разтворителя. В Таблица 2 са посочени константите на киселинност на някои азо-азометинови съединения, структурно подобни на тези, използвани в дисертационния труд. Както може да се забележи от литературните данни, повечето съединения са полипротонни протолити, дисоцииращи степенно като константите на киселинност ( $pK_a$ ) по първа степен са с по ниски стойности, определящи ги като силни протолити. Съединенията с електроно-донорни групи имат по-високи стойности на  $pK$ , отколкото съединенията с групи, които изтеглят електронната плътност.

Азо Шифовите бази са многоатомни полидентантни лиганди и комплексообразуват с голям брой метални йони (Таблица 2). Повечето комплексни форми са смесени като освен с лиганда, металите координират и с йони или молекули от средата, в която се образуват. Прави впечатление, че независимо от вида на азо съединението и заместителите в тях, комплексите на един вид координал метален йон са приблизително еднакво стабилни ( $lg\beta$ ). Литературната справка показва още, че за определяне на състава и стабилността на образуваните комплексни съединения повечето автори използват метода на Джоб при обработка на спектрометрични данни [178-182].

**Таблица. 2** Аналитични методи за охарактеризиране и стойности на рК и lgβ някои азо-азометинови лиганди и техни комплекси с метални йони

Съединение	Метод на охарактеризиране	рК (спектрофотометрично, волтаперометрично)	lgβ	Забележка	Литература
2-methyl-4-(5-amino-2-hydroxy-phenylazo)-quinoline	ДС-полярография, циклична волтаперометрия и кулонометрия, спектрофотометрия	9,53 – 9,88	L – 8,75 ± 0,09 Co <sup>2+</sup> - 5,87 ± 0,07 Ni <sup>2+</sup> - 6,51 ± 0,07 Cu <sup>2+</sup> - 6,48 ± 0,06	Среда – буфер на Бритона-Робинсон, етанол-вода	[183]
2-methyl-4-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)- quinoline	ДС-полярография, циклична волтаперометрия и кулонометрия, спектрофотометрия	6,95 – 7,45	L – 7,50 ± 0,05 Co <sup>2+</sup> - 5,87 ± 0,07 Ni <sup>2+</sup> - 6,51 ± 0,07 Cu <sup>2+</sup> - 6,48 ± 0,06	Среда – буфер на Бритона-Робинсон, етанол-вода	
 <p><b>DHAB</b> -R<sub>1</sub>=R<sub>4</sub>=R<sub>5</sub>=H; R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=OH  <b>SDHAB</b> -R<sub>1</sub>=R<sub>4</sub>=H; R<sub>2</sub>=R<sub>3</sub>=OH; R<sub>5</sub>=SO<sub>3</sub>H  <b>TRO</b>- R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H; R<sub>1</sub>=R<sub>3</sub>=OH; R<sub>5</sub>=SO<sub>3</sub>H  <b>TROO</b>-R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=R<sub>4</sub>=H;R<sub>3</sub>=NHNC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>5</sub>=SO<sub>3</sub>H</p>	Кулонометрия Спектрофотометрия	DHAB –7,6 ± 0,2 / 7,8 ± 0,1 SDHAB –8,5 ± 0,2 / 8,3 ± 0,2 TRO – 6,5 ± 0,1 / 6,6 ± 0,1 TROO – 8,5 ± 0,1 / 8,3 ± 0,1		Среда – етанол-вода, увеличаване на рН дава отместване на пикове	[171]
 <p>1. A=B=Me; X=V=CO<sub>2</sub>H; Y=Z=H; T=R=C.                  2. A=B=(CH<sub>2</sub>)OH; X=U=CO<sub>2</sub>H; Z=V=H; T=R=C.                  3. A=B=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; X=Z=V=H; Y=U=CO<sub>2</sub>H.                  4. A=B=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; X=CO<sub>2</sub>H; Y=X=U=H; R=T=C.                  5. A=Me; B=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; X=CO<sub>2</sub>H; Y=X=U=V=H; R=T=C.                  6. A=B=Me; X=Y=Z=H; V=CO<sub>2</sub>H; T=C; R-N.                  7. A=B=(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH; X=Y=V=Z=H; T=C; R-N.                  8. A=B=Me; X=Y=U=H; V=CO<sub>2</sub>H.</p>	Uv/Vis спектроскопия	рК <sub>1</sub> рК <sub>2</sub> 1.1,26±0,07    2,75±0,05 2.1,76±0,16    3,47±0,09 3.1,87±0,02    3,35±0,02 4.2,02±0,06    4,42±0,02 5.2,22±0,08    4,44±0,01 6.3,31±0,06    4,49±0,06 7.3,70±0,10    4,80±0,10 8.3,50±0,02    5,92±0,02		Среда- фосфатен буфер; рН=2,5-6,5	[184]
 <p>X=(I) H, (II) p-NO<sub>2</sub>, (III)p-COOH, (VI) p-OCH<sub>3</sub></p>	DPP, CV, кулонометрия, спектрофотометрия.	рК <sub>1</sub> рК <sub>2</sub> I. 3,50            10,10 II.3,00            11,50 III.3,70            10,40 IV.3,30            10,80		Среда- буфер на Бритон- Робинсон, рН=2,0-11,0/ Етанол 20%	[185]

 <p> <math>R_1=R_2=CH_3</math>, <math>R_3=CHO</math> (I)  <math>R_1=CH_3</math>, <math>R_2=H</math>, <math>R_3=CHO</math>(II)  <math>R_1=R_2=H</math>, <math>R_3=CH_3</math> (III)  <math>R_1=R_2=CH_3</math>, <math>R_3=H</math> (IV) </p>	DC,DPP,CV, кулонометрия спектрофотометрия	<p> <math>pK_1</math>  <b>I.</b> 4,00  <b>II.</b> 4,00  <b>III.</b> 4,30  <b>IV.</b> 4,10 </p>	<p> <math>pK_2</math>  10,10  11,50  10,40  10,80 </p>	<p> <math>n=0,5</math>  <b>I.</b> <math>Cu^{2+}-8,2</math>; <math>Co^{2+}-7,6</math>;  <math>Ni^{2+}-7,2</math>  <b>II.</b> <math>Cu^{2+}-9,2</math>; <math>Co^{2+}-8,1</math>;  <math>Ni^{2+}-8,3</math>  <b>III.</b> <math>Cu^{2+}-8,4</math>; <math>Co^{2+}-8,1</math>;  <math>Ni^{2+}-7,6</math>  <b>IV.</b> <math>Cu^{2+}-8,0</math>; <math>Co^{2+}-8,0</math>;  <math>Ni^{2+}-7,9</math>  <math>n=0,5</math>  <b>I.</b> <math>Cu^{2+}-4,1</math>; <math>Co^{2+}-3,6</math>;  <math>Ni^{2+}-4,1</math>  <b>II.</b> <math>Cu^{2+}-5,4</math>; <math>Co^{2+}-5,0</math>;  <math>Ni^{2+}-5,0</math>  <b>III.</b> <math>Cu^{2+}-3,5</math>; <math>Co^{2+}-3,5</math>;  <math>Ni^{2+}-3,7</math>  <b>IV.</b> <math>Cu^{2+}-5,2</math>; <math>Co^{2+}-4,5</math>;  <math>Ni^{2+}-4,6</math> </p>	Среда- буфер на Бритон- Робинсон, pH=2,0-10,0/ Етанол 20%	[186]
	Спектрофотометрия	3,00-3,49			pH=2,0 – 9,0	[187]
C <sub>18</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> OS	Спектрофотометрия			<p> <math>Co^{2+}-Li</math> (1:1) – 3,6  <math>Co^{2+}-Li</math> (1:2) – 7,4  <math>Cu^{2+}-Li</math> (1:1) – 4,0  <math>Cu^{2+}-Li</math> (1:2) – 7,5 </p>	pH=10,0-10,4	[188]
 <p> <b>[Cu(BMP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b>  <b>[Ag(BMP)<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>]</b>  <b>[Au(BMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub></b> </p>	FTIR, UV-Vis, <sup>1</sup> HNMR спектроскопия			<p> <b>[Cu(BMP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> – 9,2  <b>[Ag(BMP)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub></b> – 9,2  <b>[Au(BMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub></b> – 4,4 </p>	pH=7,0-9,0	[189]
 <p> <b>[Co(L)<sub>2</sub>]</b>  <b>[Ni(L)<sub>2</sub>]</b>  <b>[Cu(L)<sub>2</sub>]</b> </p>	FTIR, UV-Vis, <sup>1</sup> HNMR спектроскопия			<p> <b>[Co(L)<sub>2</sub>]</b> – 7,8  <b>[Ni(L)<sub>2</sub>]</b> – 7,5  <b>[Cu(L)<sub>2</sub>]</b> – 7,5 </p>	<p> pH=9,0  <math>c = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}</math>  M:L = 1:2 </p>	[190]
 <p> <b>[Cu(BMP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> </p>	FTIR, UV-Vis, <sup>1</sup> HNMR спектроскопия			<p> <b>[Cu(BMP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</b> – 9,2  <b>[Ag(BMP)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub></b> – 9,3  <b>[Au(BMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub></b> – 4,8 </p>	pH=5,0-9,0	[191]

<p>[Ag(BMP)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [Au(BMP)Cl<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub></p>																							
	<p>NMR спектроскопия Волтаперометрия Кулонометрия</p>	<p>7,9</p>		<p>Среда – буфер на Робинсон pH = 2,4-11,2</p>	<p>[192]</p>																		
	<p>H-NMR спектроскопия Кулонометрия</p>	<p>8,32 / 7,54</p>		<p>Среда – етанол-вода pH = 3,0 – 9,0</p>	<p>[193]</p>																		
	<p>Многовъзлов спектрофотометричен метод</p>	<table border="0"> <tr> <td><b>pK<sub>1</sub></b></td> <td><b>pK<sub>2</sub></b></td> </tr> <tr> <td>10,3 ± 0,04</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>6,26 ± 0,01</td> <td>11,00 ± 0,01</td> </tr> <tr> <td>7,04 ± 0,02</td> <td>11,21 ± 0,02</td> </tr> <tr> <td>6,76 ± 0,01</td> <td>11,11 ± 0,02</td> </tr> </table>	<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>2</sub></b>	10,3 ± 0,04	-	6,26 ± 0,01	11,00 ± 0,01	7,04 ± 0,02	11,21 ± 0,02	6,76 ± 0,01	11,11 ± 0,02		<p>Среда – универсален буфер, pH = 3,0 – 9,0</p>	<p>[194]</p>								
<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>2</sub></b>																						
10,3 ± 0,04	-																						
6,26 ± 0,01	11,00 ± 0,01																						
7,04 ± 0,02	11,21 ± 0,02																						
6,76 ± 0,01	11,11 ± 0,02																						
 <p>1. R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Cl; 2. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Cl 3. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H; 4. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Cl 5. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Br 6. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = H; 7. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Cl 8. R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>, R<sup>2</sup> = Br</p>	<p>Спектрофотометричен метод</p>	<table border="0"> <tr> <td><b>pK<sub>1</sub></b></td> <td><b>pK<sub>2</sub></b></td> </tr> <tr> <td>5,29</td> <td>- 4,21</td> </tr> <tr> <td>3,43</td> <td>- 5,38</td> </tr> <tr> <td>6,45</td> <td>- 3,21</td> </tr> <tr> <td>4,99</td> <td>- 4,52</td> </tr> <tr> <td>4,20</td> <td>- 5,03</td> </tr> <tr> <td>5,60</td> <td>- 3,86</td> </tr> <tr> <td>4,76</td> <td>- 4,77</td> </tr> <tr> <td>4,61</td> <td>- 5,16</td> </tr> </table>	<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>2</sub></b>	5,29	- 4,21	3,43	- 5,38	6,45	- 3,21	4,99	- 4,52	4,20	- 5,03	5,60	- 3,86	4,76	- 4,77	4,61	- 5,16		<p>Среда – универсален буфер, pH = 4,00 , 7,00, 10,00</p>	<p>[195]</p>
<b>pK<sub>1</sub></b>	<b>pK<sub>2</sub></b>																						
5,29	- 4,21																						
3,43	- 5,38																						
6,45	- 3,21																						
4,99	- 4,52																						
4,20	- 5,03																						
5,60	- 3,86																						
4,76	- 4,77																						
4,61	- 5,16																						
 <p>R = -H, -CH<sub>3</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -Cl, -OH R' = -NO<sub>2</sub></p>	<p>UV-Vis</p>	<p>2,29 2,55 2,42 2,05 2,22</p>		<p>pH = 1,00 – 5,00</p>	<p>[196]</p>																		

## ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТ

### 1. Спектрометрични методи за определяне на стехиометричен състав и стабилност на комплексни съединения между органични лиганди и метални йони

Развитието на науката и техниката през ХХ век доведе до широко приложение и усъвършенстване на спектралните методи за анализ. Чрез тези методи се получават данни както за елементния състав, структурата на органичните молекули (функционални групи, типове връзки, електронно състояние, пространствен строеж, разпределение на електронната плътност), така и за физикохимичното охарактеризиране на съединенията с получаване на стойности на физикохимични константи, чрез които се могат да се направят важни заключения за механизми на действие и поведение на веществата в различни експериментални и реални среди.

Съвременните спектрални методи за изследване на киселинно-основните свойства на съединенията имат някои специални изисквания за чистота, специфични лабораторни условия като светлинна, топлина, както и химическа стабилност на съединението [197]. В резултат на това физикохимичните методи за изследване на киселинно-основни равновесия в разтвор постоянно се усъвършенстват и модернизират. До голяма степен това подобрене е свързано с използването на методи като спектрофотометрията в ултравиолетовата и видимата част от спектъра, поради достъпността на подходящо оборудване, простотата на получаване на съответния аналитичен сигнал и използването на различни математически и хемометрични алгоритми за обработка на данни [195-197]. Колориметрията е обещаващ метод за изследване на киселинно-основни равновесия. Различни автори [198,199] показват, че използването на свойството на някои разтвори на вещества да абсорбират електромагнитно лъчение е удобно и ефикасно средство за определяне на рКа стойностите на функционалните групи на органични съединения. Възможностите на този метод са подробно дискутирани в научните разработки на [200, 201]. *Shokrollahi u Zare* предлагат прост, но недостатъчно ефективен метод за определяне на рКа стойности с помощта на таблетен скенер и графичен редактор [202]. За да се охарактеризира напълно един органометален комплекс, използвайки фотометричния анализ, е необходимо да се знаят: 1) уравнението на химичната реакция на образуване на комплексно съединение; 2) състав на комплекса; 3) равновесната константа на реакцията на комплексообразуване; 4) константа на стабилност (или дисоционна константа) на комплексното съединение; 5) коефициент на

моларна абсорбируемост на комплекса и б) стойността на рН на разтвора, при която се постига най-висока степен на образуване на комплексното съединение.

В литературата са описани голям брой различни спектрометрични методи за анализ на комплексни съединения. Най-често срещаният метод за определяне на състава на комплексни съединения е методът на Остромисленски-Джоб (*Ostromyslensky-Job method*, известен като *Job's method*) [203]. Методът на Комар (*Komar-Tolmachev's method*) [204] е може би основният метод за определяне на точните стойности на коефициентите на моларната абсорбируемост и равновесните константи, често приложим в аналитичната практика.

### Методи за определяне на състав на комплексно съединение

#### Метод на Остромисленски-Джоб (метод на изомоларните серии)

Този метод е предложен от И. Остромисленски през 1910 г. [203]. По-късно П. Джоб [205, 206] прецизира заключенията на Остромисленски, докато Восберг и Купер [207, 208] доказват извода на Джоб за най-простия случай. Методът се основава на определяне на съотношението на изомоларните концентрации на реагентите, което съответства на максималния добив на образуващото се комплексно съединение  $M_{mLn}$ . Кривата на зависимостта на количеството получен комплекс от състава на разтвора се характеризира с инфлексна точка. Такава точка съответства на максималната възможна концентрация на комплекса  $M_{mLn}$ , образуван по реакцията  $mM + nL \leftrightarrow M_{mLn}$ , като нейната позиция (абсциса) е свързана със стехиометричните коефициенти  $m$  и  $n$ :

$$x_{\text{макс}} = \frac{C_L}{C_M + C_L} = \frac{n}{m+n} \text{ (ур.2)}, \text{ където } C_M \text{ и } C_L \text{ са аналитионите концентрации на реагиращите}$$

компоненти  $M$  и  $L$ . За извършване на анализа се приготвят разтвори на двата компонента с еднаква моларна концентрация и се смесват в молни съотношения (най-често от 1:9 до 9:1), като общият обем на разтвора се запазва непроменен. ( $V_M + V_L = V = \text{const}$ ). В този случай броят молове на двата компонента в общия обем на сместа винаги остава постоянен. ( $C_M + C_L = C = \text{const}$ ). Измерването на абсорбцията се извършва при постоянни стойности на йонната сила и рН на разтворите. Буферният разтвор за поддържане на постоянна стойност на рН на средата е избран така, че да няма образуване на комплекс между компонентите на изомоларната серия и буферната смес. След измерване на абсорбциите на приготвените разтвори на изомоларната серия, се построява зависимостта на абсорбцията ( $A$ ) от съотношението на концентрациите или обемите на изомоларната серия като се определя

позицията на максималната абсорбция върху изомоларната крива:  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M}\right)$ ;  $A = f\left(\frac{V_L}{V_M}\right)$  или  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M + c_L}\right)$

Максимална абсорбция има разтвор, в който съдържанието на образуваното комплексно съединение е най-високо. Следователно обемното съотношение на компонентите на изомоларната серия, което съответства на максимума на абсорбция, съответства на стехиометричното съотношение на реагентите. Ако абсорбционният максимум на изомоларната крива е неясен, тогава неговата позиция се определя чрез екстраполация: правите линии се изчертават през началните точки на двата „клона“ на кривата, като ги продължават, докато се пресекат. Екстраполационната точка на пресичане на линиите съответства на крайната точка на изомоларната крива. Ако на графиката на функцията:  $A = f\left(\frac{c_L}{c_M + c_L}\right)$  позициите на максимумите съвпадат за различни концентрации на анализирани изомоларни серии, означава, че комплексното съединение е с постоянен състав. За съжаление методът на изомоларните серии не е универсален. Приложим е само при следните условия: 1) химическата реакция между реагиращите вещества протича изцяло съгласно разглежданото уравнение и не се повлиява от странични процеси (хидролиза, дисоциация и др.); 2) в системата се образува само едно комплексно съединение; 3) йонната сила на разтворите от изомоларната серия остава постоянна. Въпреки това, дори при тези условия, методът на изомоларната серия като графичен метод за определяне на състава не е еднакво ефективен, тъй като външната форма на кривата зависи от силата на получения комплекс, концентрацията на реагиращите компоненти и стойността на стехиометричните коефициенти.

При изследване на много стабилни комплекси изомоларната крива се преобразува в две пресичащи се прави линии и положението на абсцисата на максимума на такива криви не зависи нито от константата на образуване на комплекса, нито от началните концентрации на реагиращите компоненти. Определянето на максимума на изомоларната крива е много по-трудно при образуването на не толкова стабилни комплексни съединения. Друга сериозна трудност при определяне на максимума на кривата е образуването на координационни съединения от типа  $ML_n$  ( $n \geq 4$ ) или полиядрени съединения с фракционно съотношение на стехиометричните коефициенти. Когато се образуват такива съединения, максимумите на графичния плот са силно изместени към краищата на изомоларната диаграма и стават неразличими. Следователно наличието на малки експериментални грешки може сериозно да изкриви резултатите от анализа. В такива случаи, когато

графичното определение на инфлексната точка на изомоларната графика стане напълно ненадеждно, се използва или методът на Л.П. Адамович (метод на паралелни участъци на изомоларната крива) [209], или позицията на максимума се определя чрез друг аналитичен метод. За получаване на надеждни резултати се препоръчва да се подготвят няколко изомоларни серии с различни общи концентрации и да се измери абсорбцията при различни дължини на вълната. Експериментите се провеждат при необходимите предпазни мерки и резултатите се подлагат на последващ статистически контрол. При приложение на описания метод, съставът на съединението може да се счита за установен в следните случаи:

- а) намерените стехиометрични съотношения почти точно удовлетворяват целочислени коефициенти;
- б) тези зависимости се потвърждават от свойствата на очакваното съединение;
- в) последващите определяния на равновесната константа потвърждават образуването на очаквания реакционен продукт.

Подробно теоретично разглеждане на метода на изомоларните серии и възможностите за неговото приложение за изследване на различни видове реакции е извършено от Н. П. Комар [204, 205]. Авторът показва, че когато се наблюдават сложни равновесни процеси, например при наличие на странични реакции, методът на изомоларните серии позволява да се установят само стехиометрични коефициенти в уравнението на реакцията, а не стехиометрични индекси във формулата на образуваното комплексно съединение. В допълнение, методът съдържа известна несигурност, която понякога не позволява недвусмислено решаване на проблема със състава на реакционния продукт дори с правилно установени стехиометрични коефициенти, например за реакция от типа:



Въпреки това, въпреки някои ограничения, методът на изомоларните серии е успешно използван в редица случаи за определяне на състава на комплексни съединения [210]. *Н.П. Комар* доказва, че този метод може да се използва и за определяне на състава на екстрахирания комплекс в по-сложни случаи, когато абсорбиращ светлината реагент, свързан в неводен разтворител, се екстрахира заедно с комплекса [204].

### ***Метод на моларното съотношение (метод на насищане) [211, 212]***

Методът на моларното съотношение е най-разпространената техника за изследване на стабилни комплекси. Същността на метода е да се установи зависимостта на стойността на А (или ΔА) от концентрацията на един от компонентите при постоянна концентрация на втория компонент и обратно. Построява се зависимостта: А (ΔА) от  $C_L/C_M$  при постоянна

концентрация  $C_M$ . Точката на прекъсване на кривата ( $x_{т.п}$ ) съответства на съотношението на стехиометричните коефициенти, което е равно на съотношението на концентрациите на реагиращите компоненти в точката  $x_{т.п}$  от абсцисата. Ако точката на прекъсване на кривата на насищане не се наблюдава ясно, тя се определя чрез екстрополяция на правите участъци на кривата до тяхното пресичане. При изследване на най-простите реакции, като:  $M+nL \leftrightarrow ML_n$  или  $mM+nL \leftrightarrow M_mL_n$  стехиометричните коефициенти могат също да бъдат определени аналитично. Желаните стехиометрични коефициенти  $n$  или  $m$  се определят от съотношението на моларните абсорбируемости:

$$n = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{\frac{A_{пр}}{C_M l}}{\frac{A'_{пр}}{C_L l}}; \quad m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{\frac{A'_{пр}}{C_L l}}{\frac{A_{пр}}{C_M l}} \quad (\text{ур. 3})$$

или, когато измерването на абсорбциите се извършва с кювета с една и съща дебелина на слоя  $l$ :

$$n = \frac{A_{пр} C_L}{A'_{пр} C_M}; \quad m = \frac{A'_{пр} C_M}{A_{пр} C_L} \quad (\text{ур. 4})$$

$\varepsilon$  и  $\varepsilon'$  – моларни абсорбируемости при  $C_M = \text{const}$  и  $C_L = \text{const}$ .

Когато кривата на насищане се изразява с две пресичащи се прави линии, желаното отношение  $C_L / C_M$ , съответстващо на точката на насищане се намира чрез решаване на системата от уравнения:

$$\begin{cases} A = kx \\ A = a \end{cases}$$

$k$  – наклон на правата;  $a$  – най-високата стойност на абсорбция при условия на пълно комплексообразуване ( $A_{пр}$ );  $x$  – променлива концентрация на реагента (или  $C_L / C_M$ ).

При условия на непостигнато пълно комплексообразуване се дават със стойност  $x = C_L / C_M$  и, измервайки абсорбцията на получените разтвори, се намира стойността на наклона  $k$ :

$$k = \frac{A_2 - A_1}{x_2 - x_1} \quad (\text{ур.5})$$

След това се определя абсорбцията при условия на пълно комплексообразуване ( $A_{пр}$ ) и се намира желаното стехиометрично съотношение на реагиращите компоненти:

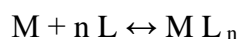
$$x_{т.п.} = \frac{A_{пр}}{k} \quad (\text{ур.6})$$

При използване на метода на моларното съотношение трябва да се има предвид, че върху кривите на насищане  $\Delta A = f(C)$  точката на прекъсване обикновено е по-малко ясна в сравнение с графиката на функцията  $A = f(C)$ ; освен това, колкото е по слабо стабилен получения комплекс, толкова повече „изглаждане“ на кривата се получава. При

наблюдавана линейна зависимост на абсорбцията на разтвора от концентрацията на един от изходните компоненти аналитичният метод изобщо не е приложим.

### *Определяне на стехиометричен състав на комплексни съединения чрез спектрометрично титруване [213]*

Титриметричният метод се използва за определяне на състава на най-простите моноядрени комплексни съединения. Кривата на спектрофотометрично титруване (титрувална крива) е проста модификация на диаграмата "състав - абсорбция". Методът се основава на приготвянето на еквимоларни разтвори на реагиращите компоненти M и L и последващо титруване на определен обем от веществото M ( $V_M$ ) със стандартен разтвор на L, като същевременно се измерва стойността на абсорбцията на разтвора. След това се намира инфлексната точка на титрувалната крива, съответстваща на еквивалентността на взаимодействащите компоненти, и се определя обемът изразходен титрант до еквивалентната точка. Ако реакцията протича по схемата:



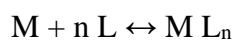
тогава съотношението на обемите на реагентите в еквивалентната точката съответства на стехиометричното съотношение на реагиращите компоненти:

$$n = \frac{V_L}{V_M} \quad (\text{ур. 7})$$

Титриметричният метод е приложим за реакции на комплексообразуване с равновесни константи най-малко 100, а също и при условие, че абсорбцията на реагиращите компоненти или напълно липсва, или е същата, но по-малка от абсорбцията на образувания комплекс.

### *Метод на изобестичната точка [214]*

Методът се използва за определяне на състава на стабилни моноядрени комплексни и хелатни съединения, когато всички компоненти на разтвора абсорбират. Ако се образува силен комплекс от реакция на комплексообразуване и абсорбират и трите компонента, тогава абсорбционните спектри на изомоларната серия от разтвори имат две изобестични точки, при което общата абсорбция на всички компоненти на разтвора не зависи от тяхната концентрация в смесите и е равна на постоянна стойност:



$$\frac{C_L}{C_M + C_L} > \frac{n}{n+1} \text{ и } \frac{C_L}{C_M + C_L} < \frac{n}{n+1},$$

$$(A = A_K + A_M + A_L = \text{const}; \Delta A = 0; \Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_L = 0)$$

Въпреки това системите, в които абсорбират и трите компонента на разтвора, са относително редки; обикновено абсорбират само два компонента: оцветения комплекс и някой от изходните реагента. Ако комплексообразователят М не абсорбира светлина ( $\varepsilon_M = 0$ ), тогава спектрите на поглъщане на изомоларните разтвори имат само една изобестична точка при  $\frac{C_L}{C_M + C_L} > \frac{n}{n+1}$ . Съставът на изомоларен разтвор, чиято крива на абсорбция минава през изобестичната точка и има най-голям максимум на абсорбция на получения комплекс, съответства на състава на комплекса. Зависимостта на абсорбцията от състава на разтвора на изомоларната серия при дължината на вълната на изобестичната точка се изразява с две прави линии, пресечната точка на които определя състава на комплекса. Абсцисата на пресечната точка:

$$\frac{C_L}{C_M + C_L} > \frac{n}{n+1} \quad (\text{ур. 8})$$

Съставът на изомоларния разтвор, съответстващ на точката на пресичане, съответства на състава, за който кривата на абсорбция  $A=f(\lambda)$  има най-голям максимум на абсорбция на образувания комплекс. При изследване на стабилни комплекси, не е необходимо да се построява графика на функцията:  $A = f\left(\frac{C_L}{C_M + C_L}\right)$ , тъй като от абсорбционните спектри на изомоларните разтвори може да се види при какъв състав на разтвора изобестичната точка престава да съществува - този състав на разтвора съответства на състава на комплекса. Ако комплексът не е много стабилен, тогава изобестичната точка не се наблюдава ясно и определянето на състава от кривите на поглъщане на светлина става по-малко надеждно.

На графиката на зависимостта на абсорбцията от състава на изомоларен разтвор при дължината на вълната на изобестичната точка се наблюдава плавен преход от един прав участък към друг. В този случай пресечната точка, която определя състава на комплекса, се намира чрез екстраполация на прави участъци до взаимно пресичане.

### *Метод на наклона (Garvey–Manning slope ratio method) [215]*

Методът на *Garvey–Manning* се използва за изследване на различни реакции, които водят до образуването на един достатъчно стабилен комплекс. Най-често такива реакции

протичат между два безцветни компонента М и L и са придружени от образуването на оцветен продукт  $M_m L_n$ :



Първоначалната концентрация на реагента  $C_L$  остава постоянна и е значително по-висока от концентрацията на компонента М:  $C_L \gg C_M$ . Поради големия излишък на реагент L може да се предположи, че компонентът М ще премине напълно в комплекса  $M_m L_n$ , чиято концентрация ще бъде  $\frac{1}{m} C_M$ . Чрез измерване на абсорбцията за всяка концентрация на  $C_M$  се получава графична зависимост:  $A_1 = k_1 \frac{C_M}{m}$  ( $k_1$ - коефициент на пропорционалност) и се намира наклонът на тази права като  $\text{tg } \alpha_1 = \frac{k_1}{m}$ . Във втората серия от експерименти, поддържайки концентрацията на компонента М ( $C_M$ ) постоянна и променяйки концентрацията на реагента L, при подобни условия се получава графична зависимост:  $A_2 = k_2 \frac{C_L}{n}$  и се намира наклона на правата  $\tan \alpha_2 = \frac{k_2}{n}$ . Прилагайки закона на Беер към изразите за абсорбцията на  $A_1$  и  $A_2$ , получаваме уравненията:

$$A_1 = \frac{k_1}{m} C_M = \text{tg } \alpha_1 C_M = \frac{\varepsilon l}{m} C_M; \text{ (ур.9)}$$

$$A = \frac{k_2}{n} C_L = \text{tg } \alpha_2 C_L = \frac{\varepsilon l C_L}{n}; \quad \text{tg } \alpha_1 = \frac{\varepsilon l}{m}; \quad \tan \alpha_2 = \frac{\varepsilon l}{n};$$

Разделяйки едно равенство на другото, получаваме съотношението на ъгловите коефициенти, което е равно на съотношението на стехиометричните коефициенти във формулата на комплекса:

$$\frac{\text{tg } \alpha_1}{\text{tg } \alpha_2} = \frac{n}{m} \text{ (ур. 10)}$$

Подробен анализ на спектрофотометричния метод на *Garvey–Manning* е извършен от Адамович, който открива, че тази техника може да се използва за анализ на системи, където всички компоненти абсорбират при избрана дължина на вълната. В този случай абсорбцията на реагиращите компоненти и на цялата смес се измерват отделно. Според отклонението на абсорбцията от адитивността се начертават графики на  $\Delta A$  спрямо  $C_M$  (при  $C_L = \text{const}$ ) и  $C_L$  (при  $C_M = \text{const}$ ) и се определят съотношенията на ъгловите коефициенти на получените преки стойности. Грешките на метода са толкова по-големи колкото е по-нестабилен комплекса. За анализ на комплекси с ниска стабилност, особено в случай на степенно образуване на комплекси, методът на съотношението на наклоните обикновено не е приложим.

### *Метод на “директната линия” (straight line method of Asmus) [216]*

Методът се използва за определяне на състава на комплекси с ниска стабилност, при липса на абсорбция на изходните компоненти. Прилагане на закона за действието на масите и закона на Беер към реакцията на комплексообразуване, Асмус чрез прости трансформации получава зависимостта:



$$\frac{1}{v_L^n} = \frac{AB}{K} x \frac{1}{m_D} - \frac{B}{K} \quad (\text{ур. 11})$$

$$m_A = \frac{A}{l} = \frac{A}{1 + \frac{K}{B} x \frac{1}{v_L^n}} = \frac{C_M^{\nu} M^{\varepsilon} K}{V \left( 1 + \frac{K v_L^n}{C_L^n v_L^n} \right)} \quad (\text{ур. 12})$$

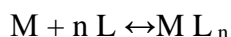
A и B са константи за тази серия от експерименти; K е дисоциационна константа на комплексното съединение; n е стехиометричното съотношение на компонентите в комплекса;  $v_L$  е обемът на реагента L, добавен към постоянния обем  $V_M$  на компонента M;  $C_M$  и  $C_L$  са началните концентрации на M и L компонентите; V е постоянният общ обем на анализиранияте разтвори;  $m_D$  е модулът на абсорбцията. За определяне на стехиометричното съотношение на реагиращите компоненти се използва графична техника. Ако стойността на  $1/v_L^n$  е нанесена по ординатата, а по абсцисната ос - съответната стойност на  $1/m_A$  и се зададат различни стойности на n, тогава в общия случай получаваме набор от криви в координатите  $1/v_L^n - 1/m_A$ . Тази зависимост ще бъде изразена с права линия само за истинската стойност на n. При удовлетворяване на изискването за праволинейност на тази зависимост се намира търсеният коефициент n. Благоприятните предимства на метода на Асмус са:

- 1) възможността за правилно определяне на състава на комплекса при условия, когато концентрациите на първоначалните разтвори на реагиращите компоненти не са определени точно и дори изобщо не са известни;
- 2) възможността за работа със замърсени проби (при условие, че самите примеси не образуват комплекси с компонентите на основната реакция);
- 3) простота на изпълнение.

### *Логаритмичен метод на Бент – Френч (logarithmic method of Bent-French)[217]*

Методът се използва за определяне на състава на моноядрени комплексни съединения с ниска стабилност. Основава се на установяване на логаритмичната зависимост на

абсорбцията на разтвора от концентрацията на един от компонентите. Прилага се законът за действие на масите към най-простата реакция на комплексообразуване и се намира логаритмична връзка между концентрацията на комплекса  $ML_n$  и променливата концентрация на един от компонентите, например  $C_L$



$$\lg \beta = \lg \frac{[ML_n]}{[M][L]^n};$$

$$n \lg[L] = \lg[ML_n] - \lg \beta[M] \quad (\text{ур. 13})$$

където „ $\beta$ “ е стабилитетна константа на получения комплекс. При постоянна концентрация на металния йон зависимостта се изразява с права линия, чийто ъглов коефициент е равен на желания стехиометричен коефициент  $n$ . Ако абсорбцията на разтвора е пропорционална на концентрацията на образувания комплекс, тогава стехиометричният коефициентът  $n$  се намира от наклона на дясната логаритмична зависимост на абсорбцията от концентрация на един от реагиращите компоненти. За да се извърши това разтворите на реагиращите компоненти се смесват по такъв начин, че първоначалната концентрация на първия компонент ( $C_M$ ) да е постоянна, а концентрацията на втория  $C_L$  непрекъснато да се увеличава; общият обем на сместа трябва да остане непроменен. След измерване на абсорбциите на приготвените разтвори, се начертава графика на логаритмичната зависимост:  $\lg A = f(-\lg C_L)$ . Приема се, че наклонът на получената права ( $\text{tg } \alpha$ ) е числено равен на стехиометричното съотношение на реагентите  $n$ . Този метод, който не отчита концентрацията на реагиращите компоненти в състава на комплекса  $ML_n$ , може да се използва при условие, че концентрацията на компонентите във всички експерименти значително надвишава концентрацията на образувания комплекс  $C_K$ ,  $C_L \gg n C_K$ ,  $C_M \gg C_K$ . Препоръчват се следните най-благоприятни условия, при които наклонът на права линия  $\text{tg } \alpha$  ще бъде близо до истинската стойност на  $n$ :

- 1) ниска стойност на константата на образуване на комплексното съединение;
- 2) стойност на аналитичната концентрация на компонента  $M$  трябва да бъде ниска - колкото по-ниска е, толкова стойността на стабилитетната константата на комплекса  $\beta_K$  ще бъде по-висока.
- 3) променливата концентрация на реагент  $L$  трябва да бъде в малък излишък в сравнение с концентрацията на компонента  $M$ .

Този метод може да се приложи и когато освен комплекса един от реагиращите компоненти също абсорбира светлина при избрана дължина на вълната  $\lambda$ . За това при подобни условия се начертава графика на логаритмичната зависимост на разликата в абсорбцията ( $\Delta A = A_{CM} - A_M$  или  $\Delta A = A_{CM} - A_L$ ) спрямо концентрацията на абсорбиращия втори компонент. Наклонът на правата отново се използва за намиране на стехиометричния коефициент  $n$ . Процедурта за анализ за определяне на стехиометричния състав на комплекса се изразява в следното: приготвят се два разтвора с постоянна концентрация на компонента М ( $C_M$ ) и с различни концентрации на реагента- $C'_L$  и  $C''_L$  и се измерва абсорбцията на разтворите на компонента М при концентрация  $C_M(A_M)$  или на разтворите на реагент L с концентрации  $C'_L$  и  $C''_L$ . Желаният коефициент  $n$  се изчислява по формулата

$$n = \frac{\lg \Delta A' / \Delta A''}{\lg C'_L / C''_L} = \frac{\lg \frac{A' - A_M}{A'' - A_M}}{\lg C'_L / C''_L} = \frac{\lg \frac{A' - A'_L}{A'' - A''_L}}{\lg C'_L / C''_L} \quad (\text{ур. 14})$$

Концентрациите на реагента  $C'_L$  и  $C''_L$  трябва да са ниски и много близки по стойност, но едновременно с това концентрациите на компонентите трябва да осигуряват достатъчна разлика в стойностите на  $\Delta A$ , за да се избегне "загуба на точност при изваждане".

*Метод на „относителния добив“ (Starick – Barbanel's relative yield method) [218]*

Методът се основава на използването на уравнението на алгебричната сума на стехиометричните реакционни коефициенти, което характеризира състава на равновесната смес в точката на максимален „относителен добив“ (максималното съотношение на концентрацията на реакционния продукт към променливата начална концентрация на един от реагентите). Този метод може да се използва за определяне на състава на комплексни съединения, образувани съгласно всяко стехиометрично уравнение. За реакцията на образуване на комплекс при постоянна концентрация на компонента М и променлива концентрация на компонента L, уравнението на Барбанел приема формата:  
 $mM + nL \leftrightarrow M_m L_n$

$$C_K = \frac{C_M}{m} \times \frac{n-1}{m+n-1} \quad (\text{ур. 15})$$

Анализът се извършва по аналитичен метод в комбинация с графично построяване на крива на „относителен добив“. Приготвят се две серии разтвори, в едната от които концентрацията на реагента L се променя при постоянна концентрация на компонента М, а

в другата, обратно, концентрацията на компонента L остава постоянна. Тогава абсорбциите на приготвените разтвори на чистите компоненти M и L (с еднакви концентрации) се измерват. След това се намират стойностите на максималните абсорбции, съответстващи на граничните стойности на концентрацията на образувания комплекс:

$$C_{[MmLn]} = \frac{C_M}{m} \text{ или } C_{[MmLn]} = \frac{C_L}{n}$$

Въз основа на получените данни се начертават в координати криви на относителен добив.

$$\frac{C_K}{C_L} - \frac{C_K}{C_{K.пр}} \text{ или } \frac{\Delta A}{C_L} - \frac{\Delta A}{C_L} - \frac{\Delta A}{A_{пр}} \text{ при } C_M = const.$$

След определяне на абсцисите, съответстващи на максимумите на кривите за двете серии от експерименти, се изчисляват стехиометричните коефициенти m и n на комплекса:

$$\begin{cases} \frac{C_K}{C_{K.пр}} \left( \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}} \right) = \frac{n-1}{m+n+1} ; C_M = const, \frac{\Delta A}{C_L} = max \\ \frac{C_K}{C_{K.пр}} \left( \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}} \right) = \frac{m-1}{m+n+1} ; C_L = const, \frac{\Delta A}{C_M} = max \end{cases} \text{ (ур. 16)}$$

За определяне на стехиометричните коефициенти на моноядрени комплекси от типа  $M_{mL}$  или  $M L_n$  се използват графиките на функциите само за една от сериите експерименти. Така при определяне на състава на комплекса  $M L_n$  се построява експериментална крива на „относителен добив“ в координатите  $\frac{\Delta A}{C_L} - \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}}$ ;  $C_M = const$  и след като се определи по абсцисата максимума на кривата, се изчислява стехиометричният коефициент n съгласно уравнението:

$$n = \frac{1}{1 - \left( \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}} \right)} ; \frac{\Delta A}{C_L} = max \text{ (ур.17)}$$

Когато се анализира комплексът  $M_{mL}$ , стехиометричният коефициент m се определя по подобен начин, като се използва също кривата на „относителния добив“:

$$\frac{\Delta A}{C_L} = f \left( \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}} \right); C_L = const$$

$$m = \frac{1}{1 - \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр.}}}; \frac{\Delta A}{C_L} = max$$

Липсата на максимум на кривата на „относителния добив“, за която и да е серия от експерименти показва, че стехиометричният коефициент на компонента с променлива

концентрация е равен на единица. Стехиометричният коефициент на втория компонент в този случай се определя, както е споменато по-горе, като се използва „кривата на относителния добив“ при променлива концентрация на същия компонент. Ако „кривата на относителния добив“ е права линия, тогава стехиометричните коефициенти обикновено са еднакви и равни на единица ( $m = n = 1$ ). За разлика от метода на изомоларните серии, методът на „относителния добив“ позволява да се определи не съотношението на стехиометричните коефициенти, а техните абсолютни стойности. Други предимства на този метод включват:

- 1) приложимост към реакции с различни стехиометри;
- 2) липсата на каквито и да било ограничения, свързани със силата на комплекса;
- 3) без ограничения в избора на концентрационен диапазон;
- 4) възможността за установяване на състава на комплекса при липса на данни за концентрациите на веществото в първоначалните разтвори, тъй като е достатъчно да се поддържа постоянството на първоначалната концентрация на едно вещество и да се знае относителната концентрация на друго вещество във всеки от разтворите.

#### **Метод за изменение на баланса (balance method) [219]**

Методът се използва за изследване на състава на моноядрени комплексни съединения. От израза за определяне на константата на дисоциация на  $ML_n$  следва, че при постоянна концентрация на  $M$  относителната промяна в степента на комплексообразуване на  $M$  (равновесно изместване) е в пряка зависимост от равновесната концентрация на втория компонент :

$$\lg \frac{[ML_n]}{[M]} = n \lg[L] \quad (\text{ур.18})$$

Ако приемем пропорционална връзка между промяната в степента на комплексообразуване и промяната в абсорбцията на разтвора то:

$$\lg \frac{A}{A_{\text{пр}} - A} = n \lg[L] \quad (\text{ур. 19})$$

или при наличие на абсорбция на реагиращи компоненти:

$$\lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A} = n \lg[L] \quad (\text{ур. 20})$$

$\Delta A_{\text{пр}} - \Delta A$  – максималната стойност на абсорбция (или разликата в абсорбциите), получени при експерименти при условия на „насищане“. За да се определи стехиометричният коефициент  $n$  според данните от измерването  $A$  или  $\Delta A$  на разтвори с постоянна концентрация на  $M$  компонента и променлива концентрация на  $L$  компонент, се

начертава графика в координатите:  $lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр} - \Delta A} - n lg[A]$ , чийто наклон определя стойността на  $n$ .

Ако експериментите се провеждат при постоянна концентрация на компонента  $m$  при условия на голям излишък на концентрацията на реагента  $L$  ( $C_L \gg C_M$ ), когато разликата между общата и равновесната концентрация на реагента може да бъде пренебрегната, то графиката за определяне на  $n$  може да се построи в координатите:  $lg \frac{\Delta A}{\Delta A_{пр} - \Delta A} - n lg C_L$ . Този метод се използва и за определяне на състава на комплекси, получени при степенно комплексообразуване.

## 2. Определяне на стабилност на комплексни съединения (изчисляване на стабилитетна константа $\beta$ )

### *Приложение на метода на изомоларните серии за определяне на стабилитетна константа [220]*

Моларната абсорбируемост,  $\epsilon_K$  и константите на стабилност на комплексите  $\beta_K$  могат да бъдат изчислени от данните за построяването на изомоларната крива или кривата на насищане. Константата на стабилност на най-простия комплексен  $ML$  за всеки две точки от изомоларната крива се дава от:

$$\beta \frac{c'_K}{(c'_L - c'_K)(c'_M - c'_K)} = \frac{c''_K}{(c''_L - c''_K)(c''_M - c''_K)} \quad (\text{ур. 21})$$

$C'_M, C''_M, C'_L, C''_L$  начални концентрации на компонентите  $M$  и  $L$  в две точки;  $C'_K$  и  $C''_K$  - равновесни концентрации на комплекса. Ако при избраната дължина на вълната поглъща

само комплексът  $ML$  при  $l=1\text{cm}$  то  $C_K = \frac{A}{\epsilon_K}$  и  $\frac{\frac{A'}{\epsilon_K}}{[C(1-x') - \frac{A'}{\epsilon_K}](Cx' - \frac{A'}{\epsilon_K})} = \frac{\frac{A''}{\epsilon_K}}{[C(1-x'') - \frac{A''}{\epsilon_K}](Cx'' - \frac{A''}{\epsilon_K})}$

$x^i = \frac{C_M^i}{C}$ ;  $C = C_M + C_L$  е общата концентрация на компонентите в изомоларната серия.

Уравнение (77) се решава по отношение на неизвестното количество  $\epsilon_K$

$$\epsilon_K = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{A'(A'')^2 - A''(A')^2}{A''[x' - (x')^2] + A'[(x'')^2 - x'']}} \quad (\text{ур. 22})$$

След изчисляване на стойността на  $\epsilon_K$  се определя концентрацията на комплекса  $C_K$  за всеки изомоларен разтвор и с помощта на ур.21 се намира стойността на константата  $\beta$ . Ако

съставът на комплекса  $M_{mL_n}$  и граничната стойност на абсорбцията  $\Delta A_{пр}$  могат да бъдат определени директно от кривата на насищане, стойностите на  $\varepsilon_c$  и  $\beta$  също могат да бъдат изчислени от тези данни:  $\varepsilon_K = \frac{n\Delta A_{пр}}{lC_L}$  (95), където  $n$  – стехиометричен коефициент;  $C_L$  – концентрация на лиганда  $L$ , гранична стойност  $\Delta A_{пр}$  при  $C_M = \text{const}$ . Концентрацията на комплексната форма  $C_K$  се изчислява от израза:  $C_K = \frac{A_{пр}}{l(\varepsilon_K - m\varepsilon_M - n\varepsilon_L)}$ . Въз основа на получените данни се изчислява стойността на  $\beta$ :  $\beta = \frac{C_K}{(C_M - mC_K)^m (C_L - nC_K)^n}$

*Babko* [221] показва, че за система с моноядрен комплекс с ниска стабилност  $ML_n$ , приблизителните стойности на  $\varepsilon_K$  и  $\beta$  могат да бъдат изчислени въз основа на измервания на абсорбциите на два разтвора при една и съща концентрация на комплексобразувателя  $M$ . Прилагайки закона за действие на масите към реакциите на комплексобразуване при условия, когато  $C_L \gg C_K$  и  $(C_L - nC_K) \approx C_L$ , получаваме изразите за константите на образуване на комплекса:

$$\beta = \frac{C_K}{(C_M - C_K)C_L^n} \quad (\text{ур. 23})$$

Сравнявайки данните от два разтвора с еднаква концентрация на  $C_M$  и приемайки, че  $A = \varepsilon_K C_K l$ , получаваме изрази за пресмятане на моларната абсорбируемост  $\varepsilon_K$  и концентрацията на комплекса  $C_K$ :

$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \left[ \frac{A''[(C_L'')^n - (C_L')^n]}{C_M[(C_L'')^n - \frac{A'}{A}(C_L')^n]} \right] \quad (\text{ур. 24});$$

$$C_K' = \frac{A' C_M [(C_L'')^n - (C_L')^n]}{\varepsilon_K l \frac{A''}{A} [(C_L'')^n - (C_L')^n]} \quad (\text{ур. 25})$$

След изчисляване на  $C_K$  по ур. 23 се изчислява стойността на стабилитетната константа на комплекса  $\beta$ . Този метод на изчисление може да се използва, когато не само комплексът  $ML_n$ , но и изходните компоненти  $M$  и  $L$  абсорбират енергия в  $UV$ - $Vis$  и видимата области. В този случай вместо стойностите  $A', A''$   $\varepsilon_K$  се използват съответните стойности на разликата в абсорбциите:  $\Delta A', \Delta A''$  и моларните абсорбируемости:  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_L$ .

### *Метод на Адамович [222]*

Този метод се основава на използването на кривата на насищане и се използва за анализ на стабилни комплекси. Същността на метода се състои в построяване на

експерименталната крива на насищане чрез подходящо апроксимиращо уравнение, чието решение позволява да се определи съставът, силата и коефициента на моларна абсорбируемост на комплексното съединение. Съгласно метода се приготвя серия разтвори, в които концентрацията на един от компонентите, например реагента  $C_L$ , остава непроменена, а концентрацията на втория компонент  $C_M$  поседователно нараства. След това чрез измерване на абсорбцията на приготвените разтвори или общата абсорбция по правилото за адитивност  $\Delta A$  се построява крива на насищане в координатите  $A$  ( $\Delta A$ ) спрямо  $C_M/C_L$ . Експериментите се провеждат при постоянна стойност на рН на разтвора, при която се осигурява пълно комплексобразуване на  $ML_n$ . Получената крива на насищане се изразява чрез уравнението на хипербола от втори ред, минаващо през началото:

$$ay^2 - 2(b+cx)y + 2cx = 0; y = A(\Delta A); x = C_M$$

Параметрите  $a$ ,  $b$  и  $c$  на уравненията на хиперболата се изчисляват по метода на най-малките квадрати:

$$\begin{aligned} a \sum y^4 - 2b \sum y^3 + 2c \sum xy^2 - 2 \sum xy^3 &= 0 \\ a \sum y^3 - 2b \sum y^2 + 2c \sum xy - 2 \sum xy^2 &= 0 \\ a \sum xy^2 - 2b \sum xy + 2c \sum x^2 - 2 \sum x^2y &= 0 \end{aligned} \quad (\text{ур.26})$$

След намиране на параметрите на хиперболата, стойностите  $y = A(\Delta A)$  се изчисляват за всички стойности  $x = C_M$  и измерените стойности се сравняват с експерименталните. Ако несъответствията между тях са в границите на точността на измервателното устройство, тогава изразяването на експерименталната крива на насищане чрез хиперболичното уравнение може да се счита за коректно. Ако стойността на  $A$  или  $\Delta A$  е линейно свързана с концентрацията на получения комплекс  $ML_n$ , тогава параметърът  $b$  на уравнението на хиперболата може да се използва за определяне на стехиометричния коефициент  $n$  в комплекса  $ML_n$ . При достатъчно голяма стабилност на комплекса стойността на параметъра е практически равна на концентрацията на реагента  $L$ , която е стехиометрично свързана с постоянната концентрация на компонента  $M$ . Следователно,

$$n = \frac{C_M}{C_R} = \frac{C_M}{b}$$

Критерият за точност на този метод е неравенството:  $\frac{K}{C_L^n} \leq 0,02$ , където  $K$  в случая е дисоциацията константа на комплекса и може да се намери по уравнението:

$$K = \frac{(C_M - C_K)(C_L - nC_K)^n}{C_K} \quad (\text{ур.27})$$

Ако не е изпълнен посочения критерий, тогава параметърът  $b$  не може да се използва за определяне на състава на комплекса. Стойността на  $K$  потвърждава правилността на определянето на стехиометричния коефициент  $n$ . Методът се използва за изследване предимно на моноядрени комплексни съединения. В случай на образуване на оцветен комплекс, той може да се използва и при условията на полимеризация на безцветен комплекс  $M$ . Въпреки това, обхватът на този метод е ограничен до системи, където се образуват достатъчно стабилни комплекси (със степен на свързване от най-малко 98%) и няма степенно комплексообразуване.

### *„Curve-Fitting“ метод [223]*

Методът се използва за определяне на състава и силата на моноядрени съединения, когато е възможно да се определи равновесната концентрация на получения комплекс  $ML_n$ . За целта се приготвят няколко разтвора с постоянна концентрация на компонентта  $M$  и с различно съдържание на лиганда  $L$ . Концентрацията на комплекса в разтвора се изчислява по уравнението:

$$C_K = C_M \left( \frac{A}{A_{\text{пр}}} \right) \quad (\text{ур. 28})$$

$A_{\text{пр}}$  – максимална стойност на абсорбция на разтвора при условия на насищане при  $C_M = \text{const}$ ;  $A$  – измерена стойност на абсорбция. След това, замествайки  $n = 1, 2, 3$ , се изчислява стойността на константата на стабилност на комплекса:

$$\beta = \frac{C_K}{(C_M - C_K)(C_L - nC_K)^n} \quad (\text{ур. 29})$$

Въз основа на получените данни се построява зависимостта  $\lg \beta = f(n)$ . Ако съставът на комплекса и в двата разтвора е еднакъв, тогава в даден момент кривите се пресичат, чиито проекции на абсцисната ос показват истинската стойност на стехиометричния коефициент  $n$ . Въпреки това, при малка разлика в равновесните концентрации на комплекса в приготвените разтвори, кривите се пресичат под много остър ъгъл и определянето на  $n$  и  $\beta$  става ненадежно. В този случай, за да се подобри точността на определянето, се построява графика на зависимостта  $\lg \beta'_K$  и  $\lg \beta'/\beta''$  от  $n$  (където  $\beta'$  и  $\beta''$  – изчислени константи на стабилност на комплекса при  $n=1$  и  $2$ ). Методът на пресичане на кривата дава надеждни резултати, ако съставът на комплекса в изследваните разтвори остава постоянен. Очевидно този метод може да се използва и за степенно комплексообразуване, когато в анализираните разтвори доминира комплекс със същия състав.

### *Метод на разреждането (метод на Babko) [221]*

Методът се използва за определяне на стабилитетните константи на средно стабилни комплекси. За приложение на метода се приготвя разтвор със стехиометрично съотношение на компонентите M и L, който след това се разрежда с разтворител  $p$  пъти. С това степента на дисоциация на комплекса се увеличава и тя може да се определи от израза  $\alpha = \frac{\Delta}{\sqrt{p-1}}$  (ур. 30) като  $\Delta$  е отклонение от закона на Беер, поради дисоциацията на комплекса:

$\Delta = \frac{A - pA_p}{A}$  (ур. 31), където  $A$  и  $A_p$  – абсорбции на изходния и разредения разтвор. Ако се образува най-простият комплекс от тип  $ML_n$ , тогава стойността на  $\beta$  ще бъде равна на:

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 C_M} \quad (\text{ур. 32})$$

Методът може да се използва и за оценка на стабилитетни константи на комплекси с ниска стабилност, образувани със значителен излишък на лиганда. В този случай разтворът, съдържащ  $\gamma$  - многократен излишък на реагент L се разрежда  $p$  пъти. Степента на дисоциация на комплекса се определя като  $\alpha_p = \alpha p$  и  $\Delta = \alpha (p - 1)$ , където  $\alpha_p$  е степента на дисоциация на комплекса в разредения разтвор. При  $\alpha \ll 1$  и  $\gamma \gg 1$  получаваме:

$$\beta = \frac{1 - \alpha}{\alpha \gamma C_M} \quad (\text{ур. 33})$$

### *Метод на Клотц (Klotz's method) [224]*

Методът е приложим за определяне на стойностите на  $\beta$  на средно стабилни комплекси при условия, когато всички компоненти на системата абсорбират лъчение. Този метод изисква предварително определяне на състава на комплекса и моларните абсорбируемости на изходните компоненти. За реакцията  $mM + nL \leftrightarrow M_mL_n$  общата абсорбция е сумата от абсорбцията на компонентите:  $A = A_{ML} + A_M + A_L$ . Ако концентрацията на комплекса,  $C_k$  е пропорционална на  $A$ , тогава при постоянна концентрация на  $C_L$  и променлива  $C_M$ , когато  $C_M \gg C_L$ , степента на образуване на комплекса е:

$$x = \frac{A - A_M - \epsilon_L C_L l}{C_L l (C_L l - m\epsilon_M - n\epsilon_L)}$$

Стабилитетната константа се изчислява по формулата:

$$\beta = \frac{C_K}{(C_M - mC_K)^m (C_L - nC_K)^n} = \frac{x C_L}{(C_M - m x C_L)^m (C_L - n x C_L)^n} = \frac{x}{(C_M - m x C_L)^m (1 - m x)^n C_L^{n-1}} \quad (\text{ур.34})$$

### *Графични техники*

Този тип техники се основават на графично определяне на стойностите на  $\epsilon$  и  $\beta$  на полученото комплексно съединение въз основа на експерименталното определяне на

равновесната концентрация L. Прилагайки закона за действие на масите и закона на Беер към реакцията на образуване на комплекса  $ML_n$  се получава уравнението:

$$\varepsilon_{\text{cp}} = \frac{\varepsilon_M + \varepsilon\beta[L]^n}{1 + \beta[L]^n} \quad (\text{ур. 35})$$

$\varepsilon_{\text{cp}} = \frac{A}{lC_M}$  – среден моларен коефициент на поглъщане на светлина.

Уравнение (35) може да се представи и като:

$$\frac{\varepsilon_{\text{cp}} - \varepsilon_M}{[L]^n} = \beta \cdot \varepsilon - \beta \varepsilon_{\text{cp}} \quad (\text{ур. 36})$$

За да се построи графична зависимост  $\frac{\varepsilon_{\text{cp}} - \varepsilon_M}{[L]^n}$  спрямо  $\beta_{\text{cp}}$  се приготвят няколко разтвора с известно съдържание на компонентите M и L. Въз основа на измерената стойност на абсорбцията на разтвора се изчислява стойността  $\varepsilon_{\text{cp}} = A/C_{ML}$ ; равновесната концентрация на реагента се определя експериментално. Тази техника изисква предварително познаване на стехиометричния коефициент.

### **Графична техника на Франк-Осуалд (Frank and Oswald метод) [225]**

Тази техника се използва за определяне на стойностите на  $\varepsilon$  и  $\beta$  на най-простите комплекси от типа ML в условия на излишък на лиганд, Според закона за действие на масите:

$$C_K = \beta(C_M - C_K)(C_L - C_K)$$

$$C_K = \frac{C_M C_L}{\frac{1}{\beta} + C_L + C_M} \quad (\text{ур. 37})$$

Прилагайки закона на Беер:

$$C_K = \frac{\Delta A}{l \Delta \varepsilon} (\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_M - \varepsilon_L); l=1:$$

$$\frac{C_M C_L}{\Delta A} = \frac{1}{\beta \Delta \varepsilon} + \frac{C_L + C_M}{\Delta \varepsilon} \quad (\text{ур. 38})$$

Ур. 38 изразява права линия с наклон, равен на  $1/\Delta \varepsilon$ , която на ординатната ос отрязва сегмент, числено равен на  $1/\beta \Delta \varepsilon$ . Приготвя се серия от разтвори с различни концентрации на всички компоненти, но по такъв начин, че общата концентрация на  $C_M + C_L$  да не остава постоянна. Чрез измерване на абсорбциите на разтворите се установява графична зависимост в координати  $\frac{C_M C_L}{\Delta A} - (C_M + C_L)$  и се определя стойностите  $\beta$  и  $\Delta \varepsilon$ .

### **Графична техника на Шварценбах (метод на Schwarzenbach) [226]**

Тази техника се използва за определяне на стойностите  $\beta$  и  $\Delta \varepsilon$  на не толкова стабилни комплекси тип ML в условия на излишък на лиганд и липса на абсорбция от реагиращите

компоненти. Ако  $\varepsilon(M) = \varepsilon(L) = 0$   $l = 1$  см, тогава изразът за стабилитетната константа приема формата:

$$\beta = \frac{A/\varepsilon_K}{(C_M - \frac{A}{\varepsilon})(C_L - \frac{A}{\varepsilon})} \quad (\text{ур.39})$$

$$\frac{C_M}{A} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot \beta (C_L - \frac{A}{\varepsilon})} \quad (\text{ур.40})$$

Ако  $C_L \gg C_K$  и  $C_L - A/\varepsilon \approx C_L$ , тогава ур. 40 изразява права линия, която отрязва по оста у сегмент, приблизително равен на  $1/\varepsilon$ . След приблизително определяне на  $1/\varepsilon_K$  се изчислява разликата  $C_L - A/\varepsilon$  и се построява графика в координати  $\frac{C_M}{A} - 1/\left(C_L - \frac{A}{\varepsilon}\right)$ . След това стойността се намира от  $1/\varepsilon$ , а наклонът на правата линия се използва за преценка на големината  $1/\varepsilon\beta$ .

### *Метално-индикаторен метод на Бабко [221]*

Методът е приблизителен, но много бърз. Използва се за определяне на относителната стабилност на най-простите еднотипни комплекси от различни метали. Основава се на разпределението на определено количество вещество (йон) между изследвания метал и индикаторния метал. Като индикаторни системи се използват индикаторни метални комплекси.  $M_{\text{инд}}L$ , чиято светлинна абсорбция се променя обратимо в зависимост от концентрацията на лиганда в разтвора  $L'$ , образувайки комплексни съединения с металния катион - индикатор, и с катионите на изследваните метали. Известно количество от веществото се добавя към индикаторната система  $L'$ , което е общо за изследваните метали, и се измерва стойността на абсорбцията на разтвора. След това се добавят контролирани количества катиони на изследваните метали до достигане на същата стойност на абсорбция, доближаваща се до стойността на абсорбция на индикаторната система при липса на  $L'$ . Концентрацията на метални катиони трябва да бъде значително по-голяма от концентрацията на веществото  $L'$  ( $C_M \gg C_{L'}$ ). Равновесните концентрации на двата метала в разтвора ще бъдат :  $[M_1] = C_{M_1} - C_{L'}; [M_2] = C_{M_2} - C_{L'}$ . След като се изчислят равновесните концентрации на добавените катиони и се знае стойността на стабилитетната константа на едно от съединенията  $ML'$ , могат да се намерят стабилитетните константи на всяка от сложните системи:  $[M_1]:[M_2]:[M_3] \dots [M_i] = K_{M_1L'} : K_{M_2L'} \dots K_{M_iL'}$ . Ако като индикаторна система се използва слаба киселина, чийто анион комплексообразува с изследваните метални комплекси, тогава силата на комплексите може да се определи по подобен начин, като се знае концентрацията на аниона и константата на дисоциация на слабата киселина . Такава индикаторна система може да се използва при ниско рН на средата, когато  $pH \ll pK_{\text{HL}}$ . Методът на „металния индикатор“ е подходящ за изследване

само на най-простите комплекси и е силно повлиян от различни странични реакции, които могат да възникват в системата. Резултатите от изследването стават по-надеждни, когато комплексите на индикаторния ( $M_{\text{инд}}L'$ ) и тествания ( $ML'$ ) метали не са много стабилни и константите на дисоциация на  $M_{\text{инд}}L'$  е 10 - 1000 пъти по-висока по стойност от тази на комплекса  $ML'$ .

### 3. Изследване на комплексообразователни равновесия чрез полярография

Известно е [227], че класическата полярография се прилага за изследване на състава и стабилността на комплексни съединения. Възможностите ѝ са най-добри при обратима редукция на металния йон и бързо установяващи се химични равновесия. Когато се образуват лабилни комплекси, потенциалът на полувърлната на полярографското стъпало в присъствие на лиганд се отмества към по-отрицателни стойности и аналитичната информация, съгласно *DeFord и Hume* [227], се получава от уравнението:

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2}^r)_L - (E_{1/2}^r)_M = \frac{RT}{zF} \ln(1 + \sum_1^n \beta_j \bar{C}_L^j) \quad (\text{ур. 41})$$

където  $\beta_j$  са стабилитетните константи на комплексите на металния йон  $M$  с лиганда  $L$ ;  $\bar{C}_L$  е равновесната концентрация на лиганда, която при 100 кратен излишък спрямо металния йон може да се приеме с 1% грешка за равна на аналитичната:  $\bar{C}_L = C_L$ ;  $(E_{1/2}^r)_M$  и  $(E_{1/2}^r)_L$  са потенциалите на полувърлната на обратимото полярографско стъпало на металния йон в отсъствие,  $(E_{1/2}^r)_M$ , и в присъствие,  $(E_{1/2}^r)_L$ , на лиганд; доказателство за обратимост е наличието на линейна зависимост между  $\lg(i/i_d - i)$  и потенциалът  $E$ , с наклон на правата линия, равен на стойността на коефициента  $2,3RT/zF$ . Необходимите експериментални данни,  $E_{1/2}^r$  и  $C_L$ , се получават от полярографското стъпало на металния йон, регистрирано в отсъствие и в присъствие на различно количество лиганд. Математическата обработка на данните може да се проведе по два начина: 1) Чрез изследване на полулогаритмичната зависимост  $\Delta E_{1/2}^r = f(\lg C_L)$ , която при образуване само на един достатъчно стабилен комплекс е права линия с наклон, равен на стойността на коефициента  $\frac{2,3RT}{zF} q$  ( $q$  е координационното число на комплекса) и отрез, съответстващ на стойността на коефициента  $\frac{2,3RT}{zF} q \lg \beta_q$ . В случаите на степенно комплексообразуване, полулогаритмичната зависимост е нелинейна с участъци, които могат да се апроксимират

до прави линии. От наклона на праволинейния участък се определя координационното число на комплекса, преобладаващ в изследвания концентрационен интервал на лиганда. 2)

Чрез изследване на зависимостта  $\exp\left(\frac{zF}{RT} \Delta E_{1/2}^r\right) = f(C_L)$ . Когато се образува един комплекс

тази зависимост е права линия с наклон, равен на стойността на  $\beta$ . При степенно комплексообразуване, зависимостта е нелинейна и чрез прилагане на регресионен анализ могат да се определят състава и стабилността на комплексите. За получаване на достоверна информация, се препоръчва [227] да се изследват функциите  $F_j = f(C_L)$ , ( $j = 0; 1, \dots, n$ ):

$$F_0 = \exp \frac{zF}{RT} \Delta E_{1/2}^r = 1 + \sum_1^n \beta_j C_L^j \quad (\text{ур. 42})$$

$$F_1 = \frac{F_0 - 1}{C_L} = \beta_1 + \sum_2^n \beta_j C_L^j \quad (\text{ур. 43})$$

$$F_j = \frac{F_{j-1} - \beta_{j-1}}{C_L} = \beta_j + \sum_{j+1}^n \beta_j C_L^j \quad (\text{ур. 44})$$

$$F_n = \frac{F_{n-1} - \beta_{n-1}}{C_L} = \beta_n \quad (\text{ур. 45})$$

С нарастване на  $j$ , степента на полинома  $F_j = f(C_L)$  намалява и константите се определят с по-висока точност. *Leden* [227] е предложил графичен метод за определяне на константите. Понастоящем математическата обработка се провежда чрез програмите за регресионен анализ, заложи в компютрите. Известно е [227], че потенциалът на пика,  $E_p$ , в ДИР съответства на  $E_{1/2}$  на полярографското стъпало. При обратима редукция,  $E_p^r = E_{1/2}^r$ . Следователно функциите на *DeFord* и *Hume* в класическата полярография, биха могли да се приложат за изследване на лабилни комплексообразователни равновесия, след като предварително се докаже лабилния характер на образуваните комплекси и обратимостта на електродната реакция.

Тъй като  $E_{1/2}^r = E_p^r$ , доказателство за бързо установяващо се равновесие между металния йон и лиганда е непрекъснатото отместване на потенциала на пика  $E_p$ , към отрицателни стойности при увеличаване на концентрацията на лиганда в разтвора.

Обратимостта на електродната реакция се доказва чрез полуширината  $W_{1/2}$  на пика (ширината на пика при  $1/2$  от височината му) [227]. Теоретичните стойности на  $W_{1/2}$ , при

обратима редукция, зависят от броя на електроните, участващи в електродната реакция и амплитудата  $\Delta E$  на приложения потенциал [227].

#### 4. Спектрометрични техники за определяне на протолитни константи на органични съединения

Методите за определяне на протолитните константи на органичните съединения се основават на съвместното решаване на уравненията на основния закон за поглъщане на светлина (законът на Беер) и закона за действие на масата. Повечето от методите позволяват да се изчисли само протолитната константа на реагента, тъй като тя зависи от йонната сила на разтвора. За да се определи реалната стойност на протолитната константа, или коефициентите на активност на компонентите на протолитното равновесие се определят допълнително, или, след получаване на серия от видими стойности на протолитните константи при различни йонни сили на разтвора, се прилага графична екстраполация към нулева йонна сила. Ако едно органично съединение се дисоциира като едноосновна киселина:  $HL \leftrightarrow H^+ + L^-$  тогава общата стойност на абсорбцията на разтвора  $A$  е сумата от абсорбциите на двете форми-протонирана и непротонирана:  $A = \varepsilon_{HL}Cl(1 - x) + \varepsilon_LClx$ . В зависимост от начините за решение на последното уравнение и уравнението изразяващо закона за действие на масите се откриват няколко спектрометрични подхода за определяне на константата:  $K_{HL} = \frac{[H^+][L^-]}{[HL]}$  [223]. От реципрочната стойност на намерената константа на дисоциация се изчислява стойността на протолитната константа. Така като се извършат съответните математически преобразувания се получава:

$$K_{HL} = \frac{[H^+]C_x}{C(1-x)}; \quad x = \frac{K_{HL}}{[H^+] + K_{HL}}; \quad (1-x) = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HL}}$$

Замествайки намерените концентрации на протонираната и депротонираната форма на реагента в уравнението  $A = \varepsilon_{HL}Cl(1 - x) + \varepsilon_LClx$  получаваме израза:

$$A = \varepsilon_{HL}lC \frac{[H^+]}{[H^+] + K_{HL}} + \varepsilon_LlC \frac{K_{HL}}{[H^+] + K_{HL}} \quad (\text{ур. 46})$$

$\varepsilon_{HL}lC = A_{HL}$  и  $\varepsilon_LlC = A_L$  – абсорбции на разтвора на реагента в протонираната и депротонираната форма, съответно, при избраната дължина на вълната, концентрация на реагента  $C$  и дебелина на абсорбиращия слой  $l$ . Решавайки уравнението протолитната константа по отношение на неизвестното  $HL$ , получаваме израза:

$$K_{HL} = \frac{A - A_{HL}}{A_L - A_{CM}} [H^+] \quad (\text{ур. 47})$$

Стойностите на  $A_{HL}$  и  $A_L$  се измерват при избраната дължина на вълната. Чрез измерване на стойността на абсорбцията на сместа от равновесни форми на реагента и определяне на рН на разтвора се изчислява протолитната константа. За практическото определяне на протолитната константата се приготвят серия от разтвори на реагенти, като общата им концентрация се поддържа постоянна и рН се променя в широк диапазон. Получават се абсорбционните спектри на приготвените разтвори, като се използва кювета с постоянна дебелина на слоя. За изчисления се използва областта на дължините на вълните, в която се наблюдава най-голямата разлика в стойностите  $A$ ,  $A_{HL}$ ,  $A_L$ .

**Графичен метод.** Графичният метод се основава на определяне на рН на средата, съответстващо на 50% дисоциация на реагента, когато  $K_{HL} = [H^+]$ . Тази точка съответства на половината от сумата на абсорбциите на протонираната и депротонираната форма на реагента при еднаква концентрация:

$$A = \frac{A_{HL} + A_L}{2}$$

$$K_{HR} = \frac{A - A_{HL}}{A_R - A} [H^+] = \frac{A_L - A_{HL}}{A_L - A_{HL}} [H^+] = [H^+]; pK = pH \quad (\text{ур. 48})$$

За графично определяне на константата на дисоциация на реагента се вземат спектрите на абсорбция на няколко разтвора при различно рН и се определя дължината на вълната, при която настъпва най-голямата промяна в абсорбцията по време на дисоциацията на реагента. След това абсорбцията на разтвора на реагента се измерва при избраната дължина на вълната, променяйки рН по такъв начин, че реагентът напълно преминава от протонирана в депротонирана форма (или обратно). След като се построи зависимостта на  $A$  спрямо рН, се намира точката на кривата, съответстваща на половината от сумата на максималните стойности на абсорбция:  $A = \frac{1}{2}(A_{HL} + A_L)$ . Абсцисата на тази точка съответства на стойността рК. Опростена версия на този метод е графичното определяне на константата на дисоциация от кривите на спектрофотометрично титруване. Графичният метод може да се приложи и за многоосновни киселини, при условие, че има достатъчно голяма разлика в стойностите на коефициентите на моларна абсорбируемост и константите на дисоциация на всички равновесни форми на многоосновната киселина.

**Метод на Комар (метод на Komar)** [204, 228] Методът на Комар е универсален. За разлика от други методи, той може да се използва и в случаите, когато е практически невъзможно да се получат точни данни за абсорбцията на протонираната и депротонираната форма на съединението, поради припокриване на техните абсорбционни спектри. Методът

не изисква предварително познаване на стойностите на моларните коефициенти на поглъщане на светлина (или стойностите на оптичните плътности, съответстващи на тях) на киселинните и основните форми на реагента в областта на тяхното максимално поглъщане на светлина. Приготвят се няколко разтвора с постоянна концентрация ( $C_L$ ) на съединението при различни стойности на рН и техните абсорбции се измерват при избрана дължина на вълната. Ако реагентът се дисоциира като едноосновна киселина  $HL \leftrightarrow H^+ + L^-$ , тогава неговата константа на дисоциация се определя от отношението

$$K_{HL} = \frac{C_H x}{C - x} \quad (\text{ур. 44}). \text{ Общата абсорбция на равновесните форми на съединението е:}$$

$$A = \varepsilon_{HL} l (C - x) + \varepsilon_L l x \quad (\text{ур. 49})$$

$\varepsilon_{HL}$  и  $\varepsilon_L$  – моларни абсорбируемости на протонираната и депротонираната форма на съединението;  $l$  – дебелина на слоя.

Решавайки заедно двете ур.44 и 45 за  $x$ , се получава уравнението, в което има три неизвестни:  $K_{HL}$ ,  $\varepsilon_{HL}$  и  $\varepsilon_L$ :  $A K_{HL} - K_{HL} \varepsilon_L C l = C_H \varepsilon_{HL} C l - C_H A$  (ур. 50)

Прилагайки уравнение (50) към данните от три експеримента, се получава система от 3 уравнения с три неизвестни, чието решение ни позволява да определим всяка от неизвестните поотделно:

$$K_{HL} = \frac{(C_H^i - C_H^k)(A^i C_H^i - A^n C_H^n) - (C_H^i - C_H^n)(A^i C_H^i - A^k C_H^k)}{(A^i - A^k)(C_H^i - C_H^n) - (A^i - A^n)(C_H^i - C_H^k)} \quad (\text{ур. 51})$$

$$\varepsilon_{HL} = \frac{(A^i - A^k)(A^i C_H^i - A^n C_H^n) - (A^i - A^n)(A^i C_H^i - A^k C_H^k)}{(A^i - A^k)(C_H^i - C_H^n) - (A^i - A^n)(C_H^i - C_H^k)} \quad (\text{ур. 52})$$

$$\varepsilon_L = \frac{A^i A^k C_H^n (C_H^i - C_H^k) + A^k A^n C_H^i (C_H^i - C_H^k) - A^i A^n C_H^k (C_H^i - C_H^k)}{C l [(C_H^i - C_H^k)(A^i C_H^i - A^n C_H^n) - (C_H^i - C_H^n)(A^i C_H^i - A^k C_H^k)]} \quad (\text{ур. 53})$$

Ако е възможно да се избере такава област от спектъра, където само една от равновесните форми на реагента абсорбира, тогава изчисленията се опростяват. Ако се приеме, че при избраната дължина на вълната само депротонираната форма на реагента  $L$  абсорбира, то  $\varepsilon_{HL} = 0$ ;  $A = \varepsilon_L x l$ ;  $x = \frac{A}{\varepsilon_L l}$ . Замествайки получения израз за концентрацията  $x$

в уравнението за намиране на константата на дисоциация, получаваме уравнение с две неизвестни  $K_{HL}$  и  $\varepsilon_L$ :  $K_{HL} = \frac{C_H \frac{A}{\varepsilon_L l}}{C - \frac{A}{\varepsilon_L l}}$  (ур. 54)

Решавайки това уравнение според данните от два експеримента, получаваме прости формули за изчисление на константите:  $K_{HL}, \varepsilon_L$ :  $K_{HL} = \frac{A^i C_H^i - A^k C_H^k}{A^k - A^i}$  (ур.55);  $\varepsilon_L =$

$$\frac{A^i A^k (C_H^i - C_H^k)}{C l (A^i C_H^i - A^k C_H^k)} \quad (\text{ур. 56})$$

## ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

1. Възможността за свързване на метални йони с органични лиганди е добра перспектива за разработване на аналитични методи за детекция и определяне на метали в реални проби. За тази цел е необходимо да се познават свойствата както на металите, така и на използваните лиганди. За да се каже, че едно органично метално съединение е напълно охарактеризирано то трябва да се знаят уравнението на химичната реакция на образуване на комплексното съединение; стехиометричният състав на комплекса; равновесната константа на реакцията на комплексообразуване, както и стойността на рН на разтвора, при която се постига най-висока степен на образуване на комплекса. Познаването на условията за съществуване на стабилна форма на комплексното съединение в разтвор спомага както за неговото изолиране в чист вид, така и за детекция и определяне на неговите компоненти – на металния йон, чрез използване на подходящо количество лиганд и обратно.
2. За комплексообразуване с изявени хелатиращи свойства се предпочитат такива органични съединения, които да притежават повече донорни на електрони атоми за координиране в координационната сфера на металния йон комплексообразувател. Хидантоиновите производни и съединенията с азо-азометинови компоненти изпълняват основните изисквания за встъпване в комплексообразувателни процеси с йони на преходни метали, поради което интензивно се изследват техните комплексообразувателни свойства с цел използването им като сензорни молекули за откриване на метални йони в реални проби.
3. Заместените хидантоинови производни проявяват изявен афенитет към свързване с метални йони като се забелязва синергичната им роля при изследване на биологична активност на получените органометални форми. Хидантоиновите производни дават заявка като „приятелски молекули“ при откриване на метали в среди с различен матричен състав. Заслужава си да се изследват комплексообразувателните свойства на 3-амино-5,5-диметилхидантоина и 3-амино-5,5-дифенилхидантоина и техни производни, поради наличие на донорни на електрони групи както в хидантоиновото ядро, така и в страничните заместителни групи.
4. Азо-азометиновите многофункционалните съединения свързват в стабилни комплекси метални йони чрез координирането им към донорните на електрони азо ( $-N = N-$ ) и азометин ( $-CH = N-$ ) групи. Съединенията, които в допълнение съдържат и различни заместители в ароматните пръстени или групи могат да повишат или ограничат способността им да действат както сензорни молекули. Реакциите на

комплексообразуване на азосъединения с метални йони се извършват предимно при стойности на рН от 7 до 10 (буфер на Робинсон или фосфатен буфер).

5. Най-често докладвана стехиометрия за комплексообразуване метал-лиганд (хидантоиново/азо-азометиново производно) е 1 : 2.
6. За изследване на комплексообразователните равновесни процеси се използват различни математични подходи за определяне на стабилитетната константа на комплекса и установяване на стехиометричния му състав чрез обработка на данни от Uv-Vis спектрометричния анализ.

## ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Цел: Основна цел на дисертационната работа е изследване на комплексообразователни равновесни процеси с участие на метални йони и органични лиганди, съдържащи електрононорни групи за стабилно хелатно свързване, както и приложение на комплексообразователните свойства на изучените лиганди за откриване на метали в реални проби. За изпълнение на поставената цел бяха заложили следните задачи:

Задачи:

1. Изследване на възможността за встъпване на Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) и Pb(II) йони в комплексообразователни реакции с новосинтезирани производни на органични съединения от класове, дали широк научен отзвук като хелатиращи агенти: хидантоинови производни и азо-азометинови производни.

2. Изследвания в моделни разтвори на равновесни процеси между метални йони и органични лиганди (хидантоинови и азо-азометинови производни). Прилагане на волтаперометрията и UV-Vis спектрометрията за охарактеризиране на получените комплексни съединения.

2.1 Волтаперометрични анализи. Диференциално импулсна полярография (DPP) и циклична волтаперометрия за доказване получаването на комплексните съединения и изследване на възможността за детекция и определяне на метални йони в реални проби.

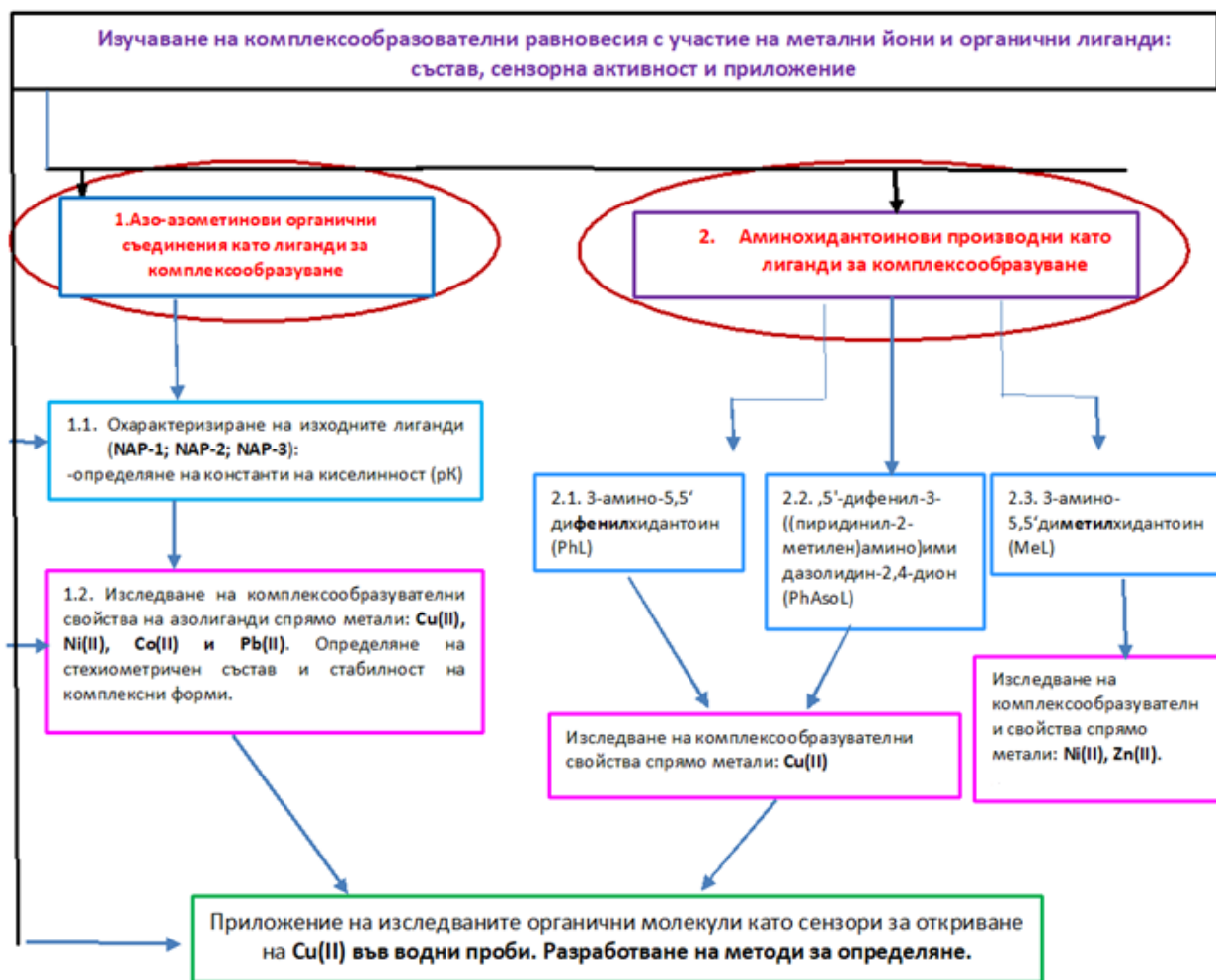
2.2 Определяне на стабилитетни константи на комплексни съединения чрез обработка на спектрометрични и волтаперометрични данни.

2.3 Спектрофотометрично определяне на стехиометричен състав на получените комплексни съединения.

3. Изолиране и охарактеризиране в чист вид на някои органометални съединения.

4. Изучаване на възможността за приложение на изследваните органични лиганди като сензорни молекули за откриване на метални йони във водни проби.

Схематично, основната цел и идея на дисертационния труд може да се представи както следва:



Фигура 15. Схематично представяне на основната цел на дисертационния труд

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### 1. Аминохидантоинови производни

#### *Изследване на комплексообразователни свойства на Cu(II) с 3-амино-5,5'-дифениламинохидантоин (PhL)*

*Синтез и изолиране в чист вид на 3-амино-5,5'-дифениламинохидантоин (PhL)*

Лигандът 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион се синтезира от 3-амино-5,5'-дифенилхидантоин (1,0 mmol) и 2-пиридинкарбоксалдехид (1,0 mmol) в присъствието на каталитично количество ледена оцетна киселина (3-4 капки), следвайки процедурата, дадена в [66].

*Експеримент 1: Приготвяне на изходни стандартни разтвори:* Бяха приготвени стандартни разтвори на Cu(II) и дифениламинохидантоин, както следва: Стандартен разтвор на мед с концентрация 0,01574 mol/L бе приготвен чрез разтваряне на Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O в дестилирана вода. Изходният воден разтвор на дифениламинохидантоин с концентрация 0,04690 mol/L бе приготвен чрез разтваряне на 1,388g от веществото в 100,0mL разтворител. Беше използван готов амонячен буферен разтвор (pH = 8,23 ± 0,01, Валерус БГ) с концентрация 0,1 mol/L като среда за образуване на комплексите.

*Експеримент 2: Волтамперометрично изследване на комплексообразователните свойства:*

*Апаратура и разтвори:* Волтамперометричните анализи бяха извършени с процесор 747 VA и стойка 747 VA от Metrohm (Швейцария). Използвани са статична живачна капка като (HMDE) работен електрод, сравнителен сребро-сребърно хлориден електрод (Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) и спомагателен платинов електрод.

*Процедура:* 10 mL амонячен буферен разтвор (0,1 mol/L; pH = 8,23 ± 0,01) и 10,0 µL от стандартния разтвор на мед се въвеждат в електрохимичната клетка. Кислородът се отстранява от разтвора чрез барботиране на чист азот през него в продължение на 10 минути. Катодният пик на Cu(II) се регистрира в DPP режим при амплитуда 50 mV; избрана бе скорост на сканиране на потенциала – 0,2 V/s (U.Step = 6 mV, T.Step = 0,6 s). Обеми от 5,0 µL до 100,0 µL от разтвора на аминоксидантоина бяха също въведени в електрохимичната клетка за анализ. След всеки добавен обем аминоксидантоин разтворът се продухва с азот в продължение на 5 минути. Аналитичният сигнал беше регистриран и бяха определени потенциала на пика и интензитета на тока.

*Експеримент 3: Синтез и изолиране в чист вид на медно-аминоксидантоинови комплекси:*

*Комплекс 1:* Комплексът  $[\text{CuPhL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  в метанол се получава както следва: 0,5 mmol (0,08524 g)  $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Merck, 99,5 %), разтворен в 10 mL метанол, се добавя капка по капка към 1 mmol (0,2650 g) аминокфенитоин, разтворен в смес от 10 mL от същия разтворител и 50  $\mu\text{L}$  метанолов разтвор на NaOH (0,1 mol/L). Полученият разтвор (pH =  $8,30 \pm 0,02$ ) се поставя във вакуум ексикатор над безводен  $\text{CaCl}_2$  при стайна температура. В рамките на една седмица от разтвора се образува зелена утайка. Добив: 61 %,  $[\text{CuL}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (Mr = 671,04 g/mol): 12,52 % (N); 53,70 % (C); 4,21% (H). Намерено: 11,43 % (N); 47,79 % (C); 4,11 % (H).

*Комплекс 2:* Cu(II) комплекс на 3-амино-5,5-дифенилхидантоин при pH 8,23  $[\text{CuPhL}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  се получава от разтвор на лиганда (1,0998 g) в амонячен буферен разтвор (0,1 mol/L) и съответния метален хлорид (0,5499 g), смесен в съотношение метал към лиганд  $\approx 1:2$ . Синият комплекс се получава като кристална утайка, която допълнително се филтрува, многократно се промива с метанол и се суши над  $\text{CaCl}_2$  в продължение на две седмици. Кристалите са стабилни при стайна температура и разтворими в алкохол и вода. Всички химикали са реактиви с аналитичен клас. Добив: 73%.  $[\text{CuPhL}_2(\text{NO}_3)_2(\text{OH}_2)_2]$  (Mr = 634,20 g/mol): 17,67 % (N); 56,82 % (C); 5,40 % (H). Намерено: 16,32 % (N); 54,12 % (C); 5,29 % (H).

*Експериментална работа върху приложение на комплексобразователните свойства на аминокхидантоиновите лиганди за определяне на медни йони в чешмяна вода в присъствие на желязо.*

*Волтаметрично поведение на Cu (II) в присъствието на 5,5'-дифенил-3-((пиридинил-2-метилен)амино)имидазолидин-2,4-дион (PhAsoL)*

*Експеримент 4: Електрохимични анализи*

*Използвани реактиви:*

Изходен разтвор от 0,01020 mol/L Cu(II) се приготвя чрез разтваряне на  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) в дейонизирана вода. Стандартен разтвор на Fe(III) (0,01523 mol/L в азотна киселина, Merck) беше използван по време на анализа за доказване на влиянието на пречещи компоненти. Стойността на концентрацията на изходния разтвор на лиганда е  $7,14 \times 10^{-3}$  mol/L, получен чрез разтваряне на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметилен)амино)имидазолидин-2,4-дион в метанол: вода = 1:10. Във всички експерименти беше използвана дейонизирана вода.

*Волтамперометрична процедура*

Волтаметричната процедура се извършва в три стъпки: (1) Поддържащият електролит (0,1 mol/L ацетатен буферен разтвор, pH 5,21 ± 0,02) се поставя в електрохимичната клетка; (2) аликвотната част от стандартните аналитични разтвори на Cu(II), PhAsoL и Fe бяха добавени впоследствие (3) и бяха определени техния потенциал и интензитета на пика. Преди всеки запис на сигнала, разтворът в електрохимичната клетка се продухва с азот за 10 минути. Представените резултати се отчитат като средна стойност от три независими измервания.

*Експеримент 5. Калибриране на аналитичната функция- метод на външния стандарт (калибровъчна графика)*

Приготвят се разтвори, съдържащ медни йони и 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (PhAsoL) в съотношение 1 : 10. Подходящите обеми от разтвора се въвеждат във волтаметрична клетка, съдържаща 7,0 mL ацетатен буферен разтвор: CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 5,01 ± 0,02). Волтаперограмите бяха записани след продухване на клетката за 300 s. Коефициентът на аналитичната функция бе получен от наколна на графичната зависимост на:  $I = f(C_{Cu})$ , за серия стандартни разтвори.

*Експеримент 6. Пробовземане и съхранение на водни проби за анализ и тестване на волтаперометричния метод за детекция на медни йони*

Определянето на медни йони се осъществява чрез анализ на два вида водни проби: чешмяна вода и проби от повърхностни води. Пробата от повърхностни води е взета от централния район на водосбора на река Тополница (България), съхранявана е в пластмасов контейнер от 1000 mL след добавяне на 5 mL концентрирана азотна киселина. Всички изследвани проби са анализирани за съдържание на мед малко след вземането им. Методите на стандартните добавки и на външния стандарт бяха избрани за определяне на концентрацията на анализа в пробите.

*Експеримент 7. Анализ на водни проби чрез волтаперометричния метод за определяне на медни йони*

Аликвотна част (0,150 mL) от анализирани водни проби се поставя във волтаперометрична клетка, съдържаща 7,0 mL ацетатен буферен разтвор: CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa (pH 5,21 ± 0,02) и 0,400 mL от изходния разтвор на лиганда. След 300 s продухване с чист азот се регистрира аналитичният сигнал, съответстващ на концентрацията на комплекс Cu(II)-PhL. Приложен е стандартен метод (метод на многократна стандартна добавка) за определяне на концентрацията на медта в разтвора като аликвотни обеми от калибровъчен разтвор се добавят към работния разтвор, съдържащ неизвестното количество аналит и катодните и анодните пикове се отчитат след всяка

нарастваща концентрация на анализа. Концентрацията на мед в пробата се изчислява по формулата:

$$C_{Cu(II)sample} = \frac{a_{(intercept)}}{b_{(slope)}}$$

където "a" и "b" са коефициентите на аналитичната функция, определени като наклон и отрез на калибровъчната графика.

*Експеримент 8.* Стандартният ICP-OES метод (индуктивно свързана плазмена оптична емисионна спектроскопия, метод: ISO 011885) чрез калибриране на оборудването със стандарти за прецизни резултати беше използван за определяне на общото съдържание на металите в пробите от повърхностни води. Спектрометърът Prodigy High Dispersion ICP-OES, Teledyne Leeman Labs, САЩ бе използван за регистриране на аналитичните резултати като бяха заложили следните апаратурни параметри: горелка с двоен изглед, циклонна камера за пръскане и концентричен пулверизатор: охлаждащ газ 18 L/min, спомагателен газ 0,5 L/min, пулверизатор газ 34 psi, RF мощност 1,2 kW, скорост на помпата 1,2 mL/min, време за поемане на пробата 30 s, време за интегриране 40 s. Ag с висока чистота 99,999 % бе използван за поддържане на плазмата и като газ-носител. За определяне на коефициента на аналитичната функция бяха приготвени стандарти за калибриране на серията чрез подходящо разреждане на: 1) многоелементен стандартен разтвор („Ultra science“, Партида: P00332), съдържащ 24 елемента в 5 % HNO<sub>3</sub> (Al, Ba, Be, Bi, B, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Ga, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Ni, K, Se, Na, Sr, Te, Tl, Zn) при концентрация 100 ±5 mg/L от всеки елемент и 2) стандартен разтвор на арсен (както в 5 % HNO<sub>3</sub>) 1000 ±3 mg/L (VHG Labs, партида: 112-0017). Средният аналитичен сигнал се изчислява чрез сканиране най-малко три пъти на всеки разтвор.

### *Изследване на комплексообразователни свойства на Ni(II) и Zn(II) с 3-амино-5,5'-диметилхидантоин (MeL)*

#### *Получаване в чист вид и охарактеризиране на комплексни съединения на метални йони с MeL*

*Експеримент 9. UV-Vis спектроскопия:* UV-Vis спектрите на съединенията бяха записани на двулъчев спектрофотометър Varian-Cary, използващ 1 cm оптичен път (вътрешна ширина на кварцовата кювета). Използваните разтвори за приложение на метода на Джоб за определяне на стехиометричното съотношение метал: лиганд в комплекса бяха приготвени както следва: Две серии с по десет разтвора в амонячен буфер разтвор (0,1 mol/L, pH = 8,23 ± 0,01, Валерус) за Ni(II) и алкален разтвор на KNO<sub>3</sub> (0,1 mol/L, pH = 8,30 ± 70

0,02) за Zn(II) йони с различни концентрации на метала и лиганд, но подържана еднаква сума от концентрациите и компонентите във всеки разтвор се приготвя с помощта на изходни разтвори на Ni(II) (0,01704 mol/L), Zn(II) (0,01210 mol/L) и 3-амино-5,5-диметилхидантоин (0,1731 mol/L). Изходните разтвори на метали и лиганд бяха приготвени чрез разтваряне на NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и 3-амино-5,5-диметилхидантоин в дейонизирана вода.

#### *Експеримент 10. Електрохимични изследвания:*

*Използвани разтвори:* Като електролитни среди за волтаперометричните анализи бяха използвани 0,1 mol/L амонячен буферен разтвор (pH 8,23 ± 0,01, Валерус) и алкален разтвор на 0,1 mol/L KNO<sub>3</sub> (pH 8,30 ± 0,02). Изходните разтвори на Ni(II) (0,01704 mol/L), Zn(II) (0,01210 mol/L) и 3-амино-5,5'-диметилхидантоин (0,1731 mol/L) бяха използвани за полярографиране чрез предварително подходящо разреждане в електролитната клетка

*Процедура:* Процедурите за записване на волтаперограмите в двата работни режима е подобна на тази, описана в предходната точка.

*Циклична волтаперометрия (CV):* 10 mL обем от съответния поддържащ електролит и 5 µL от изходния разтвор на металния йон се отпипетирват в електрохимичната клетка. Кислородът от разтвора се отстранява чрез барботиране на чист азот през разтвора в продължение на 10 минути. Волтамограмите бяха регистрирани при следните параметри: работен електрод: висящ електрод с живачна капка (HMDE), време на отлагане: 60 s, стъпка на напрежение 5 mV, скорост на сканиране на потенциала 1 V/s. Обеми от 5 до 400 µL от изходните разтвори на лиганда бяха добавени последователно в клетката. Разтворите се продухват с азот в продължение на 5 минути и аналитичният сигнал се регистрира след всяко добавяне на лиганд.

*Диференциална импулсна полярография (DPP):* Обеми от разтворите на KNO<sub>3</sub> (10 ml) и амонячния буферен разтвор (10 mL) бяха въведени в електрохимичната клетка. Добавят се 5,0 µL от работните разтвори на Zn (II) и Ni (II) и кислородът се отстранява чрез барботиране на чист азот през разтвора в продължение на 10 минути. Катодният пик на Ni(II) се регистрира от DPP при амплитуда -50 mV и скорост на сканиране на потенциала 0,1 V/s (U.Step = 6 mV, T.Step = 6 s). Анодните пикове на Zn(II) също бяха регистрирани при същите параметри на клетката. Измерват се интензитета на аналитичния сигнал и потенциала при всяка стъпка. Обеми (от 5,0 µL до 0,400 mL) от работния разтвор на 3-амино-5,5-диметилимидазолидин-2,4-дион се въвеждат в клетката и разтворът се продухва с азот в продължение на 3 минути. След това се регистрира аналитичният сигнал и се измерват потенциала на пика и тока.

*Експеримент 11. FTIR спектрални анализи:*

FTIR спектрите на съединенията са записани в таблетки KBr със спектрофотометър Varian 660 FTIR в диапазон от 4400 до 600  $\text{cm}^{-1}$ . Всички проби бяха сканирани 256 пъти и сигналите бяха регистрирани с разделителна способност 2  $\text{cm}^{-1}$  като осреднена стойност.

*Експеримент 12. Квантово-химични изчисления*

Оптимизирането на молекулярната геометрия и електронната структура на изследвания лиганд и неговите Zn(II) и Ni(II) комплекси бяха извършени със софтуерен пакет GAUSSIAN 09W, използвайки DFT (теория на функционалната плътност) с неограничена вълнова функция с използване на B3LYP (UB3LYP) в комбинация със стандартните 6-31+G(d,p) базисна настройка във вакуум. Квантово химичните изчисления бяха извършени в катедра Органична химия.

## **2. Изследвания с азометинови лиганди**

*Експеримент 1:* Приготвяне на стандартен разтвор на NaOH (0,09075 mol/L) чрез директно титруване със стандартен разтвор на HCl ( $C_{\text{HCl}} = 0,09995 \text{ mol/L}$ ) при индикатор метилоранж.

*Експеримент №2:* Приготвяне на стандартни разтвори на използваните лиганди: N-AMP-1 (L1), N-AMP-2 (L2), N-AMP-3 (L3). Разтворите на органичните лиганди бяха приготвени в диметилформамид (ДМФ, DMF) както следва: 1) измерени бяха точно определени количества от изходните субстанции: 0,01461g от N-AMP-1, 0,01396g N-AMP-2 и 0,01596g N-AMP-3 и 2) измерените количества бяха разтворени в мерителна колба с вместимост 100,0 mL

*Експеримент №3:* Потенциометрично титруване на N-AMP-1, N-AMP-2 и N-AMP-3 за определяне на киселино основни константи. За провеждане на експеримента: 2,00 mL от разтвора на азосъединението (N-AMP-1 ( $C_{\text{N-AMP-1}} = 3,40 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ); N-AMP-2 ( $C_{\text{N-AMP-2}} = 3,255 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) и N-AMP-3 ( $C_{\text{N-AMP-3}} = 3,71 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) се поставят в бехерова чаша. Прибавят се 25,0 mL дестилирана вода и магнитна бъркалка. При непрекъснато разбъркване на разтвора се прибавят бавно, на порции количества от титранта NaOH (разреден разтвор с концентрация  $C_{\text{NaOH}} = 9,075 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ). Титруванията бяха извършени с рН-метър (Jayweu) с комбиниран стъклен електрод, предварително активизиран с буферни разтвори с рН 4,00 и 7,00.

Константите на киселинност бяха определени чрез изследване на функциите:  $pH = f(V_{NaOH})$  и  $pH = f\left(\lg \frac{C_{acid}^0 \cdot V_{acid}^0}{C_{base}^0 \cdot V_{base}^0} - 1\right)$ , използвайки данните от титруванията, представени в Таблицы 2-4. От потенциометричните данни бе изследвана зависимостта на pH на разтвора от обема на титранта. От инфлексните точки на титрувалните криви по уравнението на Henderson-Hasselbalch (ур. 1) се изчисляват стойностите на константите на киселинност.

**Таблица 3.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-1.

$V_{NaOH}$	0,00	0,02	0,05	0,13	0,20	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
pH	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,40	4,43	4,50	4,58
$\lg \left(\frac{C_{кис.}^0 \cdot V_{кис}^0}{C_{осн.}^0 \cdot V_{осн}^0} - 1\right)$	-	2,57	2,17	1,75	1,56	1,38	1,15	0,813	0,603	0,440

2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00	5,50	6,00	6,50	7,00	7,50
4,67	4,77	4,90	5,06	5,23	5,47	5,78	6,18	6,82	7,74	8,18
0,300	0,180	0,059	-0,057	-0,180	-0,300	-0,600	-0,810	-1,14	-3,08	-

8,00	8,50	9,00	9,50	10,50	12,50
8,41	8,54	8,63	8,70	8,76	8,96
-	-	-	-	-	-

**Таблица 4.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-2.

$V_{NaOH}$	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50
pH	3,97	4,35	4,78	5,54	6,54	6,97	7,24	7,43	7,58	7,63
$\lg \left(\frac{C_{кис.}^0 \cdot V_{кис}^0}{C_{осн.}^0 \cdot V_{осн}^0} - 1\right)$	-	1,13	0,790	0,578	0,413	0,272	0,143	0,021	-0,100	-0,226

5,00	5,50	6,50	7,50	8,50	9,50	10,50	11,50	12,50	13,50	14,50
7,72	7,79	7,85	7,91	7,95	8,03	8,11	8,18	8,24	8,30	8,35
-0,362	-0,517	-0,984								

**Таблица 5.** Данни от потенциометричното титруване на N-AMP-3.

$V_{NaOH}$	0,00	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
pH	4,04	4,59	5,73	6,70	7,10	7,27	7,45	7,56	7,65	7,74	7,80
$\lg \left(\frac{C_{кис.}^0 \cdot V_{кис}^0}{C_{осн.}^0 \cdot V_{осн}^0} - 1\right)$	0,00	1,19	0,856	0,649	0,490	0,356	0,237	0,126	0,019	-0,0873	-0,196

*Експеримент №4:* Приготвяне на буфер на Робинсън (0,04 mol/L): Бритън-Робинсън буфер (известен още като буфер на Робинсън, BRB) е "универсален" pH буфер, се използва за обхвата на pH от 2 до 12. Състои се от смес от киселини с намаляваща сила (нарастваща  $pK_a$ ), така че промяната в pH да е приблизително пропорционална на количеството добавена основа. Състои се от смес от 0,04 mol/L  $H_3BO_3$ , 0,04 mol/L  $H_3PO_4$  и 0,04 mol/L  $CH_3COOH$  която се титрува до желаното pH с 0,2 mol/L NaOH.

*Експеримент №5: Приготвяне на разтвори на метални йони за спектрофотометрични изследвания:*

Стандартен разтвор на Cu(II) с концентрация  $3,41 \times 10^{-4}$  mol/L, приготвен чрез разтваряне на  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в дестилирана вода. Разтворите с по-ниска концентрация на Cu(II) са получени чрез разреждане на концентрирания разтвор.

Стандартен разтвор на Co(II) с концентрация  $3,28 \times 10^{-4}$  mol/L, приготвен чрез разтваряне на  $\text{CoCl}_2$  в дестилирана вода. Разтворите с по-ниска концентрация на Co(II) са получени чрез разреждане на концентрирания разтвор.

Стандартен разтвор на Pb(II) с концентрация  $3,02 \times 10^{-4}$  mol/L, приготвен чрез разтваряне на  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  в дестилирана вода. Разтворите с по-ниска концентрация на Pb(II) са получени чрез разреждане на концентрирания разтвор.

Стандартен разтвор на Ni(II) с концентрация  $3,41 \times 10^{-4}$  mol/L, приготвен чрез разтваряне на  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в дестилирана вода. Разтворите с по-ниска концентрация на Ni(II) са получени чрез разреждане на концентрирания разтвор.

Приготвянето на изходните разтвори на N-AMP-1, N-AMP-2 N-AMP-3 са описани в експеримент № 3.

*Използвана апаратура:* Аналитична везна; Мерителни колби от 10,0 mL, 100,0 mL; Спектрофотометър Cary 5E-UV-VIS-NIR

*Методика за анализ:* Бяха приготвени серии разтвори в мерителни колби от 10,0 mL с вариращи концентрации на азобагила и на металните йони (Табл.6-9).

**Таблица 6.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Cu-N-AMP-1 по метода на Джоб.

№	Молна фракция	N-AMP-1/N-AMP-2/ N-AMP-3, $C=3,26 \times 10^{-4}$ mol/L [mL]	Разтвор на Cu(II) $C=3,41 \times 10^{-4}$ mol/L [mL]	Буфер на Робинсон, [mL]
1	0,1	2,25	0,25	3
2	0,2	2,00	0,50	3
3	0,3	1,75	0,75	3
4	0,4	1,50	1,00	3
5	0,5	1,25	1,25	3
6	0,6	1,00	1,50	3
7	0,7	0,75	1,75	3
8	0,8	0,50	2,00	3
9	0,9	0,25	1,25	3
10	1,0	0	2,50	3

**Таблица 7.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Co-N-AMP-1 по метода на Джоб.

№	Молна фракция	N-AMP-1/N-AMP-2/ N-AMP-3, C=3,26×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Разтвор на Co(II) C=3,28×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Буфер на Робинсон, [mL]
1	0,1	2,25	0,25	3
2	0,2	2,00	0,50	3
3	0,3	1,75	0,75	3
4	0,4	1,50	1,00	3
5	0,5	1,25	1,25	3
6	0,6	1,00	1,50	3
7	0,7	0,75	1,75	3
8	0,8	0,50	2,00	3
9	0,9	0,25	1,25	3
10	1,0	0	2,50	3

**Таблица 8.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Ni-N-AMP-1 по метода на Джоб.

№	Молна фракция	N-AMP-1/N-AMP-2/ N-AMP-3, C=3,26×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Разтвор на Ni(II) C=3,41×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Буфер на Робинсон, [mL]
1	0,1	2,25	0,25	3
2	0,2	2,00	0,50	3
3	0,3	1,75	0,75	3
4	0,4	1,50	1,00	3
5	0,5	1,25	1,25	3
6	0,6	1,00	1,50	3
7	0,7	0,75	1,75	3
8	0,8	0,50	2,00	3
9	0,9	0,25	1,25	3
10	1,0	0	2,50	3

**Таблица 9.** Приготвяне на серия на разтворите за определяне на стехиометрията на комплекса Pb-N-AMP-1 по метода на Джоб.

№	Молна фракция	N-AMP-1/N-AMP-2/ N-AMP-3, C=3,26×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Разтвор на Pb(II) C=3,02×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Буфер на Робинсон, [mL]
1	0,1	2,25	0,25	3
2	0,2	2,00	0,50	3
3	0,3	1,75	0,75	3
4	0,4	1,50	1,00	3
5	0,5	1,25	1,25	3
6	0,6	1,00	1,50	3
7	0,7	0,75	1,75	3
8	0,8	0,50	2,00	3
9	0,9	0,25	1,25	3
10	1,0	0	2,50	3

*Експеримент №6: Волтампетричне изследвания на изходните лиганди и образуваните метални комплекси.*

*Изходни продукти:* Разтвори на азобагрилата описани в експеримент № 3; Разтвори на металните йони описани в експеримент № 5; Амонячен буферен разтвор (0,1 mol/L) с рН рН 10,35 ± 0,02).

*Използвана апаратура:* Metrohm 797 VA процесор със стенд: 797 VA; Микропипети от 50,0; 100,0; 200,0 µL.

*Волтампетрична процедура:* Във електрохимичната клетка се внасят 7,0 mL от амонячния буфер (рН 10,35 ± 0,02). Волтампетричните се регистрират в DPP (от +0,4V до -0,6V) и CV (от +0,3V до -0,3V) режим. Електрохимичната клетка се състои от: Работен електрод – HMDE електрод с висяща живачна капка или твърд Pt електрод; сравнителен електрод: сребро-сребърно хлориден (Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L)) и спомагателен въглероден електрод. След регистриране на волтампетричната на електролитния фон (при предварително продухване на разтвора с инертен газ в продължение на 300s) в клетката се внасят последователно 3 добавки по 500 µL от разтвора на съответния метален йон. След всяка добавка се регистрира графиката на зависимостта  $I=f(E_p)$  в DPP и CV режими, след което към разтвора се добавят и аликвотни количества от разтворите на лигандите (100, 200, 300 µL), така че концентрацията на лиганда достига количество 2 пъти по – голямо от концентрацията на металния йон. Получени са резултатите се обработват в програмата Origin Pro.

*Експеримент 7. Потенциометрични измервания за определяне на рК стойности и стабилитетни константи на получените комплексни съединения*

За потенциометричните измервания на рН на буферните разтвори, рК константите на лигандите и определяне на стабилността на комплексите е използван дигитален рН – метър (Janwey) с комбиниран стъклен електрод, магнитна бъркалка и полумикробюрета с точност ±0,01 mL. За всяко титруване, 3,00 mL от изходните разтвори на N-фталимид азоазометиновите производни се титруват със стандартизирана основа (0,01220 mol/L NaOH). Данните (обем на титранта спрямо рН) бяха обработени със софтуер Origin8Pro.

*Експеримент №8. Фотометрични изследвания*

Разтворите, използвани за флуориметричните изследвания бяха приготвени от изходните стандартни разтвори на лигандите и металните йони след съответното разреждане с дестилирана вода:

**Таблица 10.** Приготвяне на серия на разтворите за флуориметрично изследване на N-AMP-1 с металните йони.

№	N-AMP-1/N-AMP-2/ N-AMP-3, C=3,26×10 <sup>-4</sup> mol/L [mL]	Me, [mL]	Буфер на Робинсон, [mL]	H <sub>2</sub> O, [mL]
1	0,50	0,50(Ni)	2,00	2,00
2	0,50	0,25(Ni)	2,00	2,25
3	0,50	0,50(Co)	2,00	2,00
4	0,50	0,25(Co)	2,00	2,25
5	0,50	0,50(Pb)	2,00	2,00
6	0,50	0,25(Pb)	2,00	2,25
7	0,50	0,50(Cu)	2,00	2,00
8	0,50	0,25(Cu)	2,00	2,25

Флуоресцентните спектри бяха записани със спектрофлуорометър FluoroLog 3-22 в диапазона 200-800 nm с разделителна способност 0,5 nm и монохроматори с двойна решетка, с дължина на вълната на възбуждане близо до максимумите на абсорбция на лигандите.

*Експеримент 9. Получаване и охарактеризиране на азо-азометинови лиганди*

*Синтез на азобагрила:* Изследваните азо съединения бяха синтезирани, пречистени и охарактеризирани спектрално в катедра Органична химия при ХТМУ-София.

**Синтез на съединение N-AMP-1:** Използвани материали:

- 2-амино-5-нитробензонитрил Салицилалдехид; N-аминофталимид; Солна киселина
- Натриев нитрит; Натриев хидроксид; Етанол

*Синтез на (E) -2 - ((3-формил-4-хидроксифенил) диазенил) -5- Нитробензонитрил, Az:* 112 mmol от 2-амино-5-нитробензонитрил се разтварят в 8 mL солна киселина (или 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за анилини, съдържащи EW групи) и 6 mL вода. Охлаждането се осъществява чрез разбъркване в ледена баня до 0°C, след това в разтвор на азо-имин (енол), хидразон-имин (кето), азо-имин (енол), азо-енамин (кето) Схема 1. На капки се прибавят 12 mmol натриев нитрит във вода (12 mL) 15 min и реакционната смес се разбърква допълнително в продължение на 20 min в ледената баня при 0 - 5 ° C. На капки се прибавя студен диазониев разтвор в разтвор на 12 mmol салицилалдехид в 30 mL 10% натриев хидроксид и 10 mL наситен разтвор на натриев карбонат по време на периода 30 min при 0°C с разбъркване. Сместа се разбърква още 1 час при 0 - 5 ° C и след това 1 час при стайна температура. След този период продуктите се кристализират в продължение на 2 часа при стайна температура и след това се събират чрез филтруване и се промива със 100 mL разтвор на NaCl (10%) и

100 mL вода. След това твърдите вещества се изсушават под вакуум при 50 °C за една нощ. Продуктите се прекристализират в етанол.

*Синтез на N-фталимид азо-азометин:* Разтвор от 6 mmol (0.97 g) N-аминофталимид, 6 mmol азо багрило и каталитично количество трифлуороцетна киселина в абсолютен етанол (50 mL) се кипи в продължение на 10 h. След охлаждане и изпаряване на разтворителя, суровият продукт се изолира и прекристализира два пъти в етанол, след това се суши във вакуумна сушилня в продължение на 24 часа при 50 ° C . N-AMP-1 се синтезира от Az 18 mmol (1,77 g) и N-аминофталимид 6 mmol (1,47 g), добив 64%, т.т. 173 - 176 ° C.

***Синтез на съединение N-AMP-2:*** Използвани материали

- 4-бромо-2-метиланили; Салицилалдехид; N-аминофталимид; Солна киселина
- Натрий нитрит; Натриев хидроксид; Етанол

*Синтез на (E) -5 - ((4-бромо-2-метилфенил) диазенил) -2- Хидроксибензалдехид, Az2:* 12 mmol 4-бромо-2-метиланилин се разтварят в 8 mL солна киселина (или 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за анилини, съдържащи EW групи) и 6 mL вода. Охлаждането се осъществява чрез разбъркване в ледена баня до 0°C, след това в разтвор на азо-имин (енол), хидразон-имин (кето), азо-имин (енол), азо-енамин (кето) Схема 1. На капки се прибавят 12 mmol натриев нитрит във вода (12 mL) 15 min и реакционната смес се разбърква допълнително в продължение на 20 min в ледената баня при 0 - 5 ° C. На капки се прибавя студен диазониев разтвор в разтвор на 12 mmol салицилалдехид в 30 mL 10% натриев хидроксид и 10 mL наситен разтвор на натриев карбонат по време на периода 30 min при 0°C с разбъркване. Сместа се разбърква още 1 час при 0 - 5 °C и след това 1 час при стайна температура. След този период продуктите се кристализират в продължение на 2 часа при стайна температура и след това се събират чрез филтруване и се промива със 100 mL разтвор на NaCl (10%) и 100 mL вода. След това твърдите вещества се изсушават под вакуум при 50 °C за една нощ. Продуктите се прекристализират в етанол (Схема 2).

*Синтез на N-фталимид азо-азометин:* Разтвор от 6 mmol (0.97 g) N-аминофталимид, 6 mmol азо багрило и каталитично количество трифлуороцетна киселина в абсолютен етанол (50 mL) се кипи в продължение на 10 h. След охлаждане и изпаряване на разтворителя, суровият продукт се изолира и прекристализира два пъти в етанол, след това се суши във вакуумна сушилня в продължение на 24 часа при 50 ° C. N-AMP-2 се синтезира от Az 2 6 mmol (1,91 g) и N-аминофталимид 6 mmol (1,47 g), добив 81%, т.т. 259 - 261 ° C.

### **Синтез на съединение N-AMP-3: Използвани материали**

- 4-метоксианилин; Салицилалдехид; N-аминофталимид; Солна киселина
- Натрий нитрит; Натриев хидроксид; Етанол

*Синтез на (E) -2-хидрокси-5 - ((4-метоксифенил) диазенил) Бензалдехид, Az 3:* 12 mmol 4-метоксианилин се разтварят в 8 mL солна киселина (или 4 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за анилини, съдържащи EW групи) и 6 mL вода. Охлаждането се осъществява чрез разбъркване в ледена баня до 0°C, след това в разтвор на азо-имин (енол), хидразон-имин (кето), азо-имин (енол), азо-енамин (кето) Схема 1. На капки се прибавят 12 mmol натриев нитрит във вода (12 mL) 15 min и реакционната смес се разбърква допълнително в продължение на 20 min в ледената баня при 0 - 5 ° C. На капки се прибавя студен диазониев разтвор в разтвор на 12 mmol салицилалдехид в 30 mL 10% натриев хидроксид и 10 mL наситен разтвор на натриев карбонат по време на периода 30 min при 0°C с разбъркване. Сместа се разбърква още 1 час при 0 - 5 ° C и след това 1 час при стайна температура. След този период продуктите се кристализират в продължение на 2 часа при стайна температура и след това се събират чрез филтруване и се промива със 100 mL разтвор на NaCl (10%) и 100 mL вода. След това твърдите вещества се изсушават под вакуум при 50 °C за една нощ. Продуктите се прекристализират в етанол.

*Синтез на N-фталимид азо-азометин:* Разтвор от 6 mmol (0,97 g) N-аминофталимид, 6 mmol азо багрило и каталитично количество трифлуороцетна киселина в абсолютен етанол (50 mL) се кипи в продължение на 10 h. След охлаждане и изпаряване на разтворителя, суровият продукт се изолира и прекристализира два пъти в етанол, след това се суши във вакуум сушилня в продължение на 24 часа при 50 ° C. N-AMP-3 се синтезира от Az 3 6 mmol (1.53 g) и N-аминофталимид 6 mmol (1,47 g), добив 67%, т.т. 208-210 ° C.

*Експеримент 10. Тестване на азо-азометиновите лиганди за сензорна активност спрямо медни йони във водни проби*

*Вземане на проби повърхностни води*

Изследваните проби от повърхностни води бяха от две точки на водосбора на р. Тополница (България): S1: р. Тополница, преди р. Пирдопска (GPS: N42 39 27 E24 08 15) и S2: р. Медецка при ВЕЦ; (водноелектрическа централа) (GPS: N42 39 05 E24 09). Пробите бяха съхранявани в пластмасов контейнер от 250 ml при добавяне на 3 ml азотна киселина. Пълният химичен състав на пробите бе определен чрез стандартен ICP-OES метод (индуктивно свързана плазмена оптична емисионна спектроскопия, метод: ISO 011885) с

помощта на Prodigy High Дисперсионен ICP-OES, Teledyne Leeman Labs, САЩ, с описани експериментални условия в Експериментална част, т1, *Експеримент 5*.

*Процедурата за определяне на съдържанието на медните йони се извършва в три стъпки:*

1) във волтаметричната клетка (50,0 mL) се добавят 7,0 ml амонячен буферен разтвор, подходящ обем лиганд (N-AMP-3, L3) и 0,100 ÷ 0,150 ml от анализирана вода проби 2) след 300 s продухване с чист азот беше регистриран аналитичният сигнал, съответстващ на комплекса Cu(II)-L3 3) Смесен разтвор (разтвор за калибриране) от медни йони и N-фталимид азо-азометин (N-AMP-3) в съотношение 1:10 бяха приготвени и бяха записани волтаперограмите на зависимостта  $I = f(E_p)$ . Използван е методът на външния стандарт за определяне на коефициента на аналитична функция  $I = f(C_{Cu}, \text{mol/L})$ , където "I" е токът в цикличната волтаперометрия. Концентрацията на Cu(II) се изчислява чрез прилагане на метода на многократната стандартна добавка като аликвотни обеми от калибровъчния разтвор на комплекса се добавят към работния разтвор, съдържащ неизвестното съдържание медни йони и интензитетите на катодните и анодните пикове бяха определени след всяка нарастваща концентрация на анализа. Концентрацията на мед в пробата се изчислява по формулата, дадена в Експериментална част, т1, *Експеримент 7*.

## РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

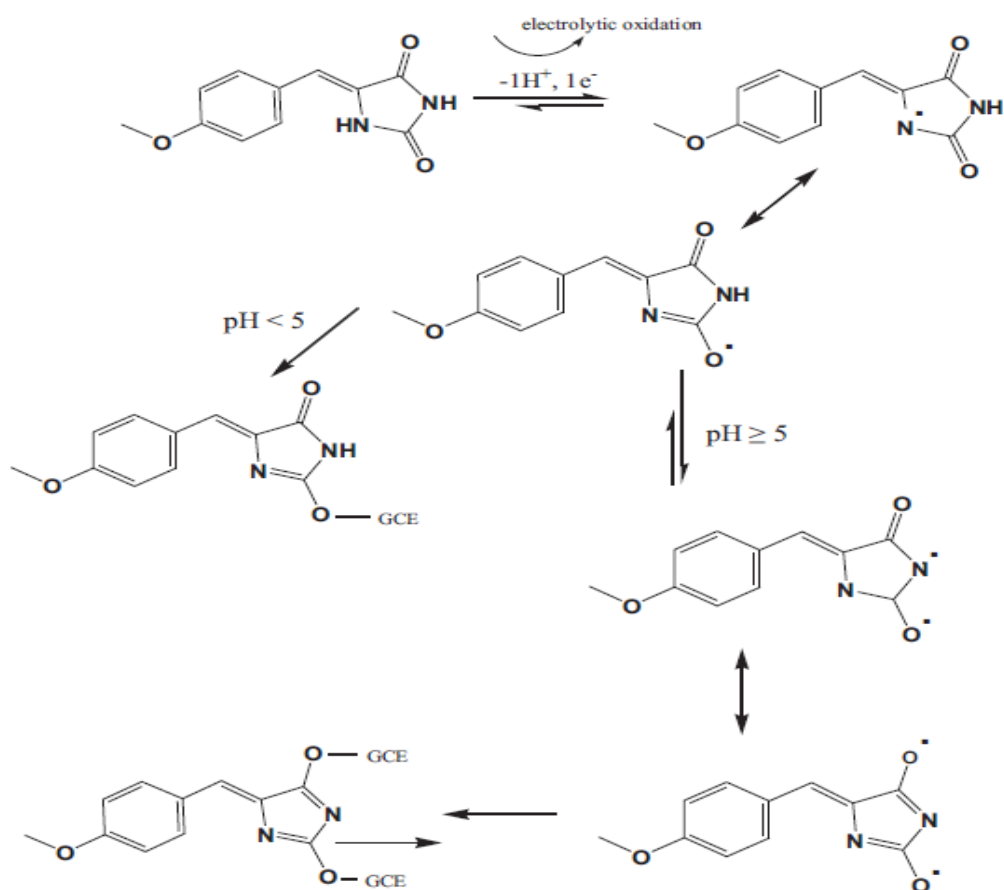
### ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛНИ СВОЙСТВА НА Ni(II), Zn(II) и Cu(II) С АМИНОХИДАНТОИНОВИ ПРОИЗВОДНИ

#### *1 Изследване на комплексобразователни свойства на Ni(II), Zn(II) Cu(II) с 3-амино-5,5'-диметиламинохидантоин (MeL) чрез спектрлни и електрохимични методи*

Образуването и изолирането на метални комплекси в чист вид зависи от селективността и свойствата както на металния йон, така и на лиганда. Поради това комплексобразователните свойства на Ni(II) и Zn(II) с 3-амино-5,5'-диметилхидантоиновия (3-амино-5,5'-диметилимидазолидин-2,4-дион) лиганд бяха изучени в моделни водни разтвори чрез прилагане на волтаперометрични и UV-Vis спектроскопски методи. За да се докажат теоретично структурите на изолираните комплексни съединения бяха използвани и квантовохимични изчисления (DFT).

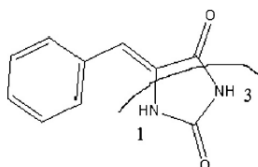
#### *Електрохимично охарактеризиране на комплексните съединения в разтвор*

Основната цел на електрохимичното изследване бе да се определят стехиометричните коефициенти и стабилността на комплексните съединения. Полярографията е класически използвана за изследване на комплексобразователни процеси между органични/неорганични лиганди и метални йони и изучаване на стабилността на получените комплексни форми в различни експериментални среди [227]. Относително голям дял полезна информация в тази насока за целите на анализа е получена чрез прилагане на волтаперометрични методи, особено когато кривите ток-напрежение се получават при използване на живачен електрод (капещ живачен електрод, DME). *Petr Zuman, 2006* [229] съобщава, че хидантоинови производни могат да бъдат определени волтаперометрично благодарение на образуването на комплексни съединения с живака (когато електродът е живачен) и регистриране на анодни вълни. *Erum Nosheen и сътрудници* [230] докладват за електрохимичното окисление на биологично активни хидантоинови производни. Те установяват, че хидантоините могат да бъдат окислени на стъкловъглероден електрод (GC) като процесът е дифузионно контролиран, квазиобратим, рН зависим и с обмен на еднакъв брой електрони и протони (Фиг.16):

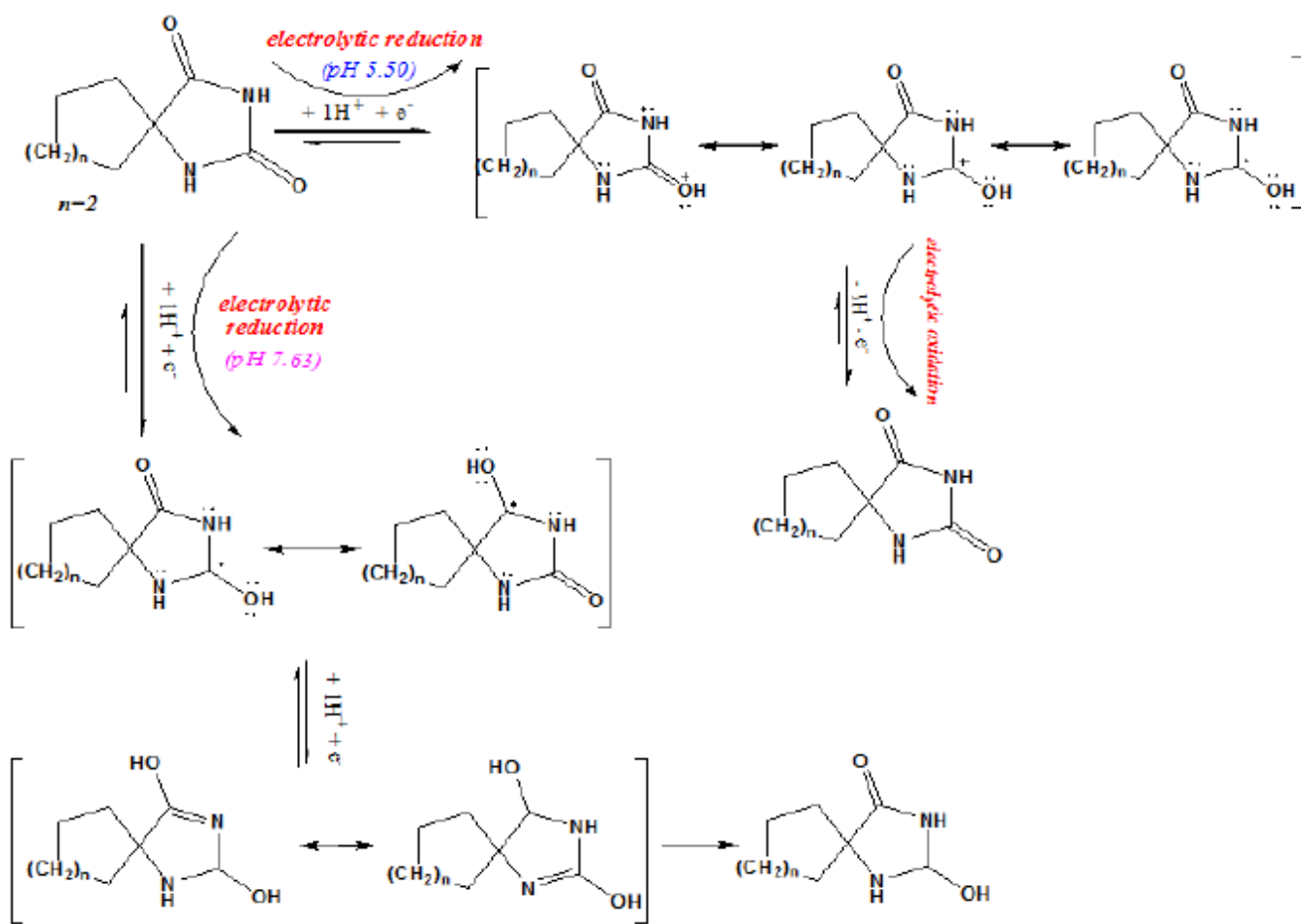


**Фигура 16.** Електрохимично окисление на хидантоинови производни на GC електрод [227].

Основното, което *Erum Nosheen* и *сътрудници* [230] обобщават е, че в протонния обмен са включени  $\text{-NH}$  групите от хидантоиновото ядро:



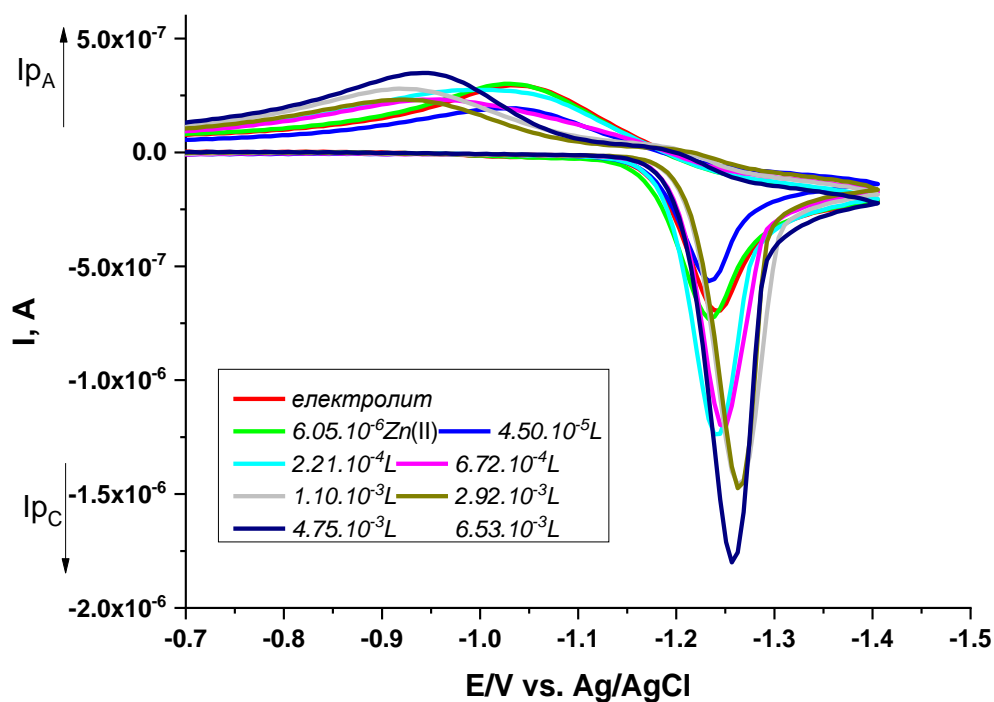
Електрохимичното поведение на серия биологично активни циклоспирохидантоини е изследвано и от *С. Георгиева* и *сътрудници* [231]. Предложените от тях механизми на спиро-5-хидантоините биха могли да бъдат от съществено значение по отношение на скритите пътища, чрез които тези съединения упражняват своите биохимични действия:



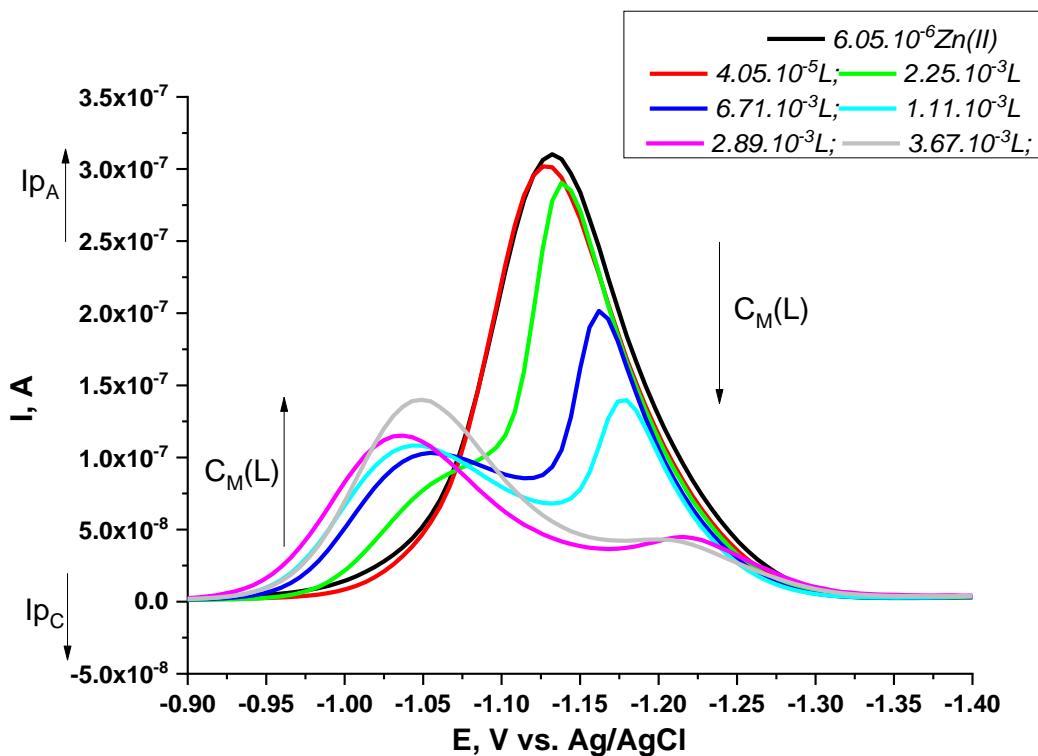
Фигура 17. Предложен редокси механизъм на биологично активен спирохидантоин [231].

При изследването на комплексобразователните свойства на  $Ni(II)$  и  $Zn(II)$  с аминоксидантоинови производни бяха използвани циклична (CV) и диференциално импулсна волтаперометрия (DPP). С тези техники бе проследено редокси поведението на комплексите:  $Ni(II)$ -3-амино-5,5-диметилхидантоин в амонячен буферен разтвор ( $pH = 8,23$ ) и  $Zn(II)$ -3-амино-5,5-диметилхидантоин в разтвор на  $NaOH$  ( $pH = 8,30$ ) с  $KNO_3$  за подържане на общата йонна сила. Получената циклична волтамограма на  $Zn(II)$  при  $pH = 8,30$  съответства на тази, известна в литературата [232]. Наблюдавани бяха два пика при потенцили  $E_{red} = -1,25\ V$  и  $E_{ox} = -1,060\ V$  (Фиг. 18). Появата на съответен пик на окисление при сканирането в обратна посока по принцип показва обратимост или квази-обратимост на електродния процес при минимално разстояние между двата пика, катоден и аноден [227]. В нашия случай, получените съотношения на интензитетите на катодния и анодния ток са по-малки от единица, както и разстоянието между двата пика,  $\Delta E_p$  [ $\Delta E_p = (E_{pc} - E_{pa})$ ] е  $0,190\ V$ , което предполага необратим характер на електродния процес [233]. Беше тествана зависимостта на интензитета на пика на тока спрямо концентрацията на комплекса  $Zn(II)$ -L. Получените резултати (Фиг. 18) показват, че пикът на катодния ток на цинковия комплекс нараства с увеличаването на концентрацията на лиганда до

$6,53 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , като се наблюдава слабо изместване на сигнала в отрицателна посока. Това от своя страна доказва образуването на комплекс, тъй като при образуване на комплексни форми, волтаметричният сигнал се повлиява не само от асоциацията/дисоциацията, но също и от транспортиране на металите към повърхността на електрода. Не само изместването на потенциала отразява получаването на комплексни форми в разтвор, но и текущи вариации в интензивността на тока също могат да са сигнал за комплексобразуване [234]. Различно волтапрометрично поведение на система Zn(II)-3-амино-5,5-диметилхидантоин при посочените условия бе наблюдавано при използване на DPP техника-анодно и катодно (Фиг. 19). Наблюдава се аноден пик при  $E_{\text{pox}} = -1,15 \text{ V}$ , съответстващ на анодното окисление на метала след предварителната му редукция до Zn(Hg) (Фиг. 19) и поява на нов сигнал при  $E_{\text{ox}} = -1,04 \text{ V}$  след прибавяне на лиганд. Може да се види, че с увеличаване на концентрацията на лиганда (от  $2,25 \times 10^{-3}$  до  $3,67 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ) височината на тока при  $E_{\text{ox}} = -1,04 \text{ V}$  се повишава, а тази при  $E_{\text{ox}} = -1,15 \text{ V}$  съответно намалява. Всичко това доказва комплексобразуване, но и показва, че полученият комплекс е инертен, с необратима редукция, което не позволява полярографски да бъде определена стабилитетната му константа [235].



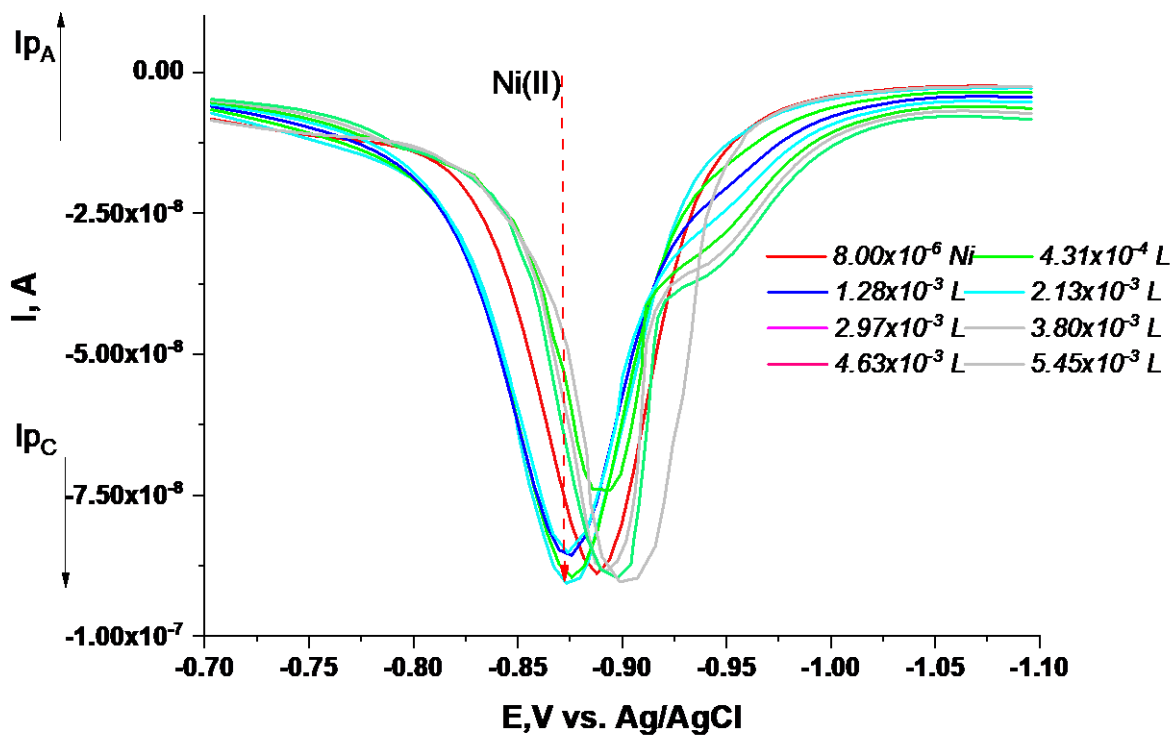
**Фигура 18.** Циклични волтаперограми на  $6,05 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  Zn(II) и комплекса: Zn(II)-L при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,00 \times 10^{-5}$  до  $7,00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , при  $\text{pH} = 8,30$  и скорост на сканиране на потенциала  $0,1 \text{ V/s}$ .



**Фигура 19.** Диференциално импулсни волтамперограми (анодна разгъвка) на  $6,050 \times 10^{-6}$  mol/L Zn (II) и на комплекса: Zn-L при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,05 \times 10^{-5}$  до  $3,67 \times 10^{-3}$  mol/L, при pH = 8,30 и скорост на сканиране на потенциала 0,1 V/s.

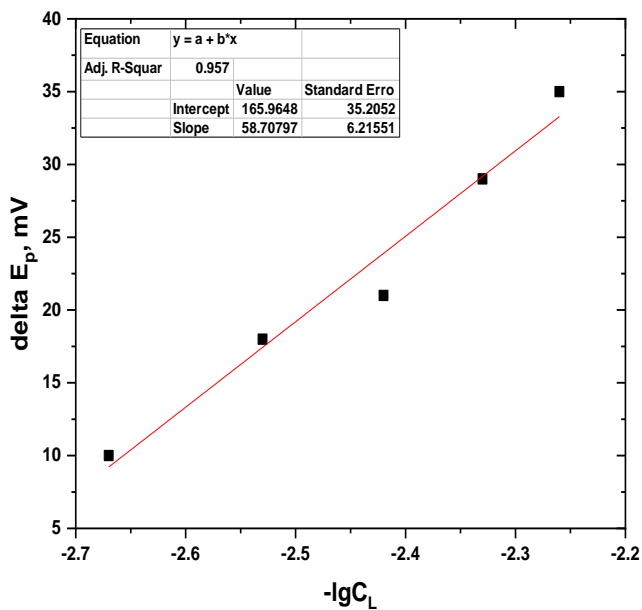
Образуването на комплекс между Ni(II)-йони и 3-амино-5,5-диметилхидантоин също бе изследвано полярографски. В среда на амонячен буферен разтвор (pH =  $8,23 \pm 0,01$ ) и йонна сила  $I = 0,1$  бе регистриран редукционен сигнал при  $E_{red} = -0,870$  V (Фиг. 20). Полученият пик е симетричен и ширината на лявата му половина при половината ( $\frac{1}{2}$ ) от неговата височина е около 51 mV (Фиг. 20). Тази стойност е много близка до теоретичната [235] и показва обратима редукция за никеловите йони ( $E_p = E_p'$ ). В присъствие на лиганд се наблюдава изместване на катодния пик в отрицателна посока с увеличаване на лигандната концентрация (от  $4,00 \times 10^{-4}$  до  $6,00 \times 10^{-3}$  mol/L спрямо  $8,00 \times 10^{-6}$  mol/L за Ni(II)), без да се променя ширината и височината на пика. Наблюдаваното изместване на сигнала доказва образуването на комплекс между никела и аминоксидантоина, който може да бъде определен като лабилен, поради запазване на вида му [235]. Лабилността на химическата система и обратимостта на електродната реакция ни дават основание да приложим уравненията на *DeFord u Hume* (ур.41, теоретична част), както и функцията на *Leden* (ур.42, теоретична

част) за изчисляване на константите на образуване и определяне на стехиометрията на комплекса.

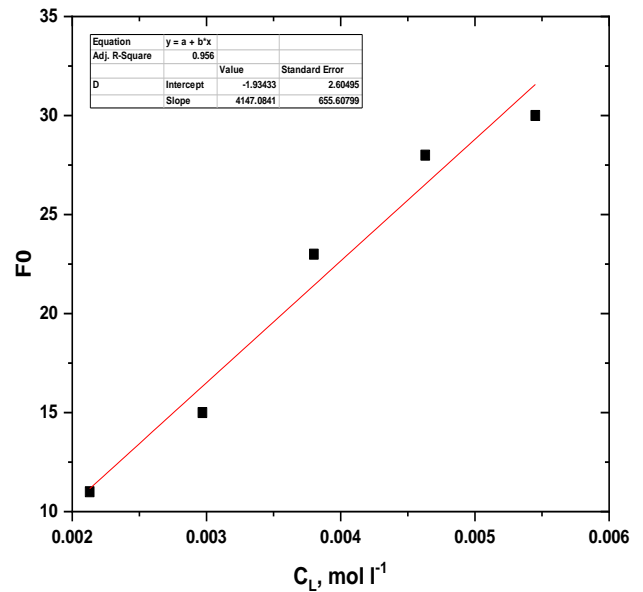


**Фигура 20.** Диференциално импулсни волтампереграми на  $8,00 \times 10^{-6} \text{ mol/L Ni (II)}$  и на комплекса:  $\text{Ni(II)-L}$  при вариране на концентрацията на лиганда от  $4,31 \times 10^{-4}$  до  $5,45 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , при  $\text{pH} = 8,23$  (амонячен буферен разтвор) и скорост на сканиране на потенциала  $0,1 \text{ V/s}$

Полулогаритмичната функция на *DeFord и Hume* е дадена на Фиг. 21. Наблюдава се един линеен участък, който показва образуването на един комплекс. Координационното число на лиганда  $n$  на комплекса и общата стабилитетна константа бяха определени от наклона и отреза на правата линия [235] като техните стойности са дадени в Таблица 11.



**Фигура 21.** Графика на функцията  $\Delta E_p^r = f(-\lg C_L)$  използвайки данни от диференциално импулсния анализ на Ni(II)-L.



**Фигура 22.** Регресионен анализ на  $F_0$ -функцията на Леден, използвайки данни от диференциално импулсния анализ на Ni(II)-L.

Функцията на *Leden* бе изследвана по първа степен и резултатите от регресионен анализ са представени в Таблица 11 и Фиг. 22. Стойността на стабилитетната константа бе потвърдена за по-високия концентрационен диапазон на лиганда, където се образува комплекса Ni(II)-L с координационно число 2. По принцип лигандът (3-амино-5,5-диметилхидантоин) и металния йон участват в страничните реакции с компонентите на разтвора. Ni(II) йони образуват комплекси с  $\text{NH}_3$  ( $\lg\beta_1 = 2,64$ ;  $\lg\beta_2 = 4,80$ ;  $\lg\beta_3 = 6,40$ ;  $\lg\beta_4 = 7,47$ ;  $\lg\beta_5 = 7,99$ ;  $\lg\beta_6 = 7,910$  при йонна сила  $I = 0,1$  [236] аминохидантоновото производно е слаб протолит (киселина) и участва в протоннообмен във водната среда. Според данните, посочени в литературата, стойностите на  $pK_a$  константите на структурно свързани видове като фенитоин, тимин, 5-бензилиденимидазолидин-2,4-дион и 5-(4-метоксибензилиден)имидазолидин-2,4-дион са  $pK_a = 8,31$ ,  $pK_a = 9,9$ ,  $pK_a = 9,7$  и  $pK_a = 10,1$ , съответно [231]. Общата стабилитетна константа,  $\beta_j$  се изчислява по уравнението:  $\lg\beta_j = \lg\beta'_j + \lg\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} + j \lg\alpha_{\text{L}(\text{H})}$  където  $a$  е коефициентът на страничната реакция: на протониране на лиганда  $\alpha_{\text{L}(\text{H})} = 1 + 10^{9,7} \bar{C}_{\text{H}^+}$  и образуване на комплекс на металния йон с амонияка:  $\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 0,6$  [237]. Стойностите на изчислените  $a$  – коефициенти, както и на общата стабилитетна константа  $\beta_j$  са посочени в Таблица 12. Наблюдава се добро съвпадение между

получените резултати и тези за металоорганични съединения на комплекси с подобна структура, посочени в литературата (Таблица 2) [238].

**Таблица 11.** Определени стойности на координационно число и условна константа на образуване за комплекса Ni(II)-L, използвайки уравненията на Дефорд и Хюм,  $\Delta E_p^r = f(-\lg C_L)$  и функцията на

$$\text{Леден: } F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$$

Изучаван комплекс	Функция	Определена стойност на координационно число	Концентрация на лиганда mol/L	Брой експерименти	Корелационен коефициент	Условна константа $\lg \beta_j'$
Ni(II)-L	$\Delta E_p^r = f(-\lg C_L)$	2	2,00x10 <sup>-3</sup> ÷ 6,00x10 <sup>-3</sup>	5	0,957	$\lg \beta_1' = 2,9 \pm 0,4$
	$F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$	-	2,00x10 <sup>-3</sup> ÷ 6,00x10 <sup>-3</sup>	5	0,956	$\lg \beta_1' = 3,6 \pm 0,3$

**Таблица 12.** Стойности на  $\alpha$ -коефициенти на свързване и обща стабилитетна константа за комплекса Ni(II)-L при йонна сила на разтвора: I = 0,1

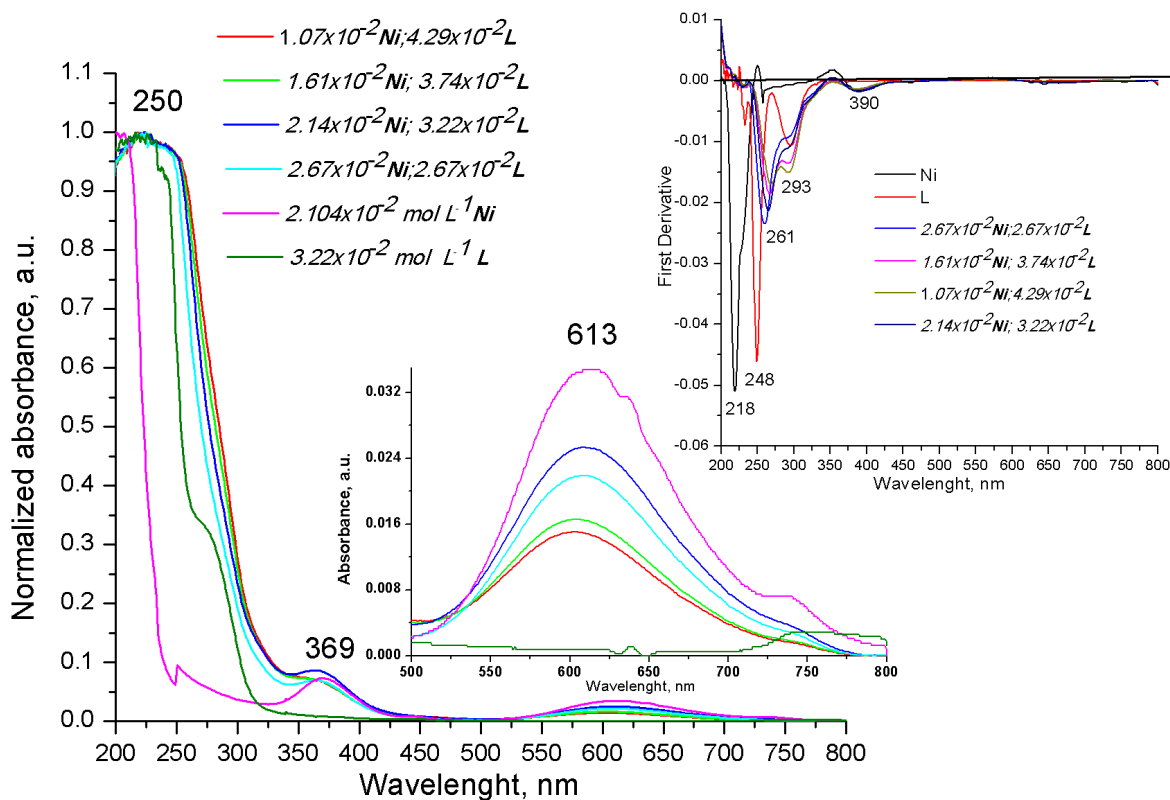
Изучаван комплекс	$\alpha$ -коефициент		Изчислена стойност на стабилитетна константа		Литературни данни за обща стабилитетна константа на комплекса: Ni(II) – 5,5-dimethylhydantoin [238]	
	$\lg \alpha_{L(H)}$	$\lg \alpha_{(Ni-NH_3)}$	Условна $\lg \beta_j'$	Обща $\lg \beta_j$	Обща $\lg \beta_j$	I mol/L
Ni(II)-L	6,01	0,6 [26]	2,9	9,5 ± 0,4	3,0 ± 0,1	0,5

### UV-Vis охарактеризиране на комплексните съединения в разтвор

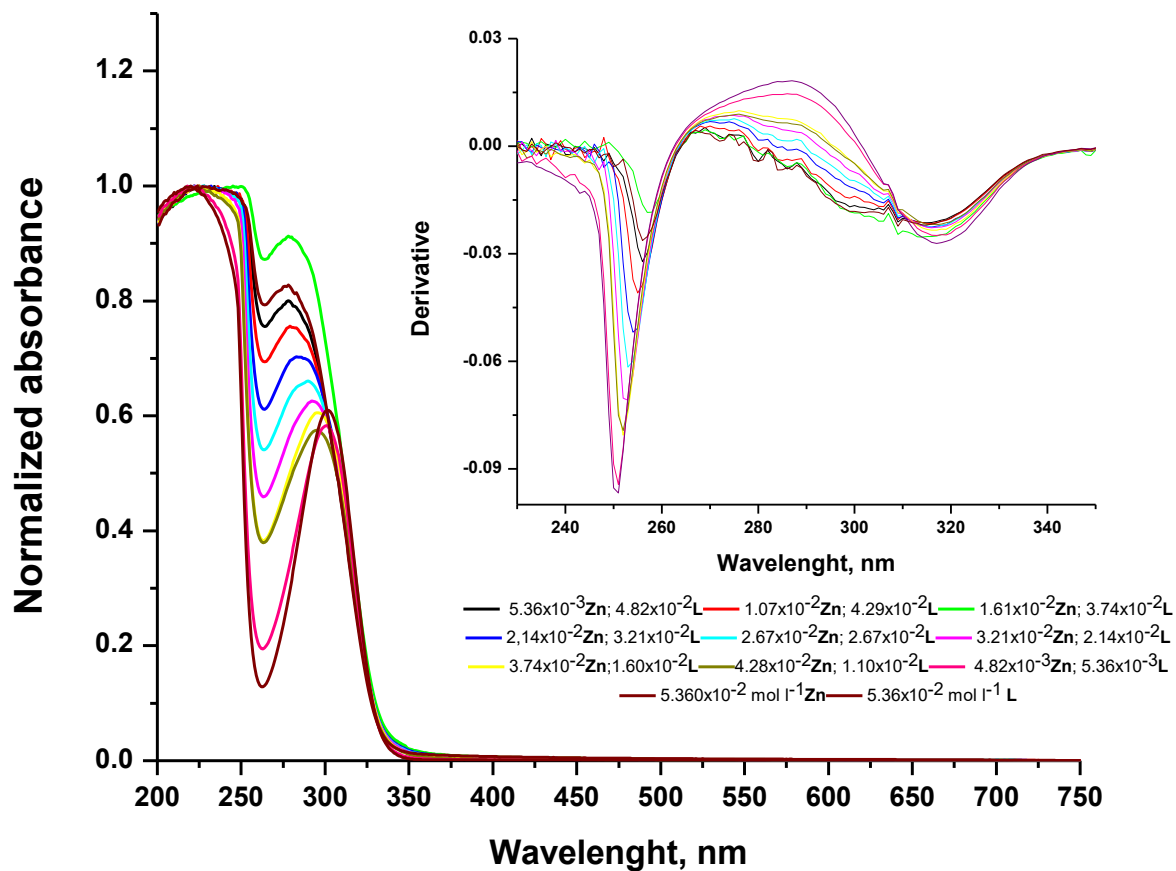
UV-Vis спектрите на свободния лиганд и на металните йони бяха записани в амонячен буферен разтвор (pH = 8,23 ± 0,01) и са представени на Фиг. 23. Абсорбционните спектри на аминоксидантоина се характеризират със сигнал при  $\lambda_{\max} = 250$  nm ( $\pi \rightarrow \pi^*$  преходи на >C=O групата от хидантоиновия пръстен) с рамо при 375 nm, дължащо се на  $n \rightarrow \pi^*$  преходи, отново на карбонилната група. Ni(II) йоните абсорбират при три дължини на вълните:  $\lambda_{\max 1} = 220$ ,  $\lambda_{\max 2} = 369$  и  $\lambda_{\max 3} = 613$  nm, поради d-p и d-d електронни преходи. В разтвори с постоянна концентрация на никеловите йони и нарастваща концентрация на аминоксидантоина бяха регистрирани абсорбционни спектри отново с три абсорбционни максимума при  $\lambda_{\max 1} = 250$  и  $\lambda_{\max 2} = 369$  nm в UV областта и  $\lambda_{\max 3} = 613$

nm във видимата област. Както се вижда, максимумите на пиковете на новополучения комплекс съвпадат с абсорбционните максимуми на несвързания никел, променена е само формата на пика. За да се подобри разделителната способност на аналитичните сигнали данните за погълнатото лъчение vs. nm (от дължината на вълната) бяха диференцирани и беше построена графика на зависимостта: (диференцираната абсорбцията) =  $f(\lambda, nm)$  (Фиг.23, вмъкната графика.). В диференцирания спектър се появяват сигнали при 248 nm за L и 261 nm за Ni(II)-L, които можем да отнесем към електронни  $\pi \rightarrow \pi^*$  преходи отново в  $>C=O$  групата. Абсорбционните максимуми при 293 и 390 nm се появяват в резултат на координирането на свободната електронна двойка на кислорода в карбонилната група в координационната сфера на металния йон комплексобразувател.

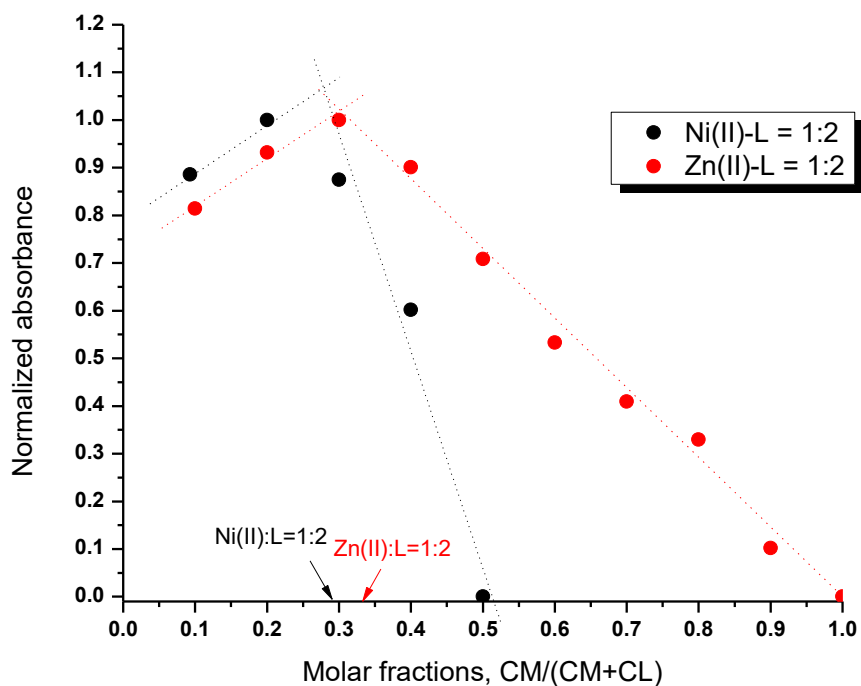
Абсорбционните спектри на алкални разтвори (pH = 8,30) на цинкови йони-свободни и в присъствие на лиганд показват сигнали в диапазона между 200 nm и 350 nm с максимум при 240 nm (Фиг. 24). Спектрите на Zn(II) в присъствие на аминоксидантоин показват изместване на абсорбционните максимуми с увеличаване на концентрацията на цинка ( $\lambda_{max} = 278 nm$ ). След диференциране на сигнала, електронните  $\pi \rightarrow \pi^*$  преходи в карбонилната група ( $>C=O$ ) от хидантоиновото ядро се появява при 252 nm, докато тези при преход в енергитчно ниво  $n \rightarrow \pi^*$  дават сигнал при 288 nm. Методът на Джоб бе използван за да се определи стехиометричния състав на комплексите на цинка и никела с аминоксидантоина (ML). Графиката на функцията  $A=f[C_M/(C_M+C_L)]$  за двата комплекса е дадена на Фиг.25. За комплекса на цинка се вижда максимум при близо 0,34 моларна фракция при измерване на абсорбциите на всички разтвори при 273 nm (Фиг. 25). Приблизително при 0,30 моларната фракция е максимума за Ni(II)-L с измерване на абсорбцията на всички моларни фракции съответно при 261 nm. Можем да заключим, че стехиометричното съотношение на метал : лиганд в изследваните комплекси е 1:2.



**Фигура 23.** UV-Vis спектри на свободните никелови йони и лиганда и тези, получени след смесване на двата реагента в резултат на комплексобразуване. Спектрите са снети в амонячна среда (pH 8,23) спрямо дестилирана вода. Вмъкнатата графика: А) UV/Vis спектри във видимата област (от 500 до 800nm) на разтворите на Ni(II)-L, свободния лиганд и метален йон. В) вмъкнатата графика: диференциран спектър на разтворите на Ni(II)-L, свободния лиганд и металния йон.



**Фигура 24.** UV-Vis спектри на на свободни и свързани в комплекс Zn(II)-йони в алкални разтвори (рН 8,30). Сигналите на всички разтвори бяха получени спрямо дестилирана вода; Въмканата графика: спектри на първа производна на комплекса Zn(II)-L, свободния лиганд и метален йон в алкални разтвори.

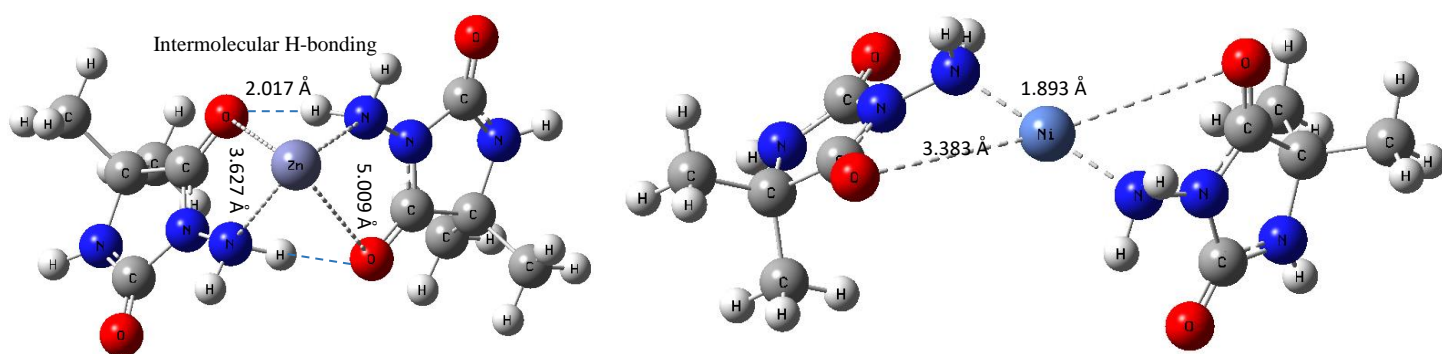


**Фигура 25.** Графика на функцията  $A=f[C_M/(C_M+C_L)]$  спрямо метода на Джоб за определяне на стехиометрия на комплекси на Ni(II) и Zn(II) йони с аминокиселина

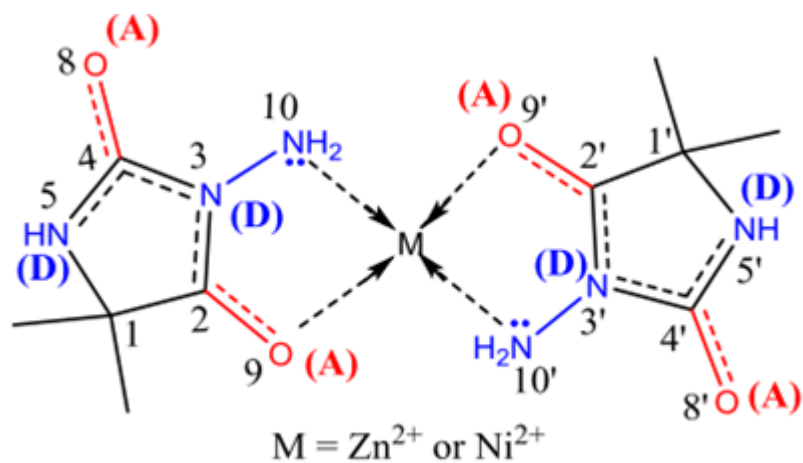
### Молекулна геометрия, вибрационни спектри и NBO анализ

За да се предскаже теоретично структурата на новообразуваните комплекси, бяха заложили няколко предполагаеми ориентации на лиганда по отношение на Zn(II) и Ni(II) за изчисляване на минимална енергия, където е възможно комплексите да съществуват. Оптимизираната молекула геометрията на комплексите са представени на Фиг. 26. Петчленният хидантоинов пръстен има планарна конформация и е заместен с две метилови групи при C1 и amino група при N3 позиции. Координационните свойства се основават на донорния ефект на несвързващата електронна двойка на азотния атом N10 към метала (Фиг. 27). Анализите показаха, че комплексът Zn(II)-L<sub>2</sub> има пирамидална структура с транс ориентация на 3-амино-5,5-диметилхидантоин по отношение на централния катион като координирането на Zn се извършва от несвързваща електронна двойка на -NH<sub>2</sub> с дължина на връзката 3,627 Å. Получената геометрична структура на Ni(II)-L комплексът е квадрат с транс конфигурация на L по отношение на централен катион. Дължината на връзката -H<sub>2</sub>N:-...Ni----:NH<sub>2</sub>- е 1,893 Å, което показва, че координацията на лиганда към Ni(II) е по-силна в сравнение с тази при цинковия комплекс. Тези теоретични данни, отнасящи се до структурите на комплекси съответстват на експериментално получените от UV-Vis

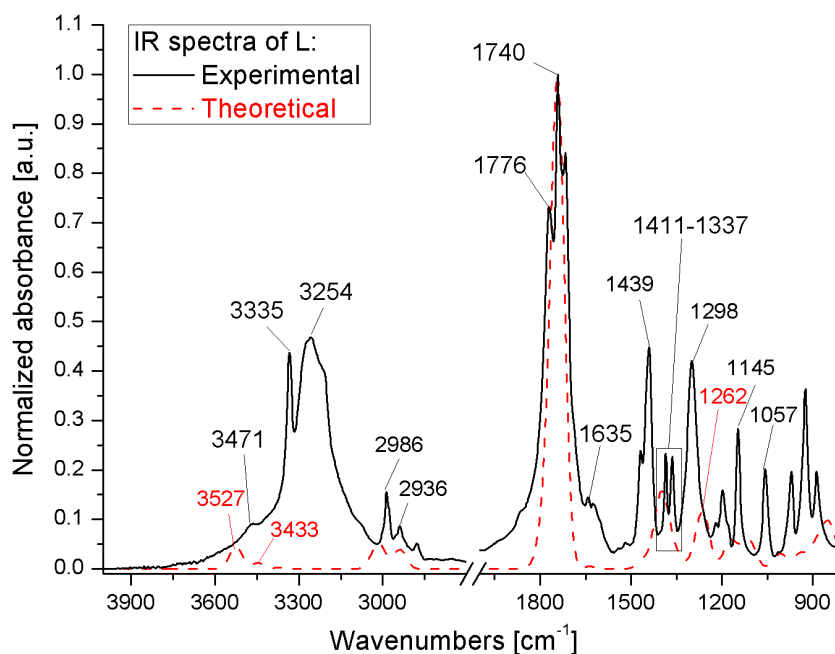
спектри. Добро съвпадение, доказващо структурата на комплексите се наблюдава при съпоставянето на експериментално получения ИЧ-спектър на съединенията с този теоретично изчислен (Фиг. 28, 29). Позицията и интензитетът на спектралните ивици в ИЧ-спектроскопията зависи от наличието на водородната връзка, електронни ефекти, електростатични и междумолекулни йонни взаимодействия. Широката ивица, която се наблюдава при по-високите дължини на вълните съответства на наличието на вибрационни трептения от N-H групата на Zn(II)-L. Рамото, което се наблюдава при  $3563\text{ cm}^{-1}$  характеризира amid N-H разтягаща вибрация от петчленния хидантоинов пръстен. Двете ивици при  $3350$  и  $3269\text{ cm}^{-1}$ , свързани с асиметричната и симетрично разтягане на  $\text{-NH}_2$  на N3 заместен пръстен, който координира Zn(II) катиона чрез несвързваща електронна двойка. Изчислените честоти в дълговълновия регион се вписват добре с експерименталните, където вибрацията на N-H се появява при  $3517\text{ cm}^{-1}$  и е характерна ивица за  $\text{-NH}_2$  групата. Вибрационните трептения на карбонилният участък са важни за структурния анализ на лактамните и имидните пръстени, както и за доказване на координацията на метални йони към кислородния атом от  $\text{>C=O}$  групата.



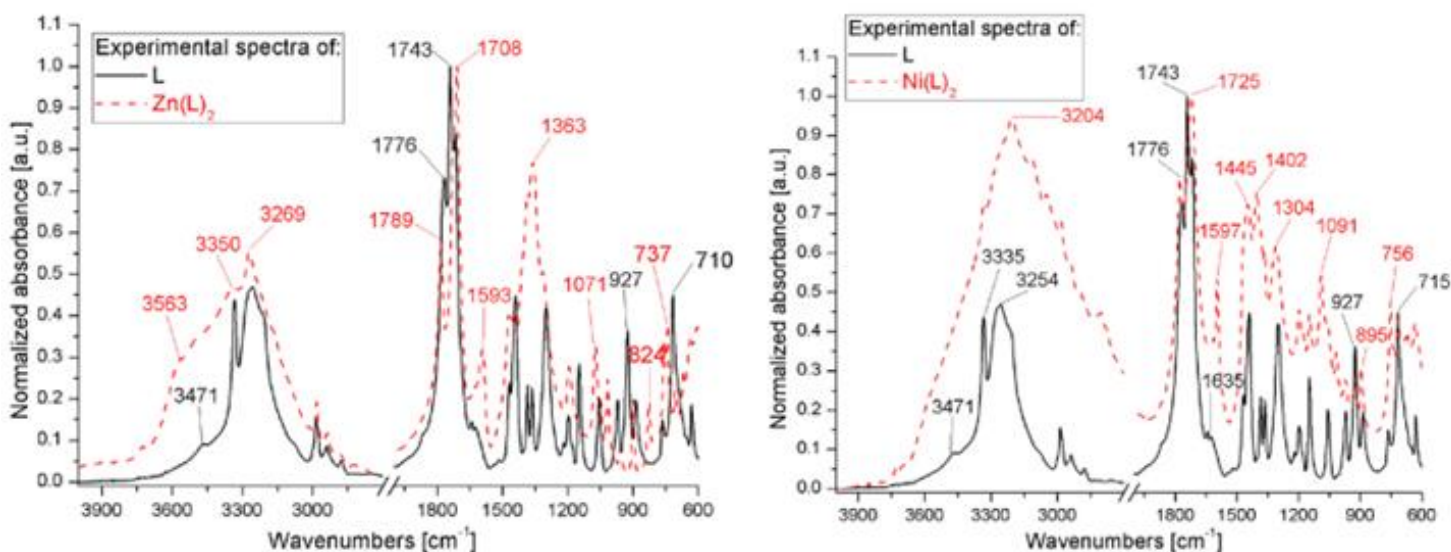
**Фигура 26.** Оптимизирана молекулярна геометрия на комплексите  $\text{ZnL}_2$  и  $\text{NiL}_2$  чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум.



**Фигура 27.** Схематично представяне на резонансна делокализация и разпределение на заряда върху хидантоинови пръстени в Zn(II) и Ni(II) комплексите.



**Фигура 28.** Експериментални (като синтез) и теоретични изчислени IR спектри на L, изчислени чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум.



**Фигура 29.** Експериментални (в таблетки KBr) и теоретично изчислени IR спектри на комплексите  $ZnL_2$  и  $NiL_2$ , изчислени чрез DFT/UB3LYP 6-31+G(d,p) ниво на теория във вакуум

Петчленният лактам и имидните пръстени имат абсорбция на карбонилната група при 1740-1790  $cm^{-1}$  регион [239]. Карбонилните трептения при хидантоиновата част водят до поява на сигнали при по-висока честота, в случая: 1789  $cm^{-1}$  за  $Zn(II)-L$  и 1776  $cm^{-1}$  за  $Ni(II)-L$ , докато абсорбционните максимуми при 1708  $cm^{-1}$  и 1725  $cm^{-1}$  характеризират асиметричните осцилации на имидната част на пръстена. Деформационните трептения на  $-NH_2$  групата при двата комплекса показват максимуми при дължини на вълните: 1593 и 1597  $cm^{-1}$ . При изчислените честоти за поява на сигнали на карбонилните групи се наблюдава много добра корелация с експериментални спектри на комплексите. Широки припокриващи се експериментални и теоретично изчислени сигнали се наблюдават за  $Zn(II)-L$  при 1449 и 1363  $cm^{-1}$  и  $Ni(II)-L$  при 1445, 1402 и 1304  $cm^{-1}$ , съответстващи на имид III ивици (C-N разтягащи вибрации) и деформационни вибрации на  $-CH_3$  групите. В обхвата на молекулните вибрации на C-N-C от хидантоиновия пръстен попадат абсорбционни сигнали в областта 1192-1071  $cm^{-1}$  за  $Zn(II)$  комплекса и 1197- 1145  $cm^{-1}$  за  $Ni(II)$  комплекса. Позицията на абсорбционните сигнали в този регион зависи от размера на пръстена на амида и заместителите при  $\alpha$ -въглерода.

Изчислените DFT честоти и експерименталните IR спектри потвърждават взаимодействието на C-N-C фрагмент от хидантоиновия пръстен с металните катиони (Фиг. 28 и 29). Координиране на  $Ni(II)$  към донорния N10 се отчита с регистриране на по-висока резонансна енергия на взаимодействие (85,14 kcal mol/L) в сравнение с

координацията на Zn(II) към същия N10 (35,03 kcal mol/L). Това означава, че Ni(II) комплексът е по-стабилен отколкото Zn(II) комплекса.

## **2. Изследване на комплексообразователни свойства на Cu(II) с 3-амино-5,5'-дифенилхидантоин (PhL)**

Комплексообразователните свойства на медните йони с 3-амино-5,5'-дифенилхидантоин (PhL) бяха изучени чрез прилагане на аналитични методи като волтаперометрия и спектрофотометрия. В резултат на установяване на оптимални условия за получаване на стабилни комплексни форми бяха изолирани в чиста форма комплекси с помощта на процедурите, описани в експерименталната част и охарактеризирани с аналитични методи като IR спектрометрия, елементен анализ и атомно-абсорбционна спектроскопия за доказване на наличие стехиометричното количество мед.

### **Електрохимично охарактеризиране на комплексните съединения в разтвор**

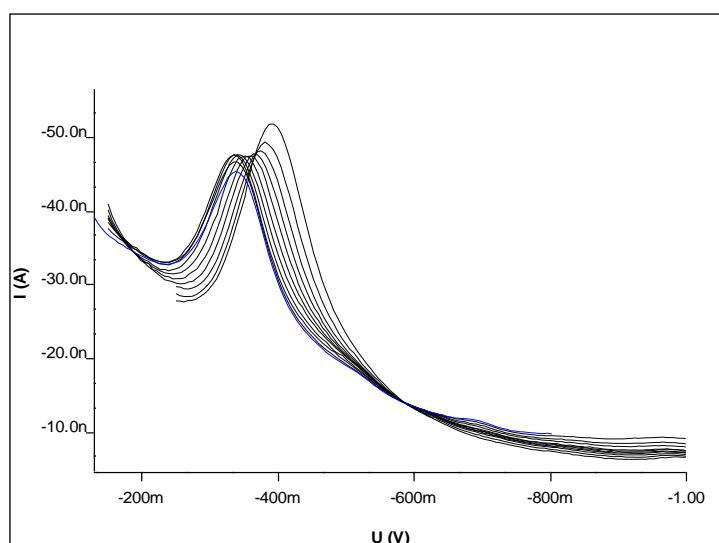
Експериментите за електрохимично изследване на комплексообразователните свойства на медните йони ( $1,57410^{-5}$  mol/L) с аминоксидантоиновото производно (от  $2,00 \times 10^{-4}$  до  $3,00 \times 10^{-3}$  mol/L) бяха проведени при 20°C в амонячен буферен разтвор (pH = 8,23) и йонна сила на електролитния разтвор:  $I = 0,1$ . При всички изследвани концентрации на лиганда спрямо количеството на медните йони се наблюдава един катоден пик, чиято симетрична форма, полуширината ( $W_{1/2}$ ) и ток ( $I_p$ ) в отсъствието на лиганд не се променят. С прибавянето на лиганд в разтвора на медните йони се променя само потенциала на пика като той се измества към по-отрицателни стойности, което класифицира системата Cu(II) - PhL като лабилна [227]. Наблюдавания пик на сигнала е симетричен и ширината на лявата му половина при  $\frac{1}{2}$  от височината е около 60 mV (Фиг. 30). Тази стойност е много близка до теоретичната [227], поради което редукцията на Cu (II) се приема за обратима ( $E_p = E_{p_r}$ ). Лабилността на химичните реакции и обратимостта на електродната реакция ни дават основание да приложим отново уравненията на *DeFord and Hum*, както и функцията на *Leden* за изчисляване на стабилитетните константи на образувания комплекс. Графиката на полулогаритмичната функция на  $\Delta E_p$  от  $\lg C_{A_{Ph}}$  е дадена на Фиг. 31. Наблюдават се два линейни участъка, което показва образуването на поне два комплекса. Координационното число на комплексите  $n$  бе намерен от наклоните на правите линии [227, 231] и техните стойности са дадени в Таблица 13. За потвърждение на получените резултати бе приложена функцията на *Leden* към двете секции и резултатите от регресионния анализ са представени

в Таблица 14 и Фиг. 32 и 33. Надеждни резултати за стабилитетната константа на  $\text{CuPhL}$  комплекса са получени в по-ниския концентрационен диапазон на лиганда, където както се вижда комплексът  $\text{Cu PhL}$  преобладава. Стабилитетната константата на комплекса  $\text{CuPhL}_2$  се изчислява от функцията  $F_0$ , приложена при по-високи концентрации на лиганд (Фиг.33). Резултатите за стойностите на стабилитетните константи са еднакви с тези изчислени чрез функцията на *DeFord and Hum* (Таблица 14). Лигандът (3-амино-5,5-дифенилхидантоин (PhL)) и медните (II) йони участват в странични реакции с йоните на разтвора. Медните йони образуват комплекс с  $\text{NH}_3$  йони ( $\lg\beta_1 = 3,99$ ;  $\lg\beta_2 = 7,33$  [236]); PhL е слаба основа и се протонирана. Според данните, дадени в литературата, стойностите на  $\text{pK}_a$  константите на структурно свързани видове като фенитоин е  $\text{pK}_a = 8,31$  [231]. Общите стабилитетни константи  $\beta_j$  на получените комплекси ( $j = 1; 2$ ) бяха изчислени и получените резултати са дадени в Таблица15. Както се вижда по-стабилни са комплексните форми, при които съотношението метал:лиганд е 1:2 (Таблица 15).

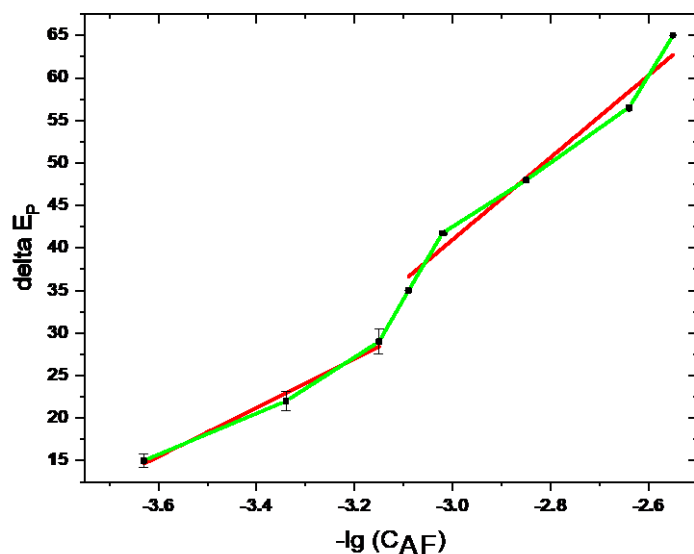
UV-Vis спектрите в амонячен буферен разтвор ( $\text{pH} = 8,23$ ) на медни йони в присъствие на различни концентрации лиганд, както и на свободния лиганд и метален йон бяха записани в диапазона от 200 до 900 nm (Фиг. 34). В UV областта се наблюдава широк пик, центриран при 220 nm за комплекса и при 257 nm за свободния лиганд. Както може да се види (Фиг. 34), спектрите при двата абсорбционни максимума се припокриват частично. Поради тази причина се наложи намирането на първата производна от данните и построяване на диференцирания спектър. При него се открояват няколко пика (Фиг. 34). Изместването на  $n-\pi^*$  характеристичния сигнал на  $-\text{C}=\text{O}$  връзката (262 nm за  $\text{Cu(II)- PhL}$ , 277 nm за PhL) се дължи на включването на необобщените електронни двойки на кислорода в образуването на металигандната връзка.

Изследваните експериментални условия бяха използвани за получаване на комплексните форми в чист вид (Фиг. 36). Теоретично определеното процентно съдържание на медните йони в комплексните съединения има близки стойности до тези, определени експериментално, чрез ИСП-ОЕС метода (Таблица 16). ИЧ спектроскопията потвърждава структурата на гореспоменатите съединения (Фиг. 35). Сравнителният анализ на ИЧ-спектрите на свободните хидантоинови лиганди и  $\text{Cu(II)}$  комплексите (комплекс 1 и комплекс 2) показва, че интензивността на спектралните линии, съответстващи на  $-\text{C}=\text{O}$  групата се променя при координация (Фиг. 35). Абсорбционната линия на поглъщане, свързана с разтягащите вибрации  $-\text{C}=\text{O}$ , се наблюдава при 1735, 1719 и 1725  $\text{cm}^{-1}$  за двата комплекса на  $\text{Cu(II)}$ -аминохидантоин. Изместването на абсорбционните максимуми също означава, че те участват в координаци. В спектрите на комплексите се откриват и широки ивици в честотния диапазон 3495 - 2980  $\text{cm}^{-1}$ , преписващи се на  $\text{N}-\text{H}$  и на  $\text{C}-\text{H}$  вибрации.

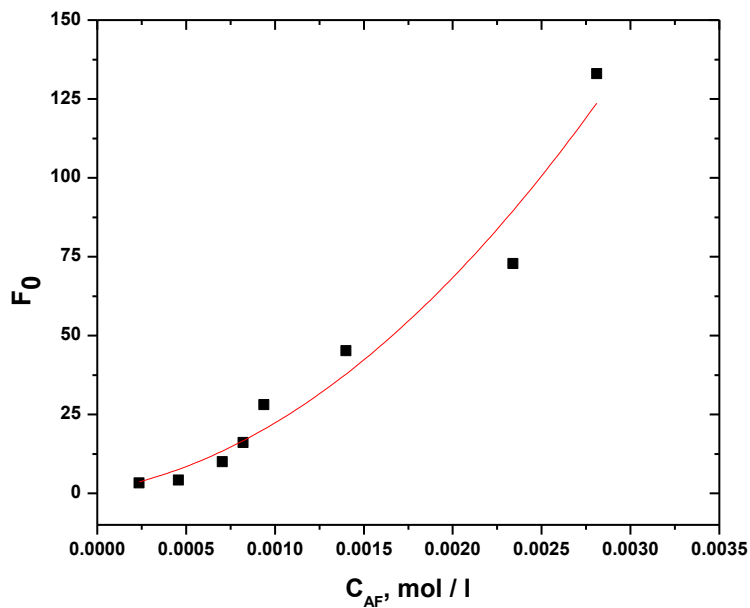
Абсорбционните максимуми, локализирани при  $3357\text{ cm}^{-1}$  могат да бъдат свързани с (O–H) вибрация на координирани водни молекули. В допълнение, пикът при  $\approx 1598\text{ cm}^{-1}$  за комплекса на Cu(II)-аминофенитоин предполага наличието на координирана водна молекула вътре в координационната сфера ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ).



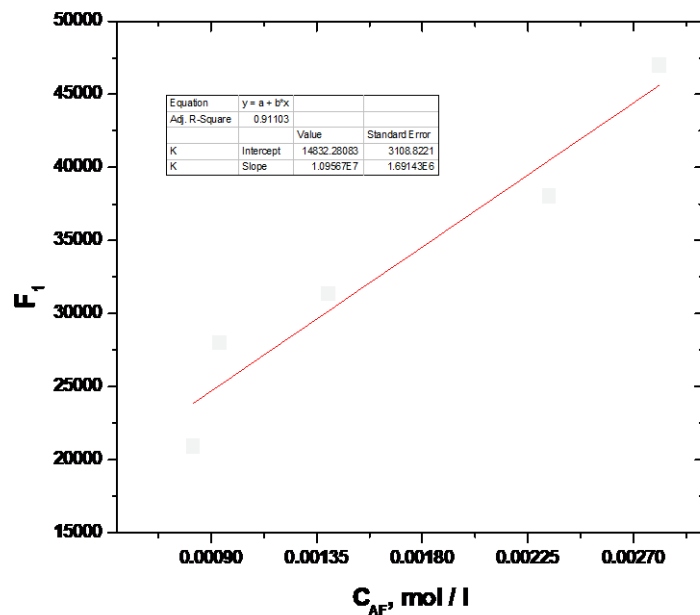
**Фигура 30.** Диференцилно импулсни волтампереграми на  $1,574 \times 10^{-5}\text{ mol/L Cu(II)}$  (в синьо) и в присъствие на лиганд (от  $2 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ ) при  $\text{pH} = 8,23$  (амонячен буферен разтвор) и скорост на сканиране:  $0,2\text{ V/s}$ .



**Фигура31.** Полулогаритмична зависимост на функцията:  $\Delta E_p^r = f(\lg C_{\text{pHL}})$  за системата Cu(II)-аминофенитоин.



**Фигура 32.** Regression analysis of the  $F_0$  and  $F_1$ - function:  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$ ;  
 $F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{HA}$



**Фигура 33.** Regression analysis of the  $F_0$  and  $F_1$ - function:  $F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2$  ;  $F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{HA}$

**Таблица 13.** Стойности на лигандо число и общи стабилитетни константи, изчислени чрез прилагане на функцията на *DeFord and Hum* ( $\Delta E_p^r = f(-\lg C_{PhL})$ )

Изучена сиснетма	Данни от линейните участъци		
	Концентрация на лиганда (PhL), mol/L	Лигандно число, n	Обща стабилитетна константа, $\lg \beta'$
Cu (II)- PhL	$2 \times 10^{-4} \div 8 \times 10^{-4}$	1	$4,0 \pm 0,2$
	$8 \times 10^{-4} \div 3 \times 10^{-3}$	2	$7,2 \pm 0,1$

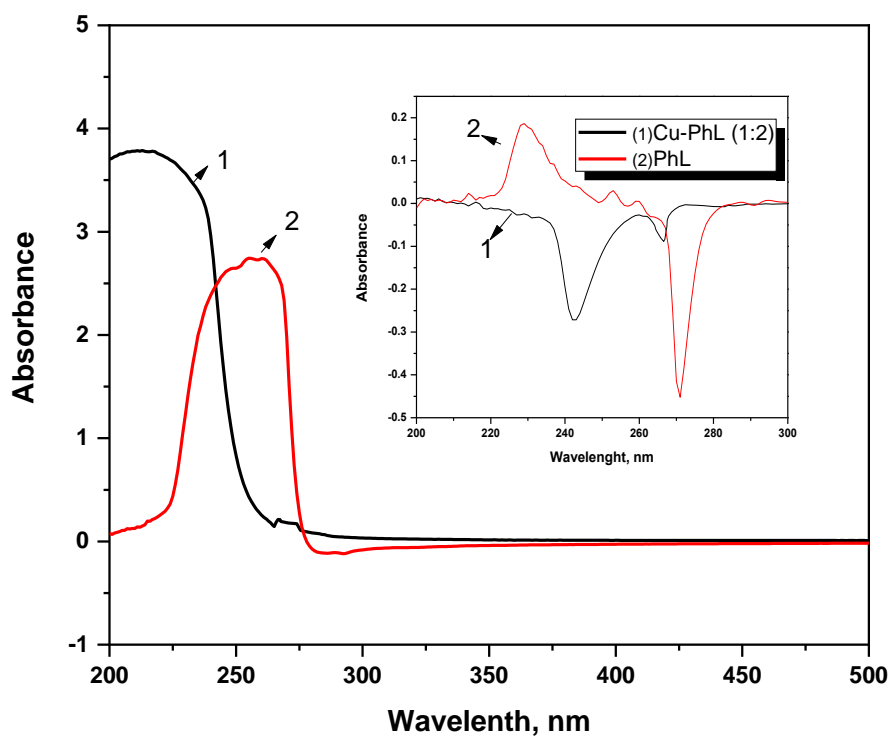
**Таблица 14.** Резултати от регресионния анализ на функциите на *Leden*:  $F_0$  и  $F_1$ ;

$$F_0 = 1 + \beta_1' C_L + \beta_2' C_L^2; F_1 = \beta_1' + \beta_2' C_{\text{HA}}$$

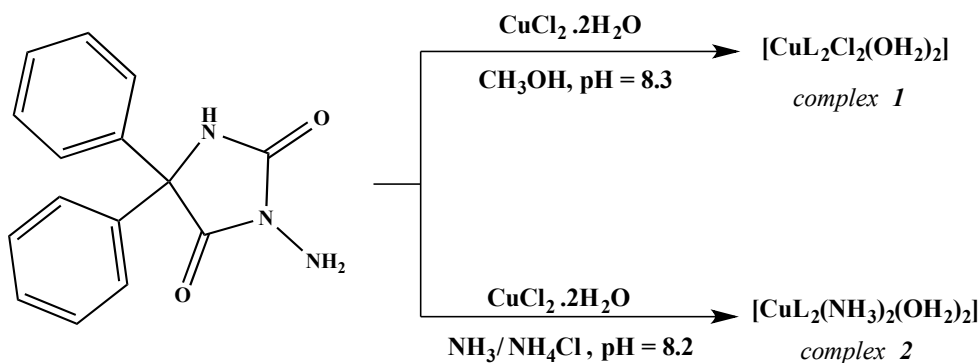
Комплекс	Обща концентрация на лиганда PhL, mol/L	Брой експерименти	Коефициент на корелация	Регресионно уравнение	Условна стабилитетна константа
Cu(II)- PhL	$2 \times 10^{-4} \div 3 \times 10^{-3}$	8	0,971	$F_0 = 0,8 + 9,3 \cdot 10^3 C_{\text{PhL}} + 1,2 \cdot 10^7 C_{\text{PhL}}^2$	$\lg \beta_1' = 4,0 \pm 0,2$ $\lg \beta_2' = 7,1 \pm 0,1$
	$8 \times 10^{-4} \div 3 \times 10^{-3}$	5	0,911	$F_1 = 1,5 \times 10^4 + 1,1 \times 10^7 C_{\text{PhL}}$	$\lg \beta_2' = 7,0 \pm 0,3$

**Таблица 15.** Стойности на  $\alpha$ -коефициенти и обща стабилитетна константа, определена при йонна сила на разтвора:  $I = 0,1$

Комплекс	$\alpha$ -коефициент		Стабилитетна константа (обща)		Литертурни данни за стабилитетна константа на подобни съединения Cu (II) – 5,5-dimethylhydantoin [25]	
	$\lg \alpha_{A(H)}$	$\lg \alpha_{Cu(NH_3)}$	Условна $\lg \beta_j'$	Обща $\lg \beta_j$	Условна $\lg \beta_j$	I mol/L
Cu-PhL	0,359	3,6 [231]	4,0	$8,0 \pm 0,2$	$4,31 \pm 0,01$	0,5
Cu-PhL <sub>2</sub>	0,359	3,6 [231]	7,0	$10,9 \pm 0,3$	$8,20 \pm 0,04$	0,5



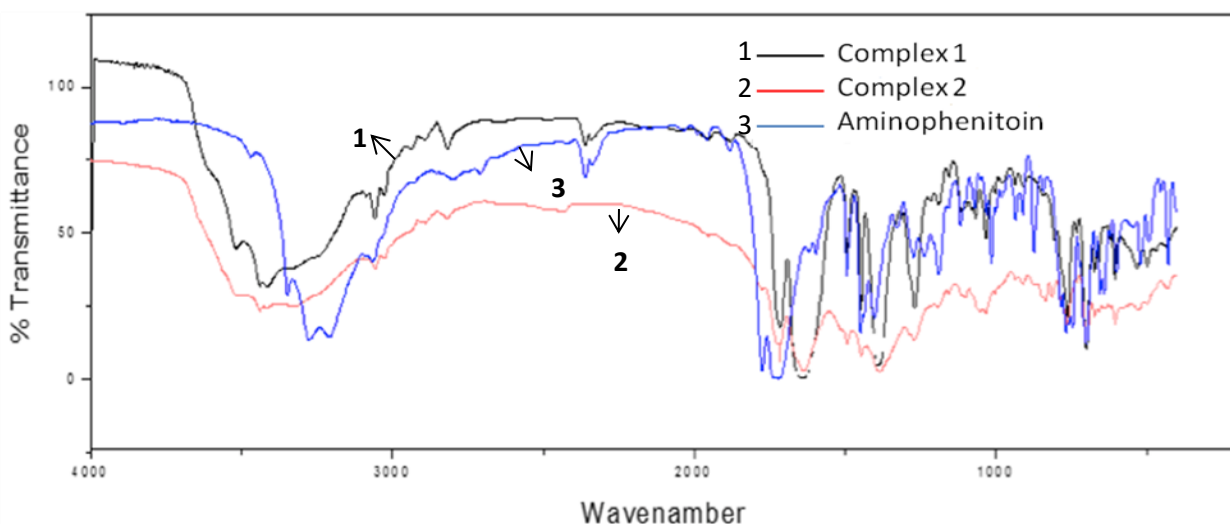
**Фигура 34.** UV–Vis спектър на комплекса Cu(II)- PhL (1) и на получения лиганд (2) в амонячен буферен разтвор. Абсорбциите на разтворите са измерени спрямо дестилирана вода.



**Фигура 36.** Схема на получаване на комплексните съединения

**Таблица 16.** Определено количество медни йони в изолираните комплексни съединения

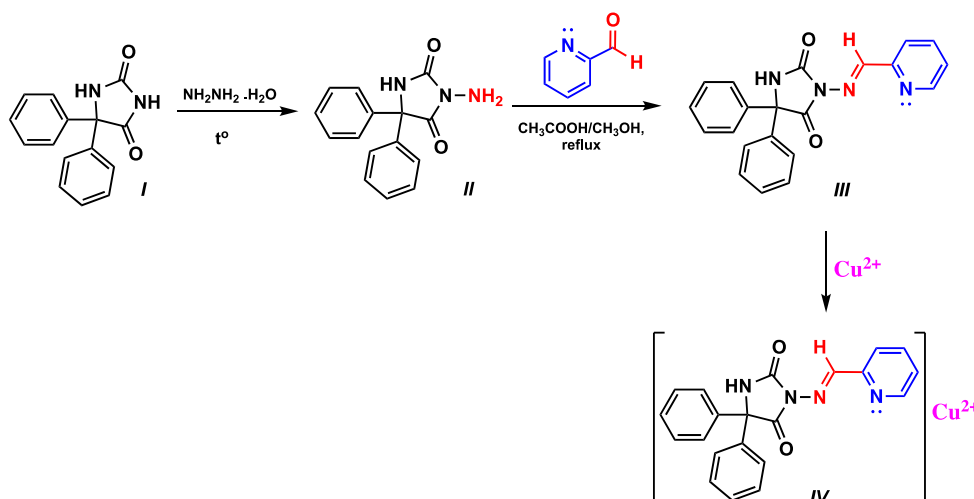
Тип на комплекса	Съдържание на медните йони, (%)	
	Синтезиран	Теоретична стойност
$[CuPhL_2Cl_2(OH_2)_2]$	9,04	9,47
$[CuPhL_2(NH_3)_2(OH_2)_2]$	11,92	10,02



**Фигура 35.** Съпоставяне на ИЧ-спектрите на получените в чист вид комплексни съединения Cu(II)- PhL, изолирани из метанол (1) и Cu(II)- PhL из амониачен буфер (2) с ИЧ спектъра на несвързания лиганд (3).

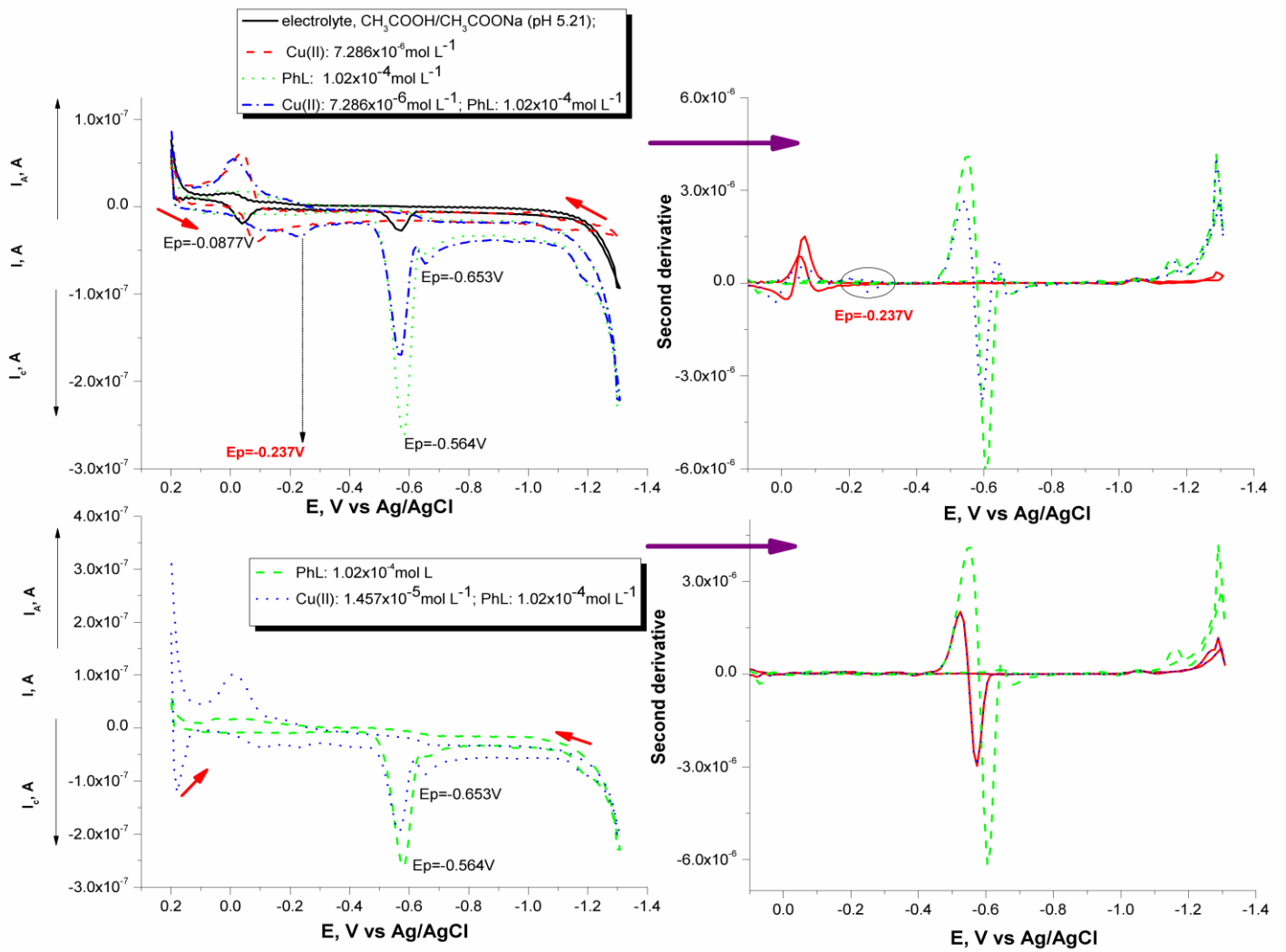
### 3. Волтаметрично поведение на Cu(II) в присъствието на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (PhAsoL)

Аминохидантоиноното производно: 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (PhAsoL) съдържа азо-азометинова компонента, за която се знае, че е полярографски активна и може да координира метални йони за получаване на стабилни комплекси (Фиг. 37).

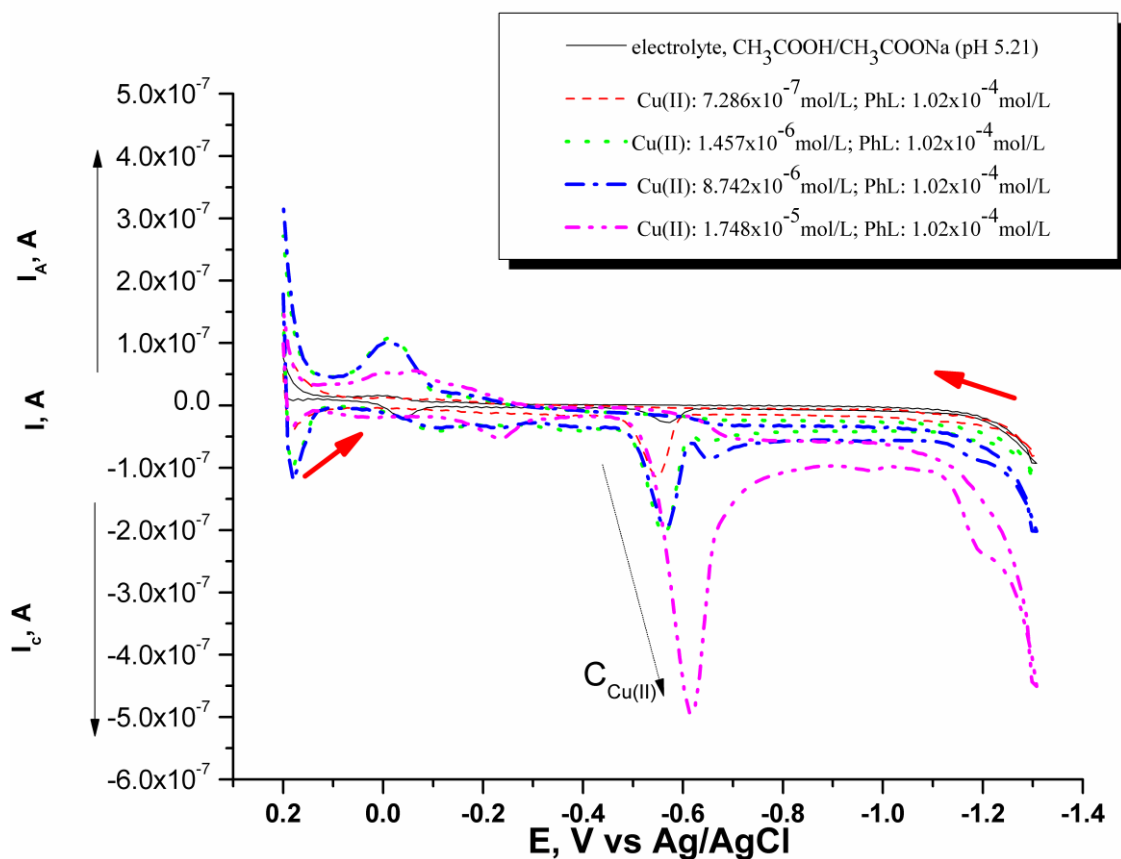


**Фигура 37.** Схема на получаване на комплекс между Cu(II) йоните и 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (IV) при молно отношение в разтвора метал:лиганд= 1:10

Поведението на двата компонента, метал и лиганд, в моделни водни разтвори бе изследвано чрез волтаперометрични анализи, прилагайки циклична разгъвка на потенциала. Според литературни данни Cu (II) дава обратим пик в 2 mol/L ацетатен буферен разтвор с катоден потенциал при  $\approx -0,2$  V [231]. Редукцията на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион с полярографски активна азометинова ( $-N=CH-$ , Схема 1) група на Pt- електрод в среда от диметилформамид (DMF) е дискутирано в литературата [240, 241]. Електрохимичното поведение на използвания лиганд при HMDE електрод в три електролитни среди като DMF, MeOH и LiOH/LiCl (pH 12,21) също е докладвано в литературата [241]. На Фиг.38 са показани волтаперограмите на PhAsoL в ацетатен буферен разтвор (pH 5,21), както и аналитичните сигнали на свободни и свързващи медни йони. Може да се види, че в ацетатна среда анализът дава два добре оформени катодни и анодни пика, локализирани съответно при  $-0,0877V$  и  $-0,0272V$  (Фиг.38). Наблюдава се и добре оформен необратим катоден пик по време на регистриране на сигнала при наличие само на количество лиганд в разтвора. Поведението на волтаперограмите се променя, когато към разтвора, съдържащ медни йони се добави лиганд. Пикът на катодния ток на медта изчезва и се появява нов при по-отрицателните потенциали, което доказва свързването на медта в стабилен комплекс с производното на 5,5'-дифенилимидазолидин-2,4-дион. Освен това, в резултат на комплексобразуването, интензитета на сигнала на лиганда също намалява. Установено бе, че 10-кратен излишък на PhAsoL е достатъчен за пълното свързване на медта в комплекс (Фиг.38, напълно изчезва сигнала на медта). За по-ясно представяне на резултатите и за изключване на възможността за припокриване на пикове от матричния състав на разтворите, бяха построени графики на първата производна, използвайки диференцирани волтаперометрични данни на измерените токове (Фиг. 38). Както може да се види от Фиг. 38, интензитетът на пика при  $-0,237$  V е по-нисък от този на свободната мед и пика при  $-0,653$  V, получен след комплексобразуване. Поведението на аналитичните сигнали при различни концентрации на мед и минимален десетократен излишък на лиганд е представено на Фиг. 39. С нарастване на концентрацията на медни йони в разтвора, нараства интензивността на пика, получен при катодната редукция на комплекса, като не се забелязва поява на сигнал при потенциала на несвързната мед. Това доказва получаването на комплексното съединение и сензорната способност на аминоксидантоина спрямо медни йони в моделните разтвори. Тези комплексобразователни свойства на двата компонента ще бъдат използвани за разработване на метод за определяне на медни йони във водни проби, разгледан в следващата точка.



**Фигура 38.** Циклични волтампереграми на различни концентрации на свободна и свързана мед в присъствие на  $1,02 \times 10^{-4} \text{ mol/L PhAsoL}$  в ацетатен буферен разтвор; Волтампереграмите са записани при HMDE електрод спрямо сравнителен сребро-сребърнохлориден електрод: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L)

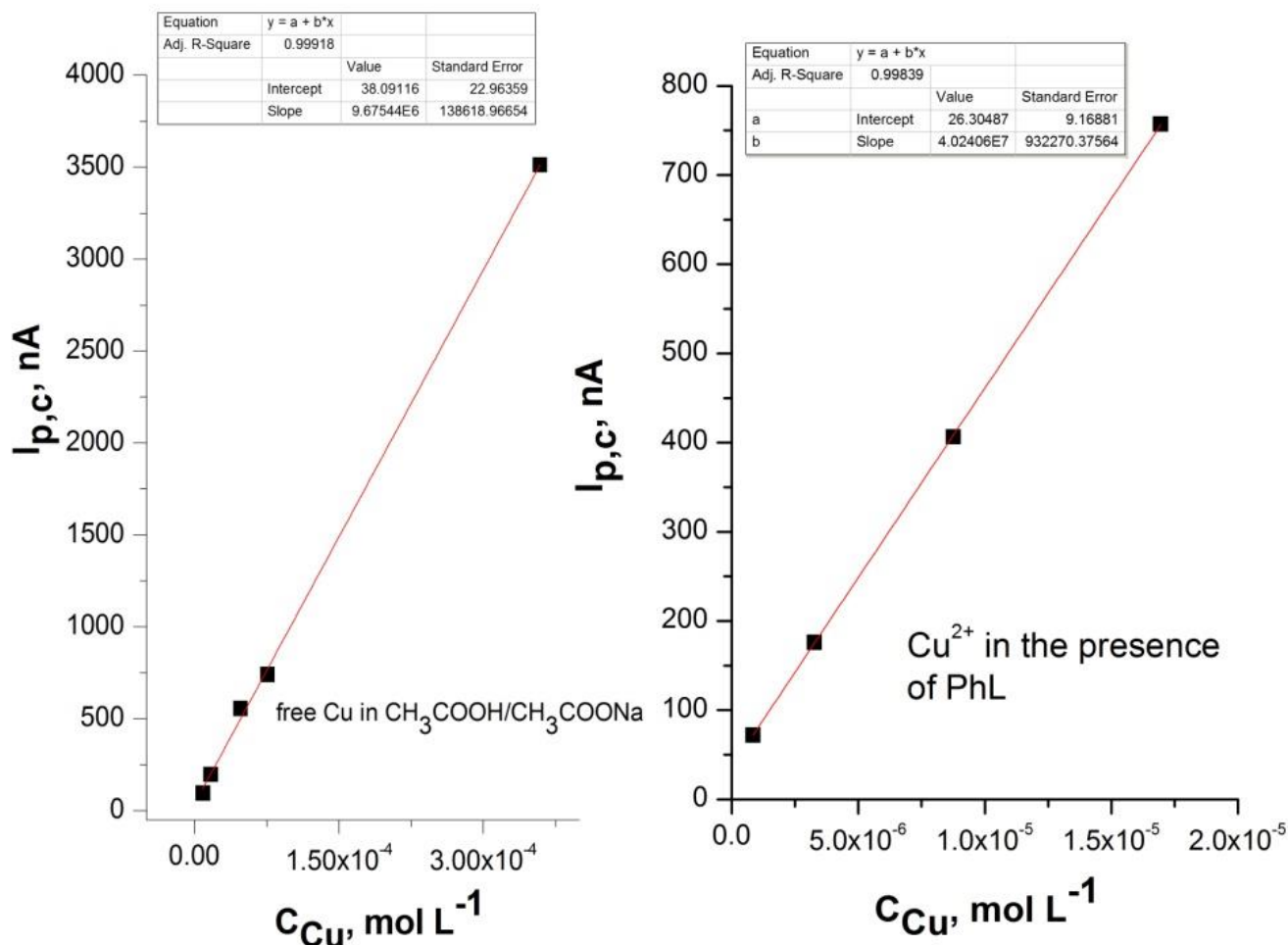


**Фигура 39.** Циклични волтампереграми на различни концентрации медни йони в присъствие на излишък на лиганд, получени в ацетатен буферен разтвор (pH 5,21) и при HMDE работен електрод спрямо сравнителен електрод сребро-сребърнохлориден: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L).

#### 4. Приложение на комплексообразователните свойства на аминоксидантоинови производни (PhAsoL) като сензори за откриване и определяне на Cu(II) йони в проби от околната среда

Получените обнадеждаващи резултати за встъпване в комплексообразователни реакции и формиране на комплексни форми на медните йони с аминоксидантоинови производни ни амбицираха да проверим сензорните свойства на този тип лиганд спрямо откриване на Cu(II) йони в реални проби. За целта бе разработен волтамперометричен метод и бяха определени неговите аналитични характеристики. Калибровъчната графика за определяне на коефициентите на аналитичната функция следва функцията:  $I, A(\text{при } -0,653 \text{ V}) = f(C_{\text{Cu-PhAsoL}}, \text{ mol/L})$ . Изследваният концентрационен интервал за медните йони бе  $7,0 \times 10^{-7}$  до  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  (Фиг. 40). От резултатите, представени на калибровъчната графика (Фиг.40), се наблюдава висока чувствителност и линейност на измерването в изследвания концентрационен интервал. Определените стойности на наклоните от  $8,57 \times 10^6 \text{ nA.L/mol}$  (за

свободна мед) и  $4,01 \times 10^7$  nA.L/mol (за Cu-PhAsoL) показват, че след комплексообразуване чувствителността на електрохимичната детекция на мед при HMDE електрод е почти с цял порядък по-висока от тази на мед без комплексно свързване (Фиг.40).



**Фигура 40.** Калибровъчна графика на функцията  $I_{p,c}(A) = f(C_{Cu}, \text{mol/L}) - A$  на свободната мед в ацетатен буферен разтвор и В) Cu(II) в присъствие на  $1,02 \times 10^{-4}$  mol/L лиганд.

За да се приложи метода за откриване на медни йони в реални водни проби трябва да се направи проверка за наличие на пречещи сигнали. В литературата е известно, че при изучените моделни условия също биха дали сигнали и други йони, често срещащи се в състава на повърхностните и чешмяна води [232]. Известно е например, че в ацетатен буферен разтвор аналитичният сигнал на железните йони се припокрива с този на медните, поради което е необходимо тяхното предварително разделяне при едновременното им присъствие в разтвор [232]. За целта бяха проведени анализи на моделни разтвори, съдържащи мед в присъствие на лиганд и последователно прибавяне към разтвора на йони, които се срещат често в химичния състав на повърхностните и чешмяни води. Получените електрохимични сигнали показаха, че високите концентрации на компоненти като 500 mg/L

K(I) и Na(I); 800 mg/L,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ; Ca(II) 800 mg/L и Mg(II); 50 mg/L Al(III), Zn(II), Fe(II), Fe(III) не повлияват определянето на следи от мед. Допълнителни изследвания на влиянието на пречести сигнали бяха извършени в моделни разтвори, съдържащи Cu(II) с концентрация  $1,457 \times 10^{-5}$  mol/L чрез добавяне на известни количества желязо към разтвора. Тъй като Fe(III) също се полярографира в ацетатен буферен разтвор (pH 5,21) при потенциали, близки до потенциала на катодна редукция на Cu(II), бяха записани волтамограмите на разтворите в присъствието на медни, железни йони и лиганд (Фиг.41). Вижда се, че присъствието на Fe(III) йони не повлиява както мястото на поява, така и интензитета на аналитичния сигнал на комплекса Cu(II)-PhAsoL. В 0,1 mol/L ацетатен буферен разтвор (pH 5,21) и в зависимост от концентрацията на железните йони в разтвора е възможно да се получи утайка от  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (константа на разтворимост,  $K_s$ :  $1 \times 10^{-38}$ ) [237]. Освен това в разтвора е възможно и ацетатните йони да комплексообразуват с Fe(III). Влиянието на тези странични реакции бе оценено количествено чрез използване на уравнения за изчисляване на стойността както на условната константа на разтворимост ( $K'_s$ ) така и на  $\alpha$ -коэффициента на свързване на желязото в странична комплексообразователна реакция:

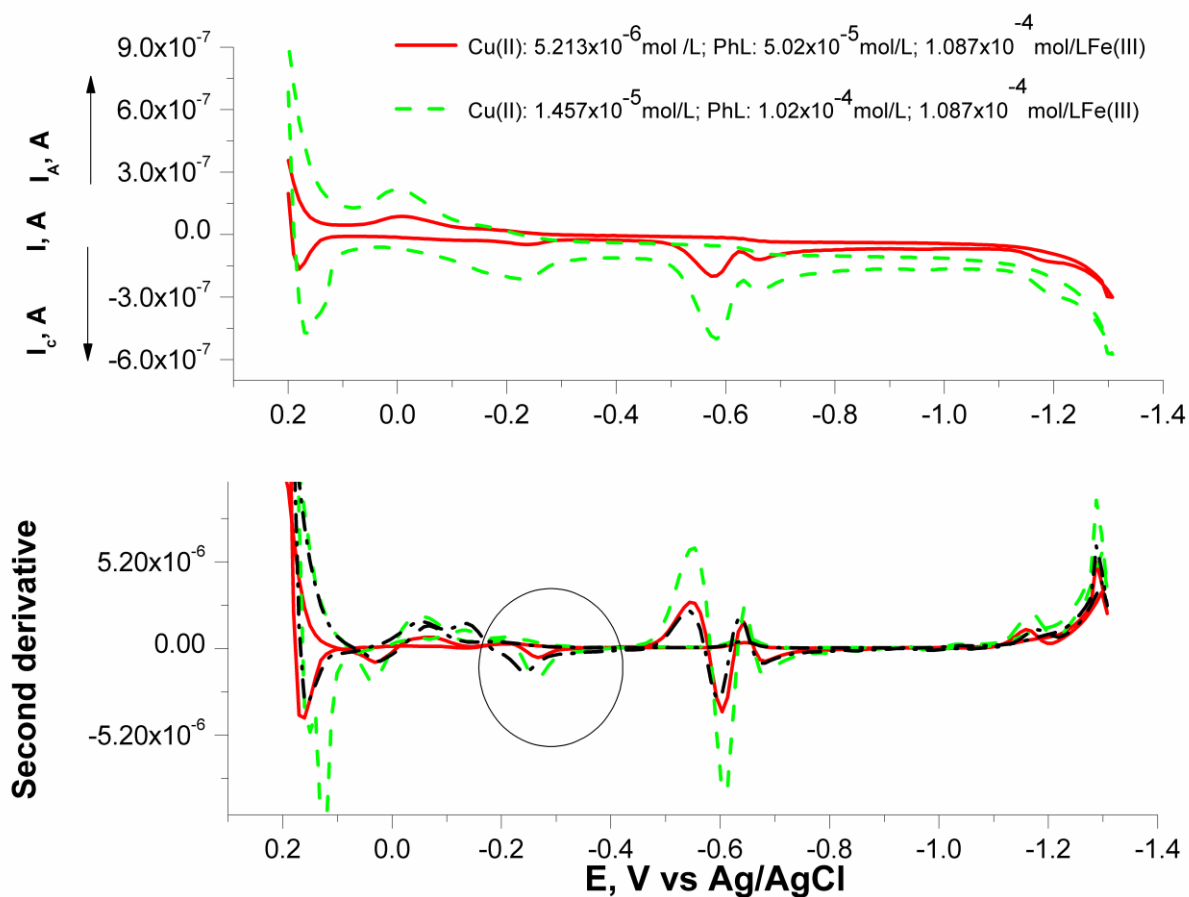
$$\alpha_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-} = \frac{\bar{C}'_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-}}{\bar{C}_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-}}$$

където  $\bar{C}'_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-}$  е условната равновесна концентрация на Fe(III), а  $\bar{C}_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-}$  е неговата аналитична концентрация. Тогава:

$$K'_s = K_s \cdot \alpha_{\text{Fe(III)-CH}_3\text{COO}^-}$$

Изчислената стойност на условната константа на разтворимост в зависимост от  $\alpha$ -коэффициента на страничните реакции е  $K'_s = 7,84 \times 10^{-38}$ . Вижда се, че стойността на  $K'_s$  е по-голяма от константата на разтворимост за утайката. При тези условия ацетатните йони ще помогнат за разтварянето на утайката и ще изтеглят процеса на равновесие в посока на образуване на Fe (III) йони. От друга страна, производението на аналитичните концентрации на железни и хидроксидни йони при концентрация на Fe (III)  $\approx 1 \cdot 10^{-3}$  mol / L (50,0 mg/L) е  $1,43 \times 10^{-30}$ , което е по-голямо от това на  $K'_s$ . Утаяването на желязото допълнително ще намали неговото влияние върху сигнала на медта. Оценката на селективността на метода за определяне на Cu(II) беше направена чрез добавяне на стандартен разтвор на Cu(II)-PhAsoL (отношение метален йон лиганд=1:2) в електрохимичната клетка, съдържаща 0,150 mL проба вода. Изчислена бе относителната грешка на намерената концентрация на добавката. Обобщените резултати са показани в

Таблица 17. Използвайки уравнението:  $R = (C_{a+\text{добавка}} - C_a)/C_{\text{добавка}}$ , където  $C_{a+\text{добавка}}$  е концентрацията на Cu(II) след добавката на стандартен разтвор,  $C_a$  – концентрацията на Cu(II) в пробата и  $C_{\text{добавка}}$  – концентрация на анализа в добавката. Влиянието на матричния състав на пробата беше оценено чрез определяне на аналитичния добив след прибавяне на добавка в пробата. Резултатите от аналитичния добив са представени в Таблица 17. Получените стойности от 99,19% за проби от повърхностни води и 98,34-за проби от чешмяна вода доказва добра точност на процедурата [242]. Резултатите за концентрациите на мед в два вида проби - съответно проби от чешмяна и повърхностна вода са получени от поне три повторения на всяка проба (Таблица 18). Като сравнителни методи за оценка на точността на резултатите бяха използвани ИСП-ОЕС и електрохимичен метод, даден в литературата, използващ комплексобразуващите свойства на медта с пептиден лиганд (Таблица 18 и 19) [242]. Може да се заключи, че резултатите за концентрациите на Cu(II), получени по новия и сравнителните методи са идентични в границите на случайните грешки. Данните показват, че няма системна грешка при определяне съдържанието на мед по предложения метод, тъй като получените резултати по новия метод са в границите на доверителния интервал на резултите, получени по директния ИСП-ОЕС метод (Таблица 18). Прецизността на метода, оценена чрез относителното стандартно отклонение е 0,74%. Получените резултати показват линеен динамичен диапазон (LDR), вариращ от  $7 \times 10^{-7}$  до  $2 \times 10^{-5}$  mol/L (с коефициент на корелация 0,998) (Фиг. 40). С помощта на аналитичната функция:  $S_{\min} = (S_{\min} - a)/b$  бе определена границата на количествено определяне на анализа (LOQ) чрез анализиране на проби, съдържащи медни йони ( $n=5$ ); където  $a$  и  $b$  са съответно отреза и наклонът на калибровъчната крива;  $S_{\min}$  е минималната стойност на сигнала, която може да бъде измерена:  $S_{\min} = S_0 - bs_0$ , където  $S_0$  и  $s_0$  са стойността на сигнала на празната проба и нейното стандартно отклонение;  $b$  - фактор, чиято стойност зависи от статистическата вероятност  $P$ . При  $P = 95\%$  стойността на коефициента  $b$  е 3 (при LOD) и 10 (при LOQ). С помощта на формулите е определена границата на количествено определяне (LOQ) от 0,0415 mg/L.



**Фигура 41.** Циклични волтамперограми и графики на диференцирани сигнали на Cu(II) и Fe(III) йони в присъствие и отсъствие на лиганд PhL. Електролитна среда: ацетатен буферен разтвор (pH=5,21); работещ електрод: живачен (HMDE); сравнителен електрод: Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L).

**Таблица 17.** Изчислен аналитичен добив за Cu(II) за оценка на селективността на метода, използвайки концентрация на добавка  $1,748 \times 10^{-5}$  mol/L (концентрация на медни йони в речна водна проба:  $1,550 \times 10^{-5}$  mol/L и в проба чешмяна вода:  $8,621 \times 10^{-6}$  mol/L).

Проба/взет обем за анализ, mL	Концентрация на Cu(II) (проба+добавка), mol/L	Намерена концентрация, mol/L	Намерена концентрация на добавката, mol/L	Аналитичен добив, (R**, %), %	Относител на грешка, %
Повърхностна вода/ 0,150* mL	$3,298 \times 10^{-5}$	$3,284 \times 10^{-5}$	$1,739 \times 10^{-5}$	99,19	-0,81
Чешмяна вода/0,150* mL	$2,610 \times 10^{-5}$	$2,654 \times 10^{-5}$	$1,745 \times 10^{-5}$	98,34	-1,66

\* концентрацииите на медта са изчислени за пробата, не за обема на електрохимичната клетка

\*\*  $R = (C_{a+добавка} - C_a) / C_{добавка}$ , където  $C_{a+добавка}$  е концентрацията на Cu (II) след добавка,  $C_a$  - концентрацията на Cu (II) в пробата и  $C_{добавка}$  - концентрацията на анализа в добавката

**Таблица 18.** Резултати от анализ на проби, получени от предложения и сравнителни методи.

Вид на пробата	Предложен електрохимичен метод	Сравнителен метод: ИСП-ОЕС	Сравнителен електрохимичен метод [242]
	Общо съдържание на мед Cu (II)-PhL, mol/L	Общо съдържание на мед Cu (II), mol/L	Общо съдържание на медни йони, оценени като Cu (II)-Vp, mol/L
Проба повърхностна вода	$(1,55 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(1,59 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$(1,60 \pm 0,02) \times 10^{-5}$
Проба чешмяна вода	$(0,86 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	$(0,82 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	$(0,85 \pm 0,02) \times 10^{-5}$

**Таблица 19.** Химичен състав на изследваната проба повърхностна вода, определен чрез ИСП-ОЕС метода, mg/L.

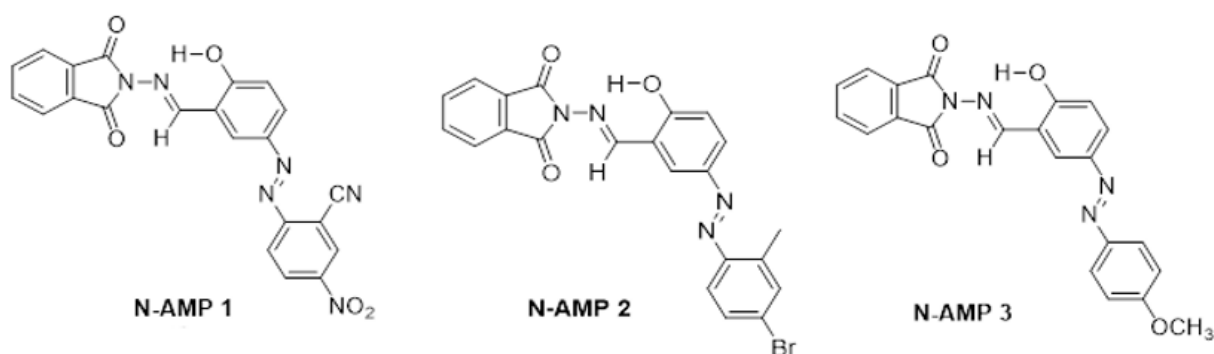
Метал	Al	Ba	Be	Bi	Cd	Ca	Cr	Co	Cu
Концентрация, mg/L	20,86 (0,06)*	<0,010	<0,005	<0,010	<0,002	118,9(0,8)	0,015 (0,000)	0,261 (0,002)	<b>15,79</b> <b>(0,04)</b>
Метал	Fe	Pb	Mg	Mn	Ni	K	Se	Na	Sr
Концентрация, mg/L	0,512 (0,003)	<0,010	80,21 (0,04)	3,674 (0,004)	0,088 (0,002)	7,559 (0,011)	<0,010	27,60 (0,06)	0,637 (0,001)
Метал	Sb	As	Mo	P	Si	Tl	S	Sn	Zn
Концентрация, mg/L	<0,010	<0,010	<0,010	<0,010	5,866 (0,005)	<0,010	232,5(1,5)	0,114 (0,004)	0,934(0.0 03)

\* В скобите са посочени доверителните интервали, изчислени от три паралелни повторения (n=3)

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛНИ ЙОНИ С АЗО ПРИЗВОДНИ

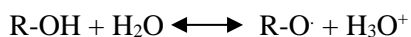
### 1. Охарактеризиране на изходните органични лиганди. Определяне на протолитни константи на изследваните азо съединения

Количествената оценка на възможността за вътремолекулен протонен обмен на съединенията е протолитната константа,  $pK_a$ , чиято стойност е от значение за определяне на сензорната активност на молекулит и техните фармакологичните и фармакодинамичните параметри. Установено е, че азо съединения с донори на електрони групи като  $-OH$ ,  $-NHR$ ,  $-NR_2$  притежават по -високи стойности на  $pK$  в сравнение с съединенията с групи, явяващи се акцептори на електрони ( $-NO_2$ ,  $-CN$ ). Както може да се види от структурата на изследваните съединения (Фиг. 42) във воден разтвор, протоно донорни групи ще бъдат хидроксилната група на салициловата част и/или азометиновия компонент.



**Фигура 42.** Структурна формула на изследваните азо-азометинови съединения: N-AMP-1(L1), N-AMP-2(L2), N-AMP-3(L3)

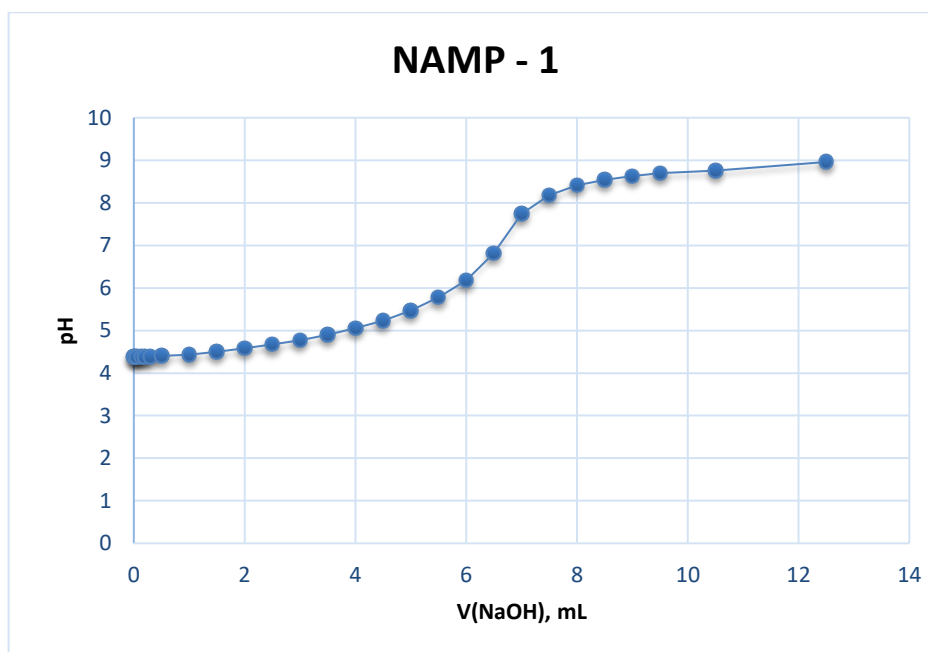
В кисела среда азо съединенията дисоциират по уравнението:



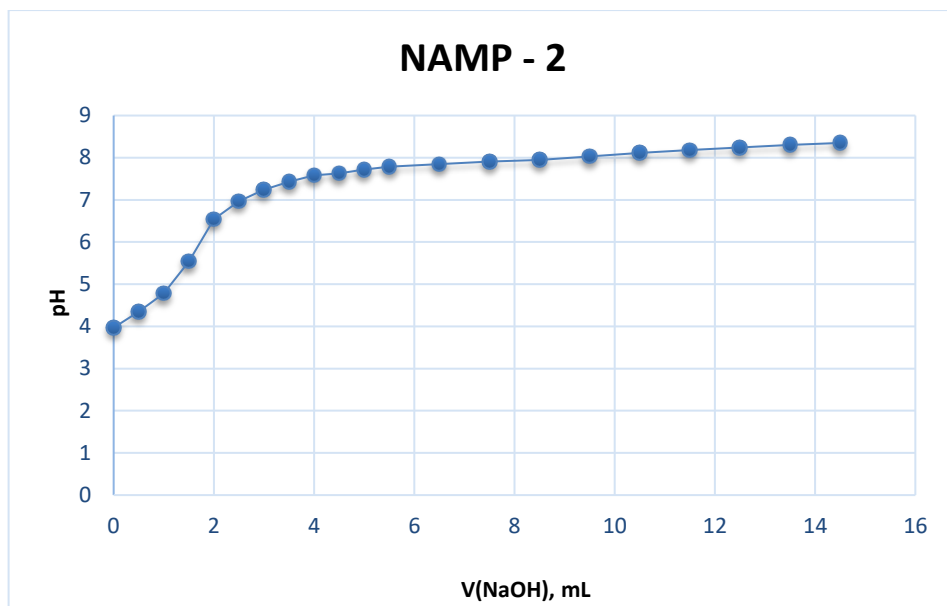
Благодарение на възможността за протонообмен, с увеличаване на  $pH$  на средата чрез прибавяне на основа към разтвора се намалява общия брой на свободните хидроксониеви катиони в разтвора. За определяне на константата на киселинност ние използвахме титриметрия с потенциометрична индикация и спектрофотометрични методи. Кривата на титруване и нейната втора производна, получени чрез съпоставяне на  $pH$  спрямо обема на титранта са дадени на Фиг.43-47. Изследвани бяха функциите, съгласно уравнението на *Henderson-Hasselbalch* (ур.1, теоретична част):

$$pH = f(V(\text{NaOH})) \quad pH = f\left(\lg \frac{C_{acid}^0 \times V_{base}^0}{C_{acid}^0 \times V_{base}^0} - 1\right)$$

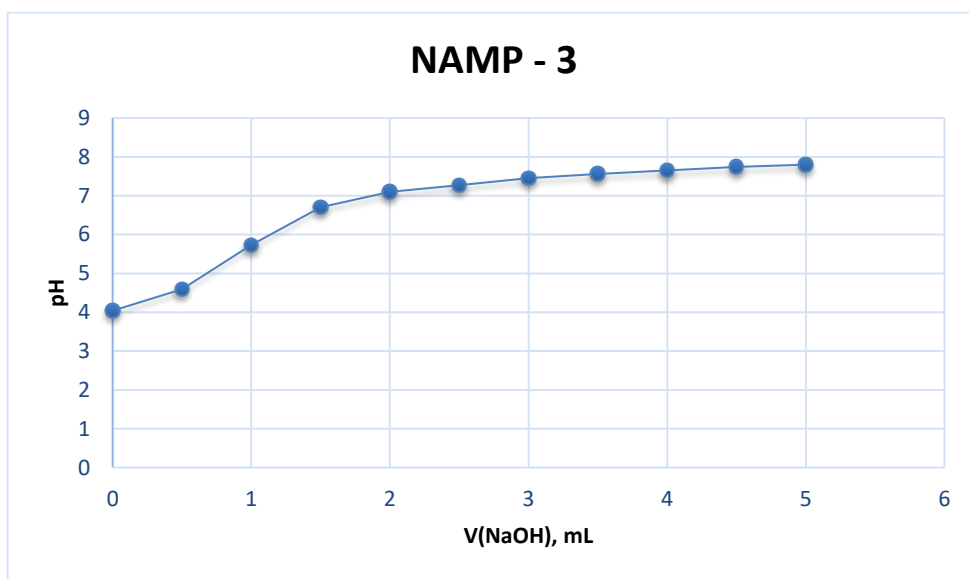
Получените резултати са обобщени в Таблица 20. Способността на съединенията да отдават протон във водна среда се увеличава в следната последователност: N-AMP-1 <N-AMP-3 <N-AMP-2. Изчислените стойности на рК на съединенията показват, че те не са силни протолити (киселини), но наличието на електроно донорни групи (например - OH) увеличава основността на азотните атоми, които са в състояние да свързват водородните протони в съответствие с донорно-акцепторен принцип.



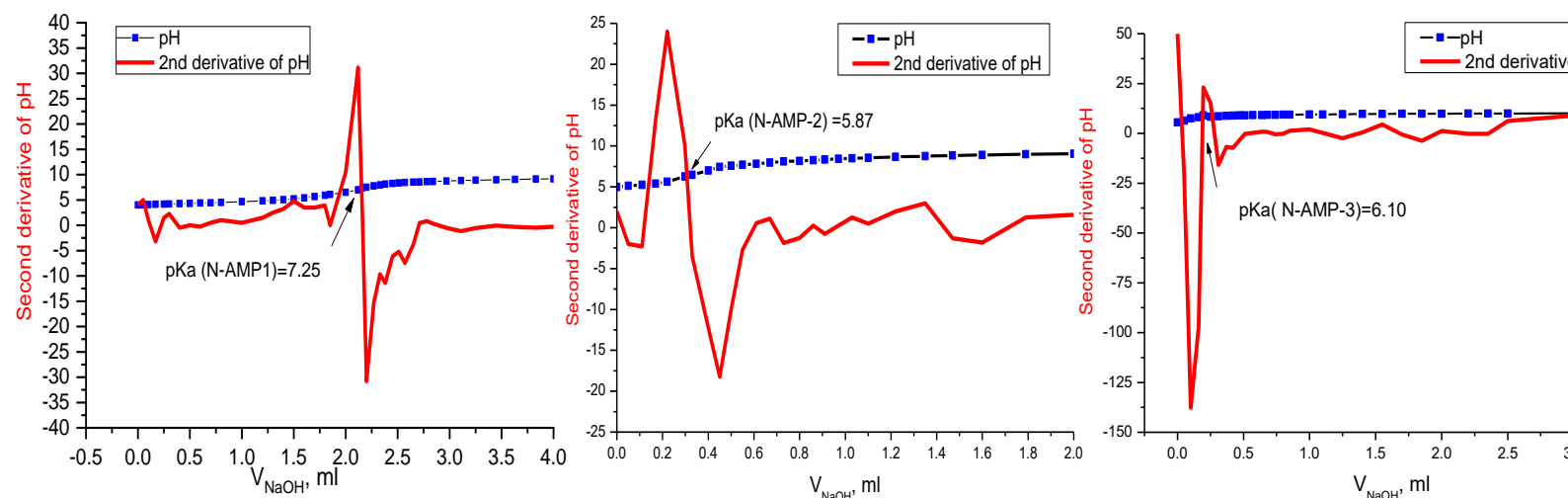
**Фигура 43.** Графика на функцията  $pH = f V_{(\text{NaOH})}$  при титруване на 10,0 mmol NAMP-1.



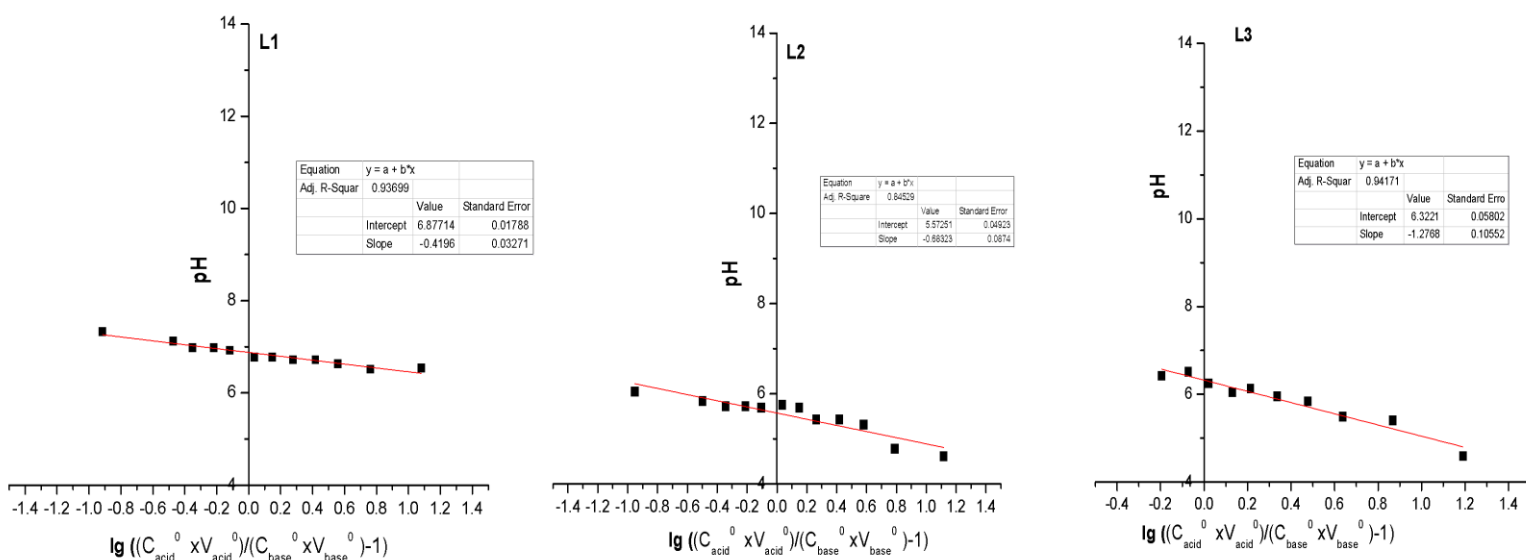
Фигура 44. Графика на функцията  $pH = f V_{(NaOH)}$  при титруване на 10,0 mmol NAMP-2.



Фигура 45. Графика на функцията  $pH = f V_{(NaOH)}$  при титруване на 19,93  $\mu$ mol NAMP-3.



**Фигура 46.** Графика на функцията (втора производна на рН) =  $f(V_{\text{NaOH}}, \text{mL})$  при потенциометрично титруване 16,60  $\mu\text{mol}$  L1, 15,06  $\mu\text{mol}$  L2 и 19,93  $\mu\text{mol}$  L3.



**Фигура 47.** Графика на функцията: рН vs.  $\left(\lg \frac{C_{\text{acid}}^0 \cdot V_{\text{acid}}^0}{C_{\text{base}}^0 \cdot V_{\text{base}}^0} - 1\right)$  при титруване на 16,60  $\mu\text{mol}$  L1, 15,06  $\mu\text{mol}$  L2 и 19,93  $\mu\text{mol}$  L3

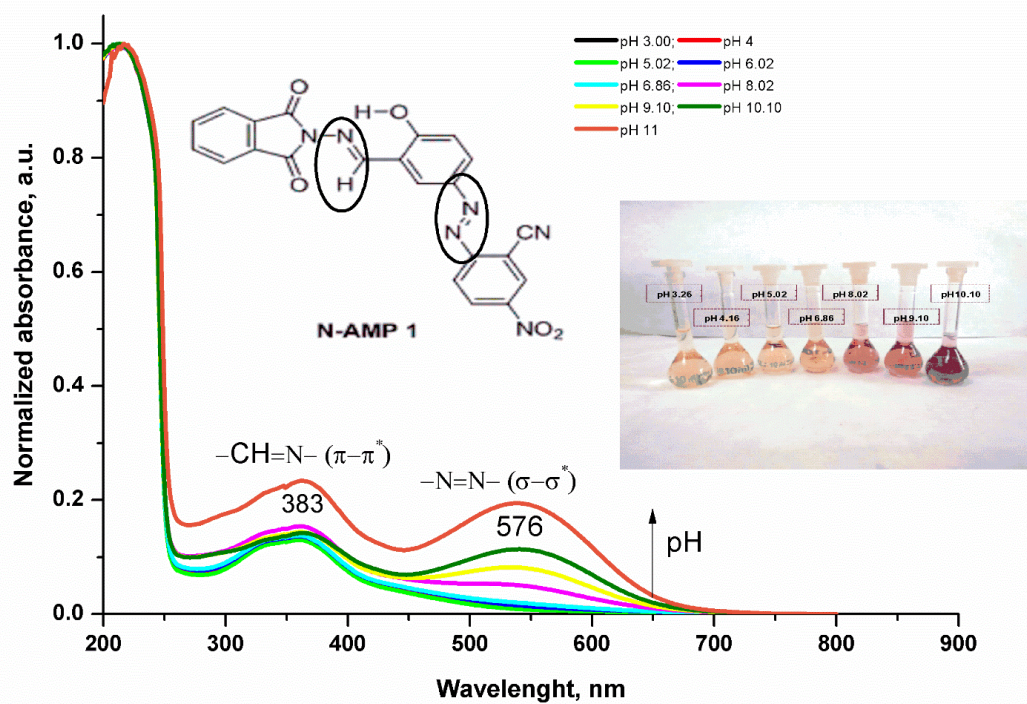
**Таблица 20.** Определени стойности на рКа на изследваните съединения

Съединение	Определяне чрез потенциометрия; $\text{pH} = f(V_{\text{NaOH}})$	Определяне чрез потенциометрия; $\text{pH} = f\left(\lg \frac{C_{\text{acid}}^0 \cdot V_{\text{base}}^0}{C_{\text{acid}}^0 \cdot V_{\text{base}}^0} - 1\right)$	Определяне на рКа Uv-Vis	Средна стойност
N-AMP-1	7,25±0,15	6,89	7,09±0.08	7,08
N-AMP-2	5,87±0,08	5,57	5,75±0.04	5,73
N-AMP-3	6,10±0,08	6,32	6,21±0.06	6,21

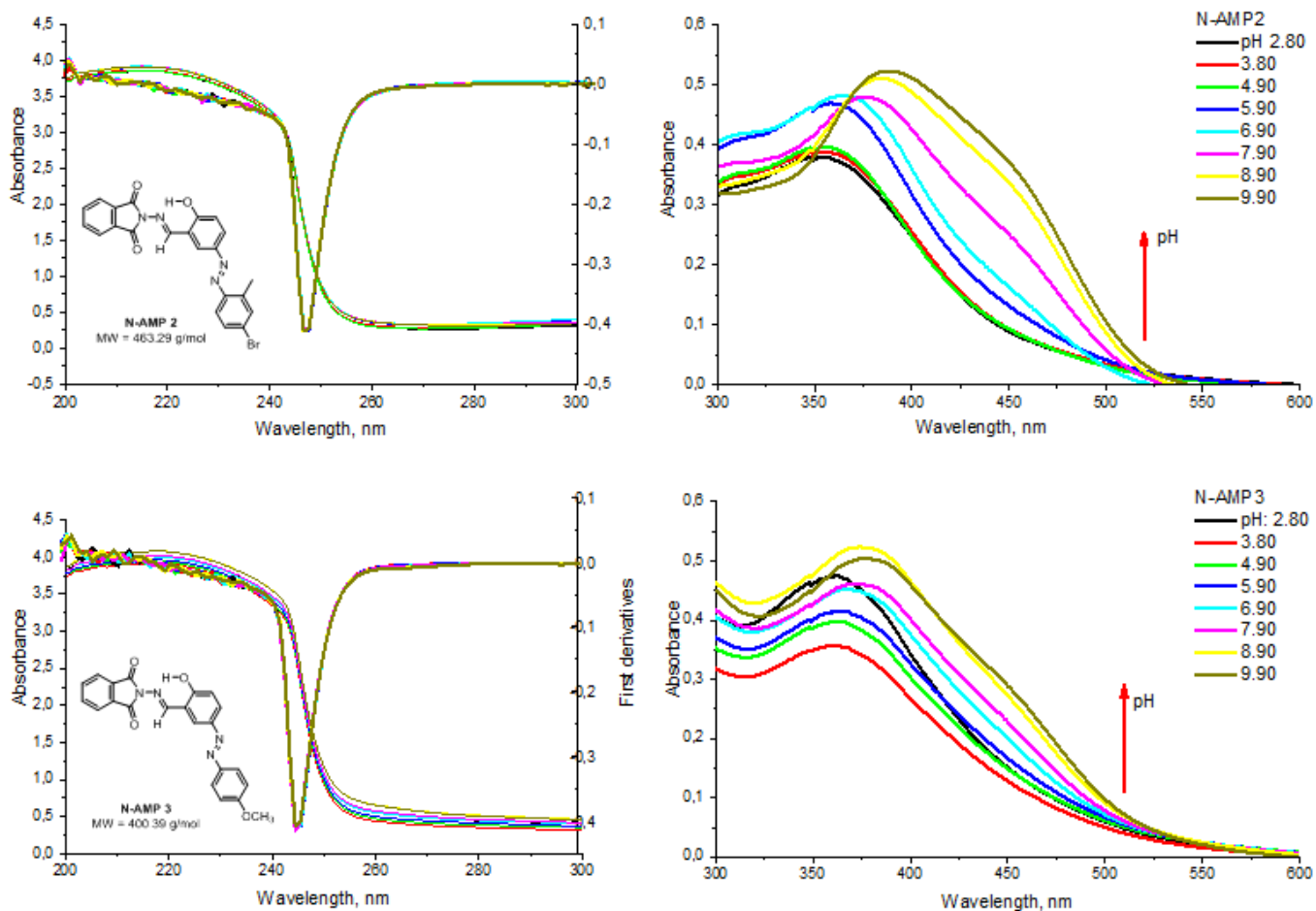
UV-Vis спектрите на съединенията бяха записани при различни стойности на рН (Фиг.48). Наблюдават се два абсорбционни максимума, локализирани при 383 и 576nm. Както може да се види с увеличаване на рН, интензитетите на характеристичните сигнали във видимата област също се увеличават и докато за L2 и L3 се наблюдава леко батохромно изместване, за L1 се появява нов максимум на абсорбцията при 539 nm (Фигури 48 и 49) . Както е показано, изпитваните съединения променят цвета / интензивността на цвета си в среда с различно рН. Самите съединения имат азо връзка (-N=N-) в състава си, която е отговорна за преминаването на цвета от жълто в кисела среда към махагон в алкален разтвор за L1 (Фиг. 48) [243]. Стойностите на рКа константи бяха потвърдени спектрофотометрично, използвайки метода на *Kumar* (ур.51, теоретична част) и UV-Vis данни за абсорбцията на анализите при различно рН (Фигури 48 и 49):

$$K_a = \frac{(C_H^i - C_H^k) \times (A^i \times C_H^i - A^n \times C_H^n) - (C_H^i - C_H^n) \times (A^i \times C_H^i - A^k \times C_H^k)}{(A^i - A^k) \times (C_H^i - C_H^n) - (A^i - A^n) \times (C_H^i - C_H^k)} ; \text{ където } C_H^i, C_H^k, A^i, A^n, C_H^n,$$

$A^k, A^n$  са концентрацията на водородни йони ( $C_H$ , mol/L) и абсорбцията (A) за три точки: i- при ниско рН; k-рН съответно при средни стойности и n- при висока стойност на рН. Изчислените стойности на константите по двата метода съвпадат в границите на доверителния интервал (Таблица 20), потвърждавайки тяхната точност на определяне. Стойностите на рКа на константи на азо производни са близки до тези, дадени в литературата за съединения със сходна структура [243, 244].



**Фигура 48.** UV-Vis нормализирани спектри на N-AMP-1 (L1) при еднаква концентрация на анализа във всеки фотометриран разтвор ( $C = 6,81 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и различно pH (буфер Робинсън, pH 2-11).



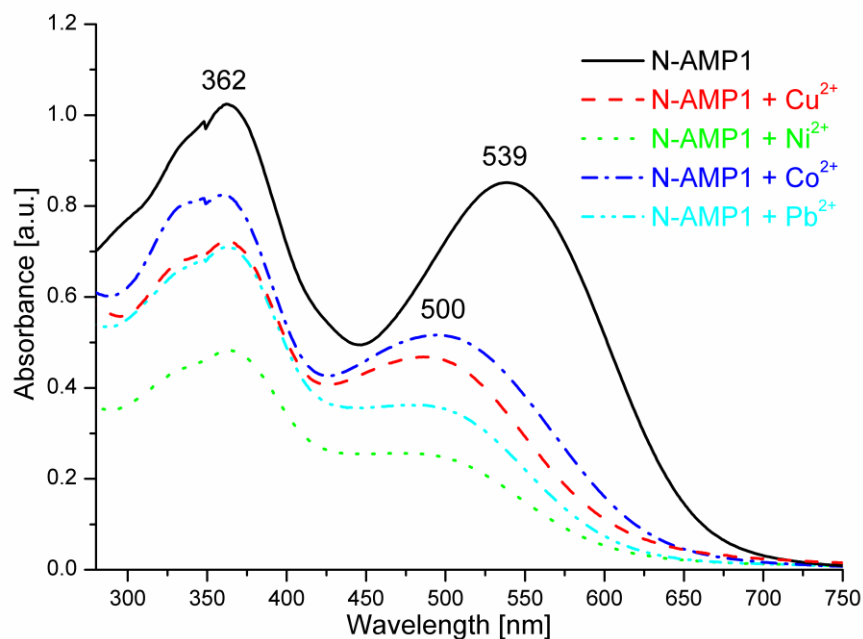
**Фигура 49.** UV-Vis спектър и диференциран спектър на А) L2 ( $C = 6,03 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и В) L3 ( $C = 7,97 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) при еднаква концентрация на всеки разтвор и различно рН (буфер на Робинсън, рН 2-11)

### *Изучаване на комплексообразователните свойства на азо-азометиновите лиганди спрямо метални йони*

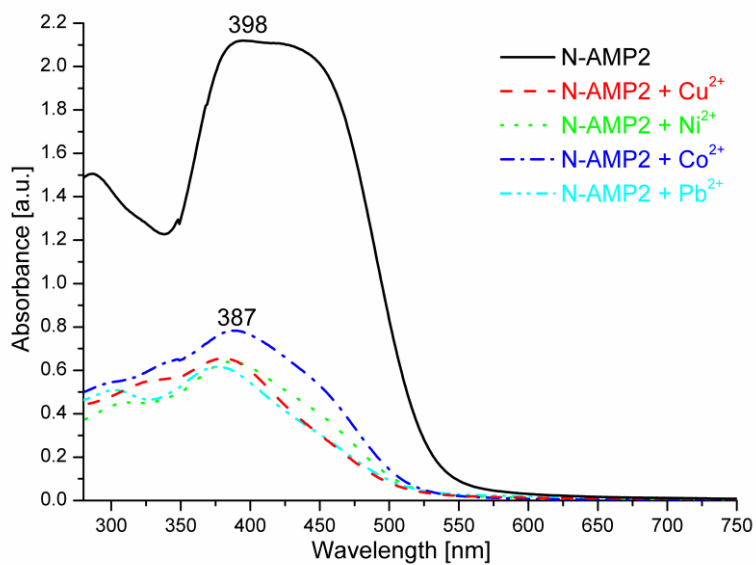
#### *Спектрално охарактеризиране*

Равновесието на тавтомерния имин-енамин се осъществява чрез прехвърляне на протон от орто -ОН група към несвързваща азот електронна двойка  $-\text{CH} = \text{N}-$ , процес, зависещ от полярността на разтворителя. В полярните разтворители преобладават енаминовите форми в сравнение с иминовите. Буферът на Робинсон (рН 9,52) е полярна среда, в която изследваните органични съединения са използвани като лиганди за образуване на комплекс с различни метални йони: М (II) (Cu(II), Ni(II), Co(II)). Спектрите на абсорбция на съединенията и техните комплекси показват, че всички съединения в присъствието на йони на преходни метали дават хипохромно действие с незначителни батохромни (L1) и слаби хипсохромни ефекти на основните  $\pi \rightarrow \pi^*$  абсорбционни сигнали в UV областта, които характеризират азо и азометинови хромофорни групи (Фиг.50-52). На

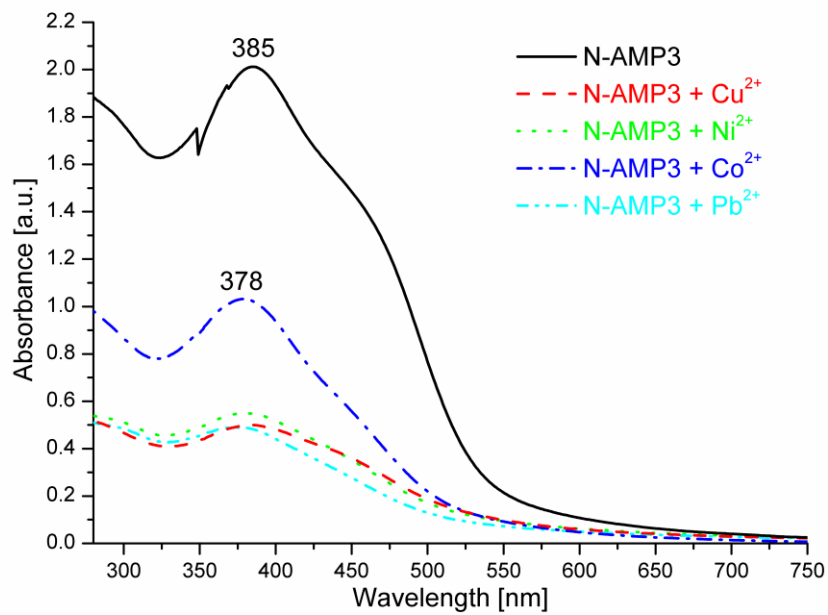
Фиг. 53 са представени спектрите в диференциран вид, за по-точното определяне на абсорбционните максимуми на аналитичните сигнали. L1 лиганда показва силен абсорбционен сигнал във видимата област на спектъра ( $\lambda_{\text{max}} = 539 \text{ nm}$ ), съответстващ на  $n \rightarrow \pi^*$  електронни преходи на енаминова форма (Фиг. 53). При добавяне на метални йони, интензитета на сигнала значително намалява, поради прехвърлянето на  $\pi$ -електрони към металните йони (Таблица 21 и Фиг. 50-53). Това показва, че изследваните органични съединения могат да се използват като сензори за откриване на метални йони. Флуоресцентните свойства на багрилата могат да бъдат използвани чрез ESIPT (интрамолекулен трансфер на протони в възбудено състояние) като сензорни молекули за откриване на йони (Фиг. 54). Чрез добавяне на Cu(II) към разтвор на L1 се наблюдава силно гасене на флуоресцентната емисия в сравнение с разтвора на лиганда, докато за съединенията L2 и L3 гасенето е минимално, поради ED заместителите във фенилазовия остатък и d-електроните на медта, които осигуряват фотоиндуциран трансфер на електрони към енаминовите части. Изключването на емисиите в присъствието на йони се обяснява с блокиране на процеса ESIPT. Спектрите на L1 с Ni(II), Co(II), Pb(II) показват подобно поведение като тези на Cu(II), но за N-AMP-2 се наблюдават батохромни отмествания, особено за Ni(II), Co(II), Pb(II). Намаляването на интензитетите и емисиите с хипсохромно изместване са основните спектрални характеристики на L3 с Ni(II), Co(II), Pb(II), в сравнение с Cu(II). Таблица 21 обобщава емисиите и свързаните с тях стоксови измествания на багрилата с изследвани метални йони. За да се изследва приложимостта на лигандите като сензори на метални йони, от спектралните данни могат да се направят следните заключения: специфичните флуоресцентни сигнали при  $\lambda_{\text{em}} = 428 \text{ nm}$  на L1 и  $\lambda_{\text{em}} = 496 \text{ nm}$  L3 се „гасят“ с хипсохромно изместване; L2 има две емисии при  $\lambda_{\text{em}} = 397$  и  $465 \text{ nm}$ , където интензитетите на флуоресценция леко намаляват в сравнение с останалите и се наблюдава батохромно изместване на сигнала.



**Фигура 50.** UV-Vis спектри на N-AMP -1 ( $C=4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.

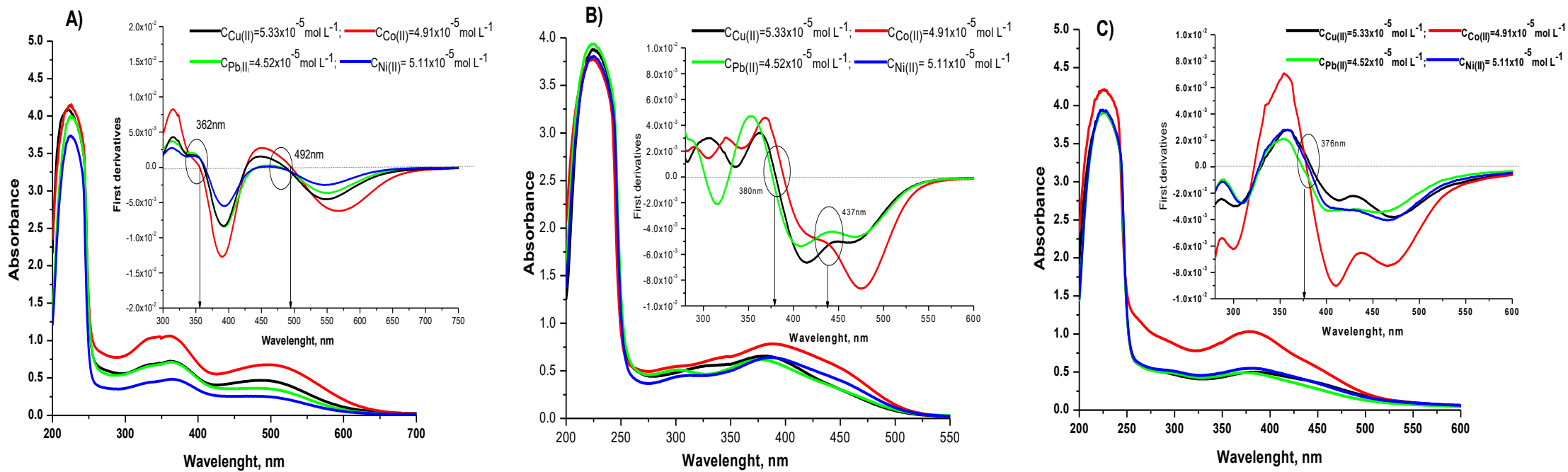


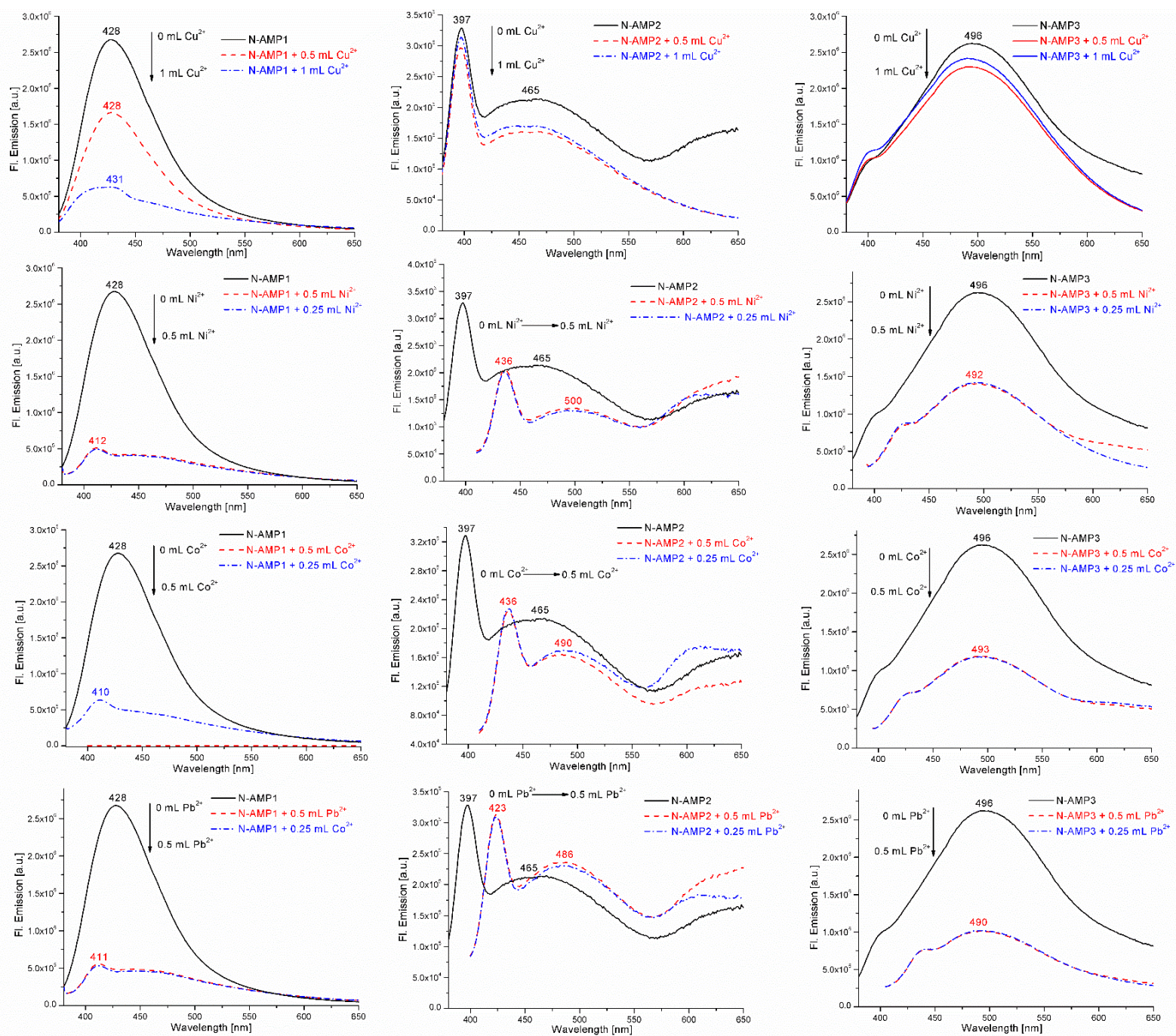
**Фигура 51.** UV / Vis спектри на N-AMP -2 ( $C=4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.



**Фигура 52.** UV-Vis спектри на N-AMP-3 ( $C=5,21 \times 10^{-5}$  mol/L) в присъствие на метални йони (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) при съотношение метал:лиганд = 1:1.

**Фигура 53.** UV/Vis спектри и диференциран вид на спектрите (вмъкнати графики) на изследваните метали (Cu(II), Co(II), Pb(II), Ni(II)) с азо-азометинови производни : A) N-AMP-1 ( $C = 4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ); B) N-AMP-2 ( $C = 4,88 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) и C) N-AMP-3 ( $C = 5 \times 21 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) при приблизително равни концентрации на металите и лиганда в разтвора.





**Фигура 54.** Флуоресцентни спектри на N-AMP (отляво надясно) и техните метални комплекси с Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) (отгоре надолу) с моларно съотношение метал : лиганд = 1 : 1 (червените линии) и 1 : 2 (сините линии); концентрациите на централните йони:  $3,238 \times 10^{-5}$  (Cu (II)),  $8,52 \times 10^{-5}$  (Ni (II)),  $8,89 \times 10^{-5}$  (Pb (II)) и  $3,431 \times 10^{-5}$  (Co (II)) mol/L при 0,25 mL от всеки йон.

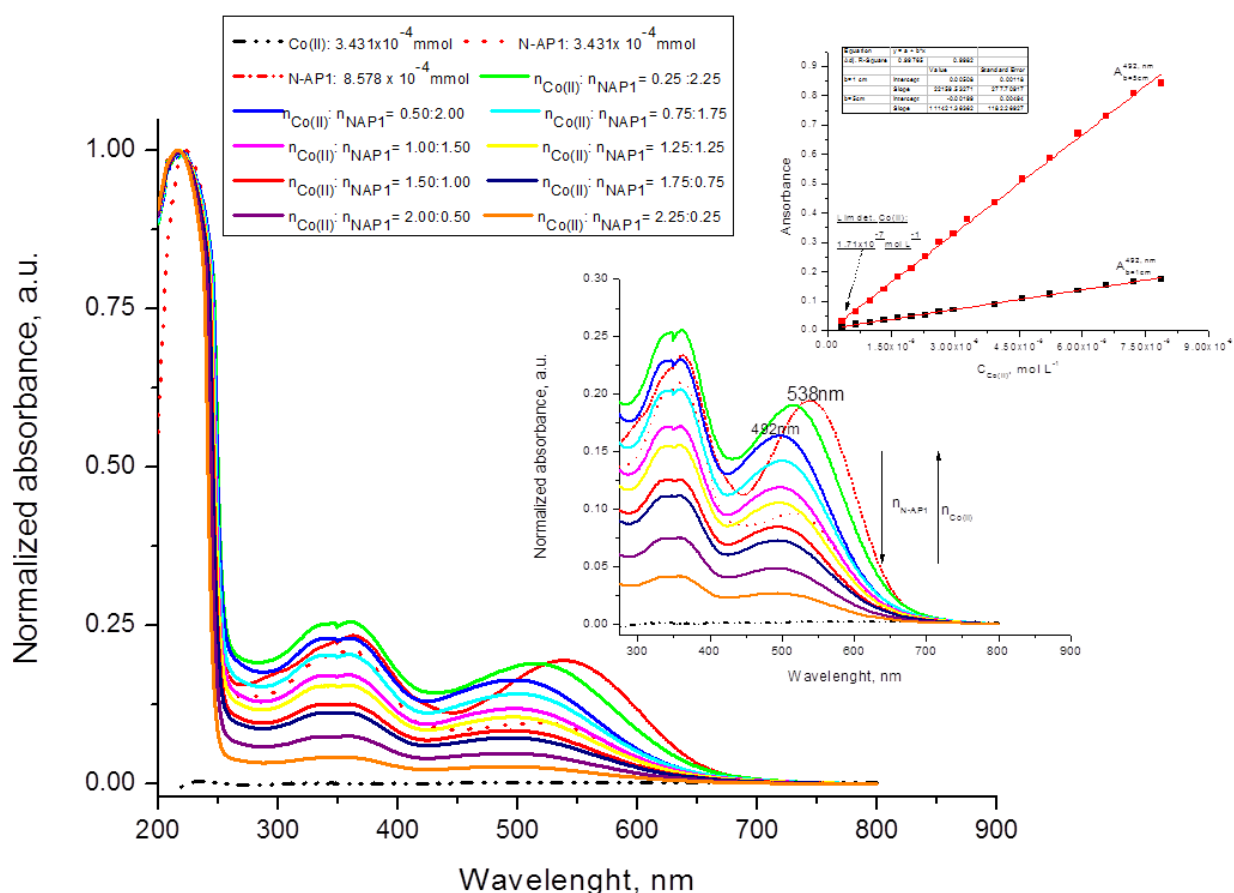
**Таблица 21.** Експериментално определено Стоксово отместване на органичните лиганди и техните метални комплекси (Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II)).

Съединения	$\lambda_{\text{abs}}$ [nm]	$\lambda_{\text{em}}$ [nm]	Стоксово отместване, $\text{cm}^{-1}$
<b>N-AMP-1</b>	<b>362</b>	<b>428</b>	<b>4260</b>
N-AMP-1+Cu(II)	363	431	4340
N-AMP-1+Ni(II)	364	412	3200
N-AMP-1+Co(II)	362	410	3230
N-AMP-1+Pb(II)	363	411	3217
<b>N-AMP-2</b>	<b>398</b>	<b>397</b>	<b>3620</b>
N-AMP-2+Cu(II)	383	397	920
N-AMP-2+Ni(II)	389	436	2770
N-AMP-2+Co(II)	387	436	2900
N-AMP-2+Pb(II)	377	423	2884
<b>N-AMP-3</b>	<b>385</b>	<b>496</b>	<b>5812</b>
N-AMP-2+Cu(II)	383	496	5950
N-AMP-2+Ni(II)	381	492	5920
N-AMP-2+Co(II)	378	493	6180
N-AMP-2+Pb(II)	377	490	6111

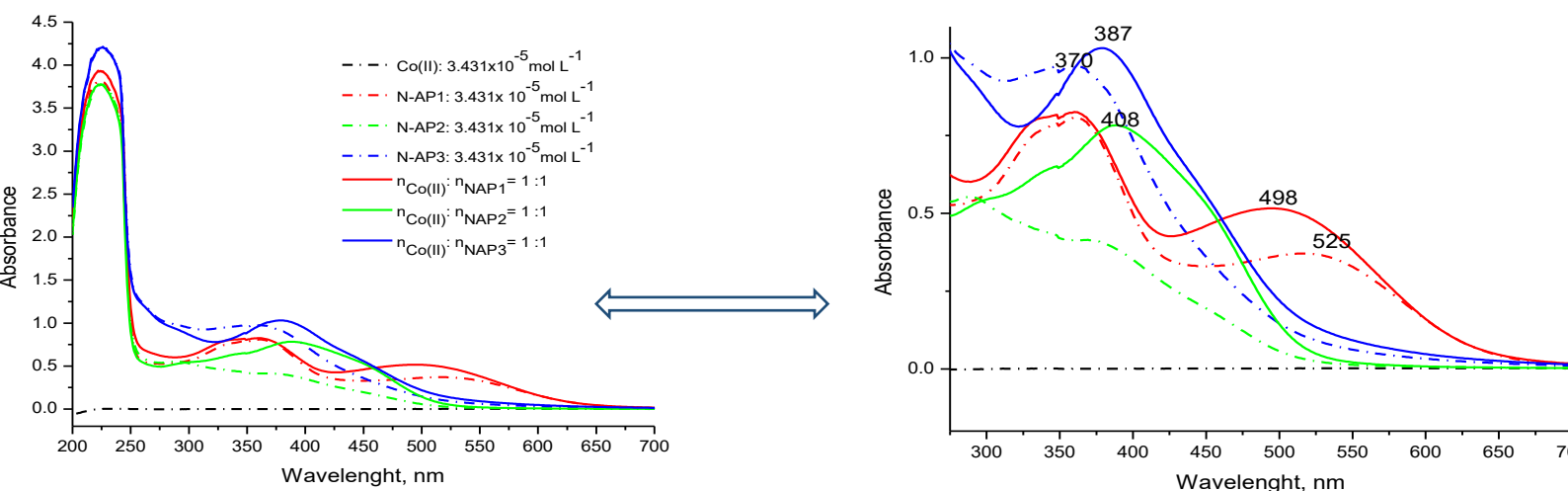
### *Определяне на стехиометричния състав и стабилност на комплексните съединения*

Определянето на съотношението между метала и азо реагента при тяхното свързване е ключов фактор за оценка на стабилността на комплекса. Стехиометрията на комплексите е изследвана с помощта на метода на Джоб. Абсорбциите на серия от разтвори с различни моларни фракции на метален йон и лиганд бяха измерени при определената за всеки комплекс дължина на вълната. Ако комплексообразователното равновесие се изтегли много надясно, по посока на образуване на комплекса, тогава абсорбцията ще бъде най-голяма, когато [L] в разтвора е точно  $n$  пъти по-голямо от [M]. Следователно можем да определим  $n$  (коефициент на стехиометрия на комплекса) и по този начин състава на метал- N-AMP системи, като знаем съотношението L към M в разтвора, който съдържа максимална абсорбция на  $M_nL$  (Фиг. 55). Измерените абсорбции на M (II) -N-AM-P са нанесени спрямо моларните фракции на N-AM-P и метала и стехиометрията на комплексите бе определена както следва:  $\text{CuL}_1$ ,  $\text{CuL}_2$  (Фигура 57),  $\text{CuL}_3$  (Фиг.58);  $\text{NiL}_1$ ,  $\text{NiL}_2$  (Фиг. 59),  $\text{NiL}_3$ ;  $\text{PbL}_1$ ,  $\text{PbL}_2$ ,  $\text{PbL}_3$ . На Фиг. 55 и 56 са показани UV-Vis спектрите при образуване на комплекс между азо-азометин- Co(II) при различни молни съотношения метал-лиганд (Фиг. 55, спектри на моларни фракции). Доказателство, че абсорбционните максимуми са на получените комплекси, е представено на Фиг. 56, където се вижда, че при молно съотношение на метал: лиганд= 1:1 абсорбиращите частици при 498 nm са кобалт- L1 комплекса. Чрез екстраполирането на две прави линии на графиката на Джоб се наблюдава пресичане на линиите при 0,36 молно отношение, което показва, че се образуват комплекси метал:лиганд= 1: 2 ( $\text{CoL}_2$ ) за L2 и L3 (Фиг. 60). Концентрацията на лиганда, съизмерима с или два пъти по-висока от металния йон, е достатъчна за протичане на реакцията на комплексообразуване. За да се получат

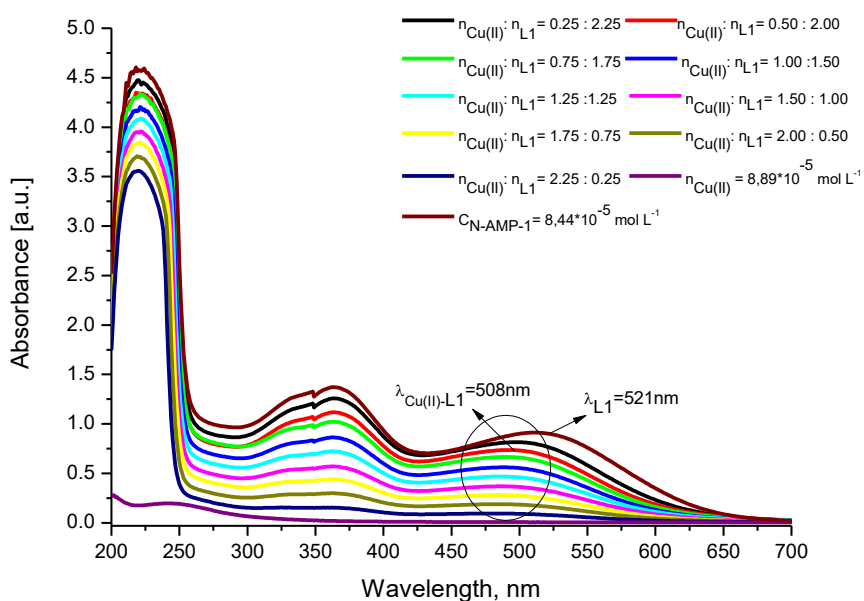
надеждни резултати, всяка точка от графиката на Джеб бе получена като средна стойност на абсорбциите на поне два разтвора, измерени при едни и същи експериментални условия и концентрации. Резултатите също така показват, че абсорбцията на съединенията се увеличава линейно с нарастваща концентрация на металните йони при съотношения метален йон / азо-азометинов лиганд над 2 (Фиг.55 вмъкната графика). Наблюдава се, че линейността не се променя; няма отклонение от закона на Беер при ниски концентрации на металния йон. Стабилитетните константи на получените комплекси бяха изчислени чрез математическа обработка на данни от потенциометрично титруване на силната киселина, свободната форма на лиганда в присъствието на силна киселина и лиганди с наличието на метални йони [245] (Фиг.61). Както може да се види от Таблица 22, най-стабилният комплекс L1 се образува съответно с Co(II) ( $\log\beta = 5,93$ ) и L3 с Cu (II) ( $\log\beta = 6,15$ ). От кривите на титруване (Фиг. 61) се наблюдава, че значителното отклонение между киселинно-лигандните (L1) и Co(II) -L1 кривите започва от pH = 4,0, което показва началото на образуването на комплекс.



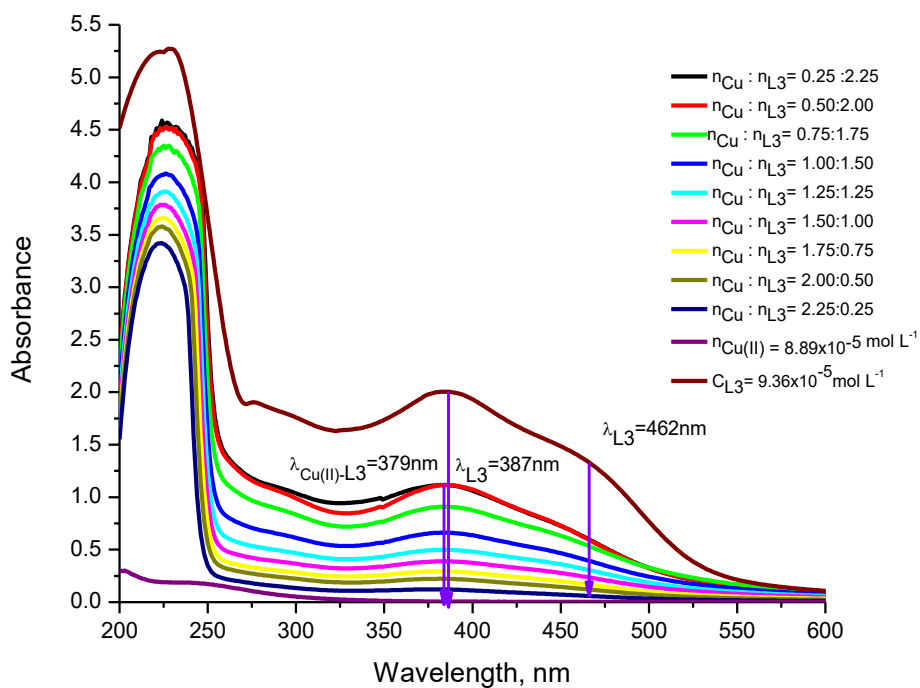
**Фигура 55.** А) Абсорбционни спектри на разтвори, съдържащи Co (II) и лиганд: N-AMP-1 (L1) с различни моларни фракции на двата свързващи агента; Б) Изследване на зависимостта на  $A = f(C_{Co(II)}, \text{mol/L})$  от разтвори, съдържащи два пъти повече лиганда.



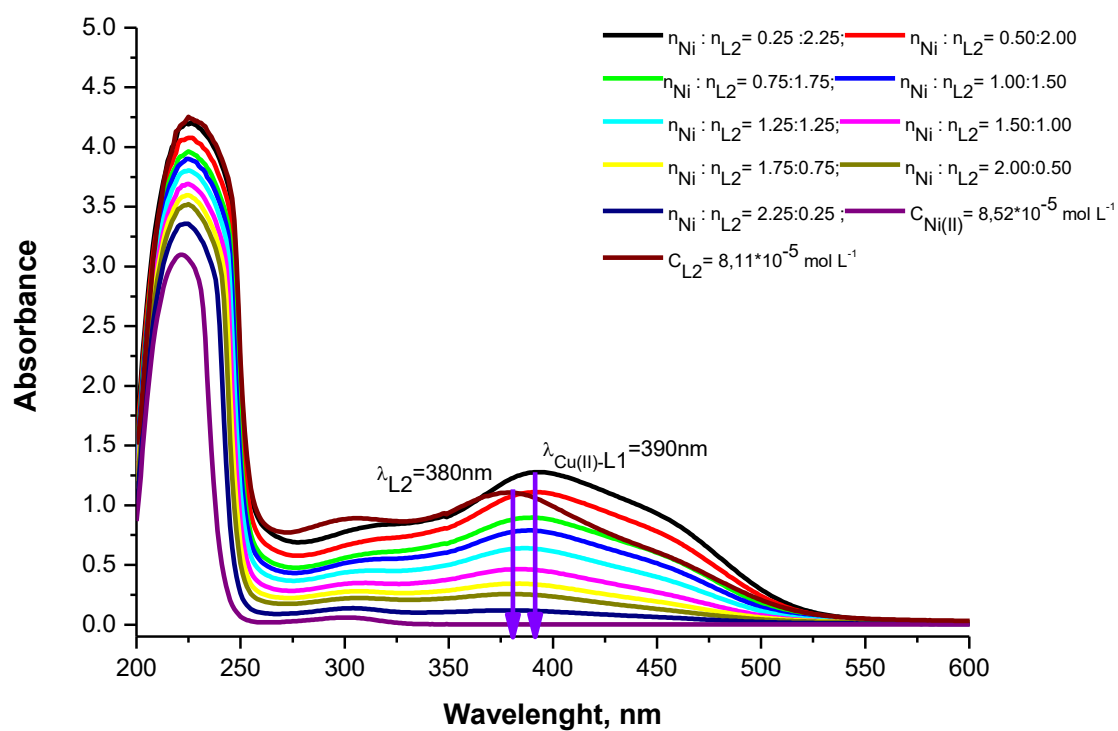
**Фигура 56.** Абсорбционни спектри на несвързаните лиганди и Co (II) -N -AMP (L) комплексите (метал:лиганд= 1:1) в среда с рН 9,52 (буфер на Робинсън) спрямо дестилирана вода.



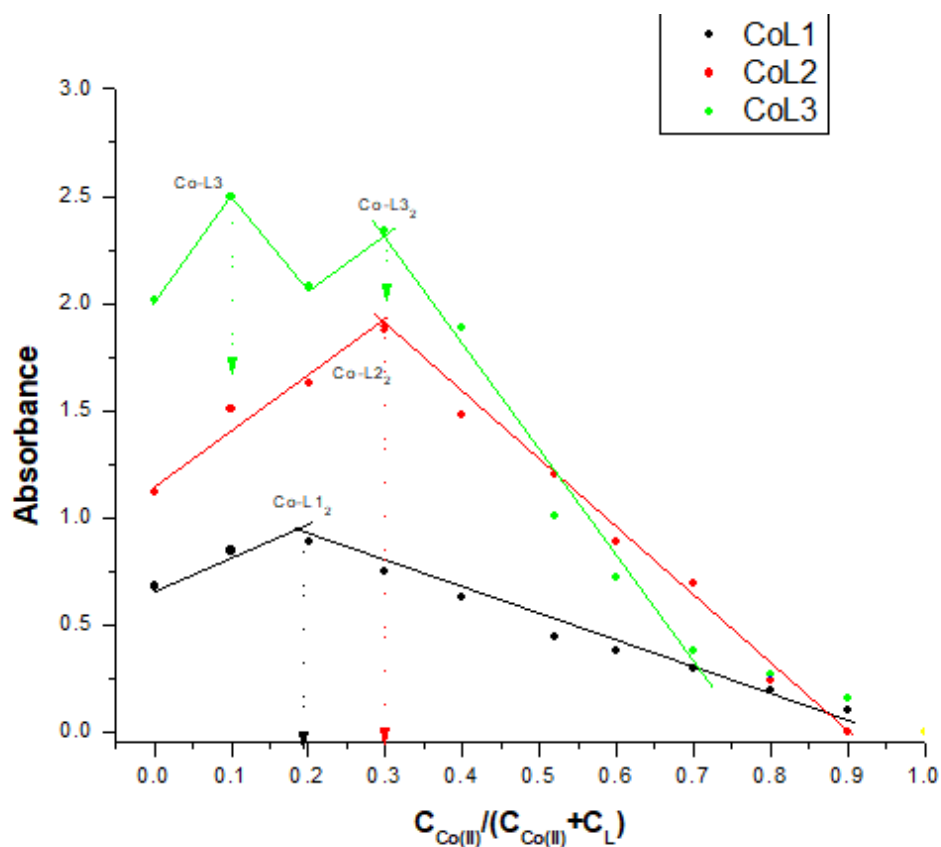
**Фигура 57.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Cu (II) йони и N-AMP-1(L1) лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо дестилирана вода



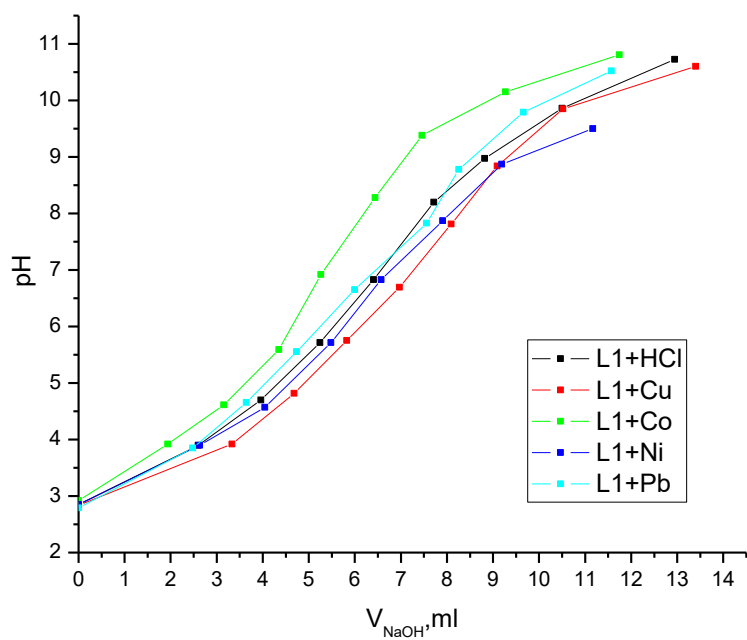
**Фигура 58.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Cu (II) йони и N-AMP-3(L3) лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо детсилирана вода



**Фигура 59.** Uv-Vis спектри на разтвори, съдържащи Ni (II) йони и *N-AMP-2(L2)* лиганд при различни моларни фракции на свързващите реагенти. Спектрите са записани спрямо детсилирана вода.



**Фигура 60.** Графично представяне на зависимостта  $A = f(C_{Co(II)} / (C_{Co(II)} + C_L))$  (метод на Джоб) за разтвори, съдържащи различно съдържание на метални йони (Co (II)) и лиганд (L1, L2 и L3)

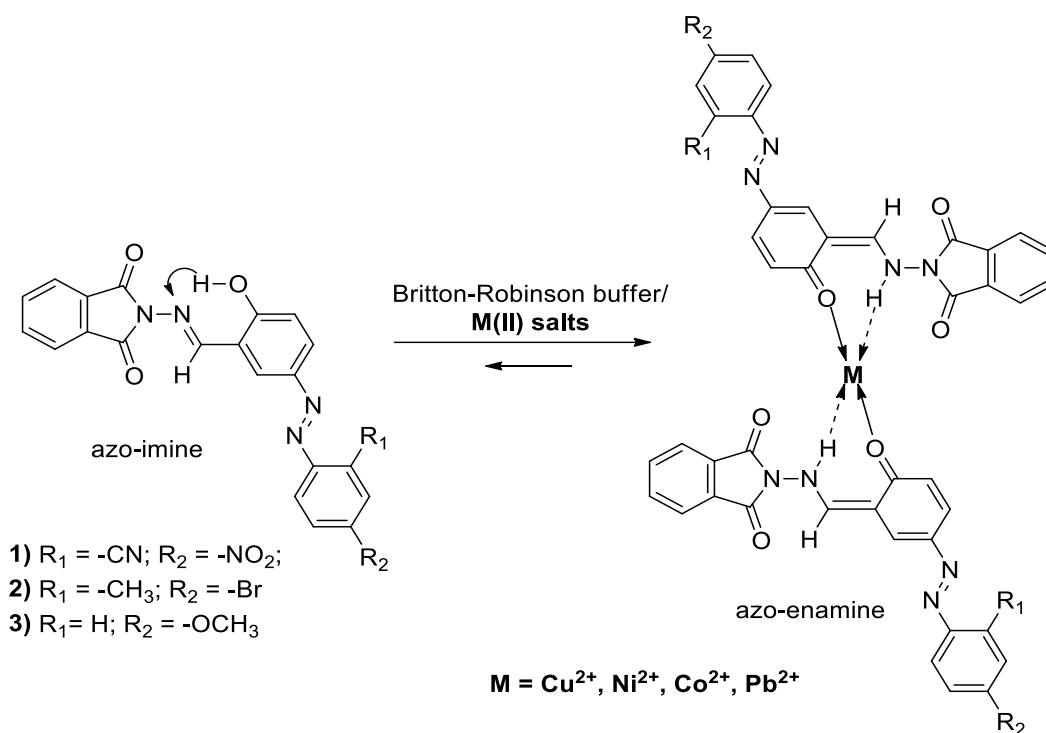


**Фигура 61.** Графика на зависимостта  $pH=f(V_{NaOH})$ , получена при потенциометрично титруване на лиганда и метал-лиганд (L1) в отношение метал:лиганд = 1: 2

**Таблица 22.** Стойности на стабилитетните константи ( $\log\beta$ ) на комплекси на азо-азометинови лиганди с метални йони в отношение метал:лиганд= 1: 2

Compound	$\beta$	$\log\beta$
<b>Cu-L1</b>	$1,35 \times 10^5$	5,13
<b>Cu-L2</b>	$1,74 \times 10^5$	5,24
<b>Cu-L3</b>	$1,41 \times 10^6$	6,15
<b>Ni-L1</b>	$4,17 \times 10^4$	4,62
<b>Ni-L2</b>	$1,05 \times 10^5$	5,02
<b>Ni-L3</b>	$1,45 \times 10^5$	5,16
<b>Pb-L1</b>	$4,47 \times 10^3$	3,65
<b>Pb-L2</b>	$1,62 \times 10^4$	4,21
<b>Pb-L3</b>	$6,03 \times 10^3$	3,78
<b>Co-L1</b>	$8,51 \times 10^5$	5,93
<b>Co-L2</b>	$7,41 \times 10^4$	4,87
<b>Co-L3</b>	$1,54 \times 10^5$	5,19

Предполагамата структура, на база опитно получени резултати за определяне на стехиометрията на комплексните съединения е посочена на Фиг. 62. Структурата представлява два лиганда, координирани с централния метален йон  $M^{2+}$  чрез енаминови форми на лигандите, където кето групата, акцептор на електрони (EW) взаимодейства с металния йон, а енаминовата група, донор на електрони (ED), образува метални донорно-акцепторни водородни връзки (Фиг.62).

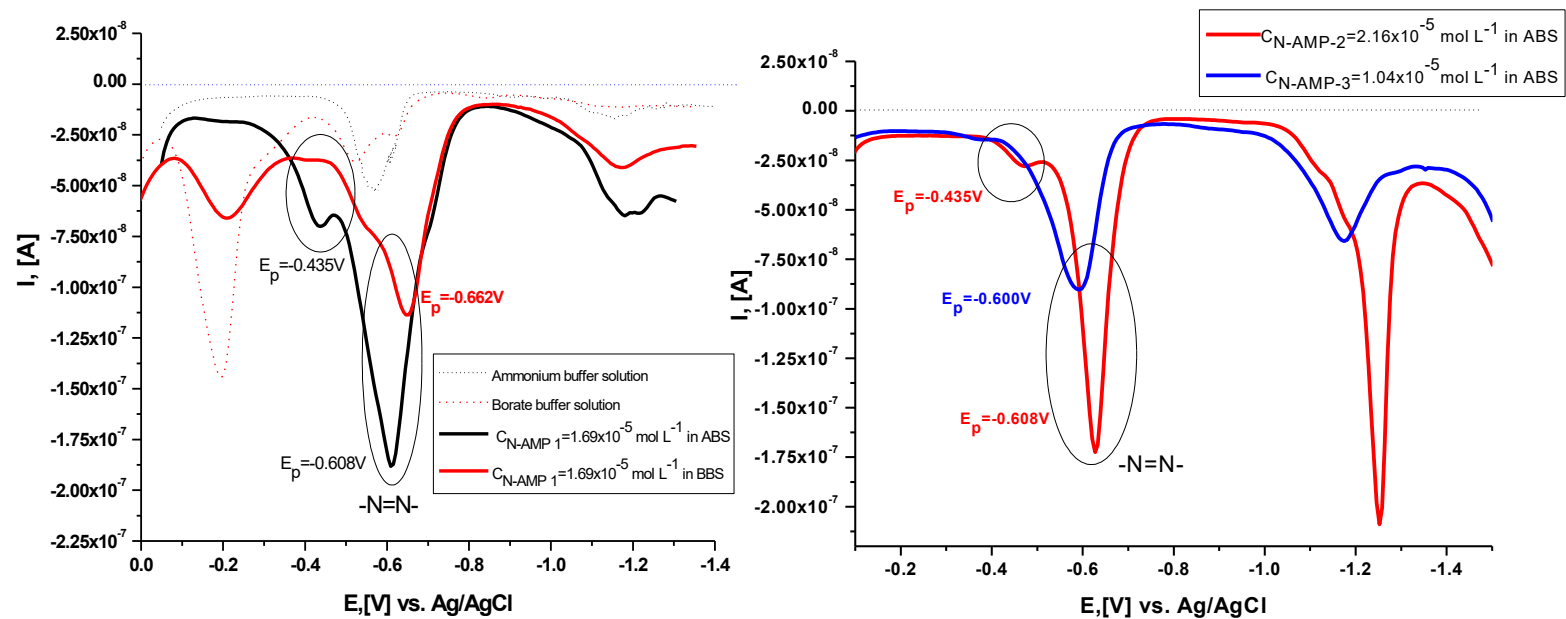


**Фигура 62.** Предполагаема координация на металните йони ( $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Pb(II)$ ) в N-фталимидно азо-азометиново производно

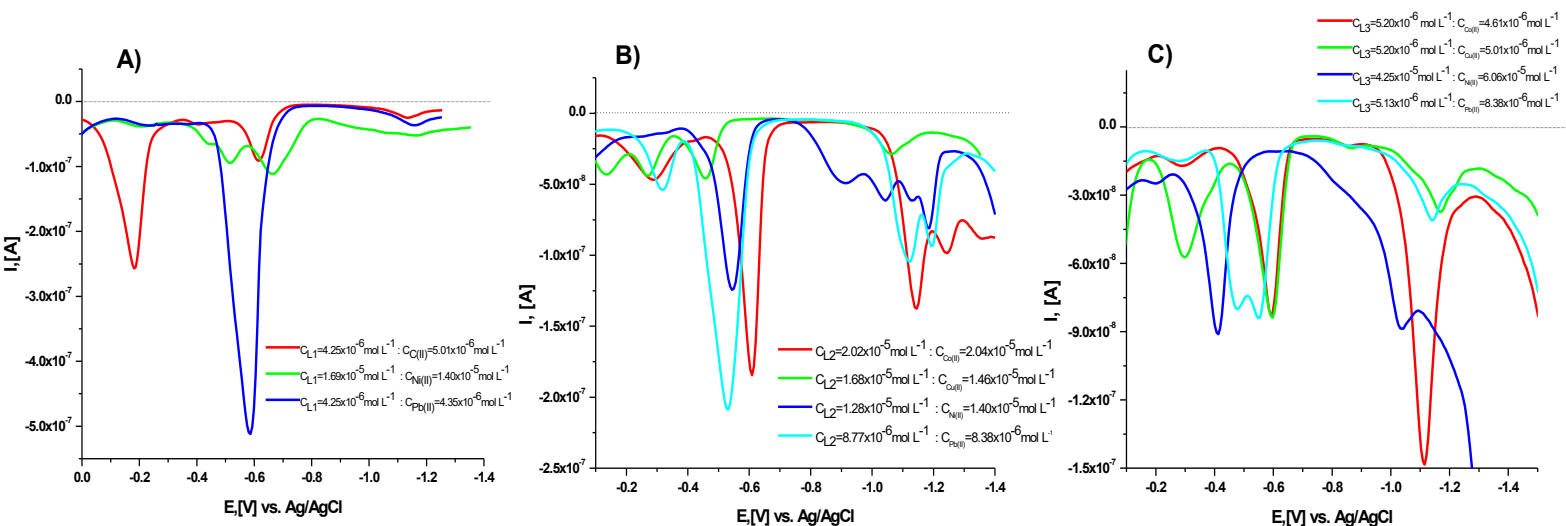
## *2. Електрохимично охарактеризиране на лигандите и образуваните комплексни съединения*

Спектралното изследване на комплексообразователните свойства на азо-азометиновите производни спрямо метални йони показва обещаващи резултати за тяхното приложение например като сензори за откриване на метални йони в реални проби от околната среда. В допълнение към спектралното охарактеризиране взаимодействието на азо-азометинови багрила с метални йони е доказано и електрохимично. Разработен е метод за определяне на медни йони в повърхностните води въз основа на сензорна активност, проявена от изследваните лиганди. Електрохимичното поведение на азо производни доказва, че изпитваните съединения дават аналитичен сигнал в алкална среда както на живачни (Фиг.63, 64), така и на платинен твърд електроди (Фиг.65, 66). Алкалната среда също се оказва благоприятна среда за образуване на комплекси на медни йони. По-рано беше показано, че електрохимичното откриване на медни йони в повърхностни проби в алкална среда (рН 10,56, LiOH/LiOH) е възможно без средата да повлияе на стабилността на комплекса [242]. Самите органични лиганди дават електрохимичен сигнал в полярен разтворител, в резултат на електродна реакция с повърхността на електрода. Анализите бяха извършени и при двата вида електроди, тъй като живачните електроди са класически за откриване на метали в различни среди, но поради тяхната токсичност, замаяната им с „екологични“ електроди е все по-предпочитана. В литературата има ограничен брой електрохимични методи за определяне на метални йони във водни проби, използващи платинен работен електрод и участието на азо-азометинов сензор за тяхното откриване или увеличение на интензивността на сигнала. Така записаните катодни сигнали на изходните съединения на Hg и Pt електроди в амонячни и боратни буферни разтвори показват добре оформени катодни пикове, локализирани при потенциал  $E_{pc} \approx -0,600 \text{ V}$ , което може да се дължи на редукцията на  $-N = N$  до  $-NH-NH-$  (Фиг. 64). Втори пик при по-отрицателните потенциали  $\approx -1,20 \text{ V}$  се наблюдава в протонен разтворител, който може да бъде свързан с нитро групата на N-AMP-1 и / или с азо-метиновата връзка във всички съединения [246]. В режим на циклична волтамперометрия на Pt-електрода също беше доказано катодна редукция на анализа (при  $E_p, a \approx -0,100 \text{ V}$ ) и обратното анодно окисление (при  $E_p, a \approx + 0.100 \text{ V}$ ) на азо връзката на L1 ( Фиг. 65). Поведението на другите два лиганда (L2 и L3) беше доста различно (Фигура 65 (B и C)). За L2 се наблюдава катоден пик при  $-0,445 \text{ V}$ ; L3 не дава електрохимичен сигнал в изследвания интервал от потенциали, концентрация и волтаметричен режим. Токови сигнали с ниска интензивност (анодни и катодни) се наблюдават при регистриране на сигнала чрез диференциално импулсна волтамперометрия, без пропорционално увеличаване на интензитета на тока с увеличаване на концентрацията на анализа (Фиг. 65 (B и C, вмъкнати графики)). При изследване на влиянието на различните

метални катиони върху електрохимичните параметри на азосъединенията при живачен електрод, беше установено, че интензитета на тока се увеличава в присъствието на анализа и / или се измества към по -отрицателни потенциали, поради комплексообразуване между металния йон и лиганда (Фиг. 63 и Таблица 23). Най-силното изместване, доказващо образуването на стабилен комплекс при платинен работещ електрод, се наблюдава за комплекса Cu(II) -L1 (Фиг. 67), а най-ефективният електрохимичен отговор, свързан със значително увеличаване на пика на тока, е от L3 при свързването му с медни йони. Това доказателство за протичане на комплексообразувателна реакция в разтвора дава възможност за изследване на сензорната активност на новите азо лиганди в реални проби. Като цяло, прилагането на малки „молекулни детектори“ за откриване на метални йони в проби от повърхностни води представлява предизвикателство, което изисква подробни проучвания на характеристиките на сензорите и внимателно оформяне на процедурата на метода. Фиг. 67 показва волтамограмите (циклична и диференциално импулсна) за директно откриване на медни йони на Pt електрод в амонячна среда. Може да се види, че в диапазона на концентрации от  $1 \times 10^{-6}$  до  $8 \times 10^{-6}$  mol/L в цикличен режим няма значително увеличение на сигнала с увеличаването на концентрацията на анализа. Също така няма пропорционалност на интензитета на тока с увеличаване на концентрацията на медните йони и в диференциално импулсен режим (Фиг. 67 (А, вмъкната графика). Когато се добави количество от тестваните лиганди, се наблюдава промяна в аналитичните сигнали - пропорционално увеличение на интензитета на тока, като наклонът на правата линия, получена в резултат на изследване на зависимостта  $I_C$  спрямо  $C_{Cu(II)}$  е с най-висока стойност при N-AMP-3 (L3) (Фиг. 68).

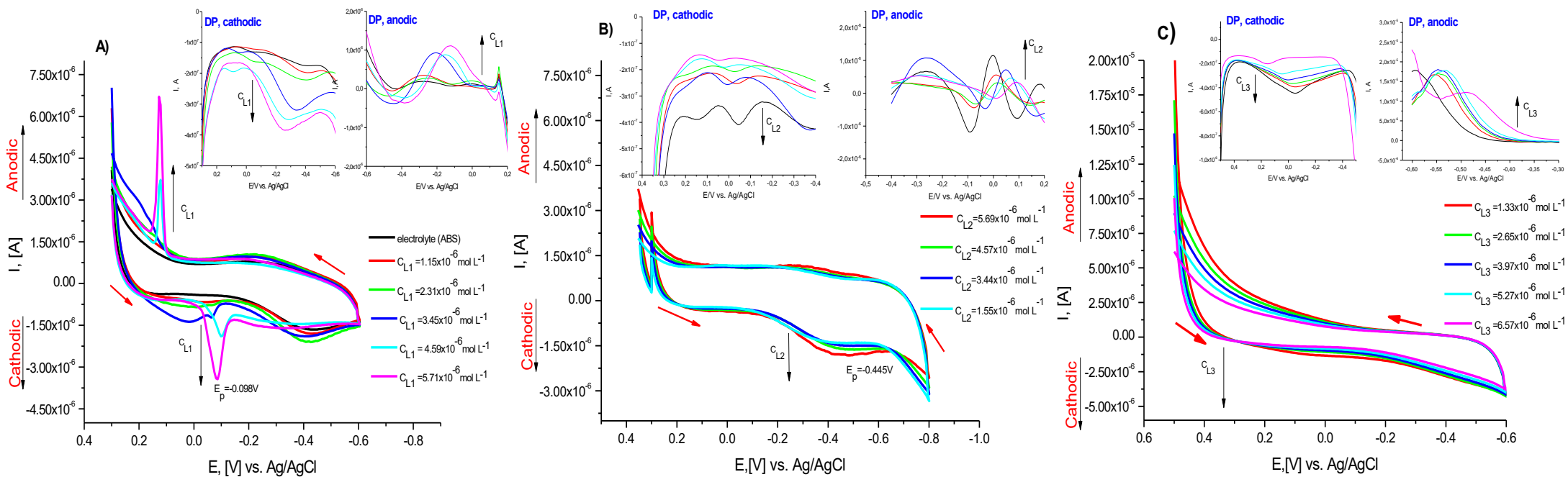


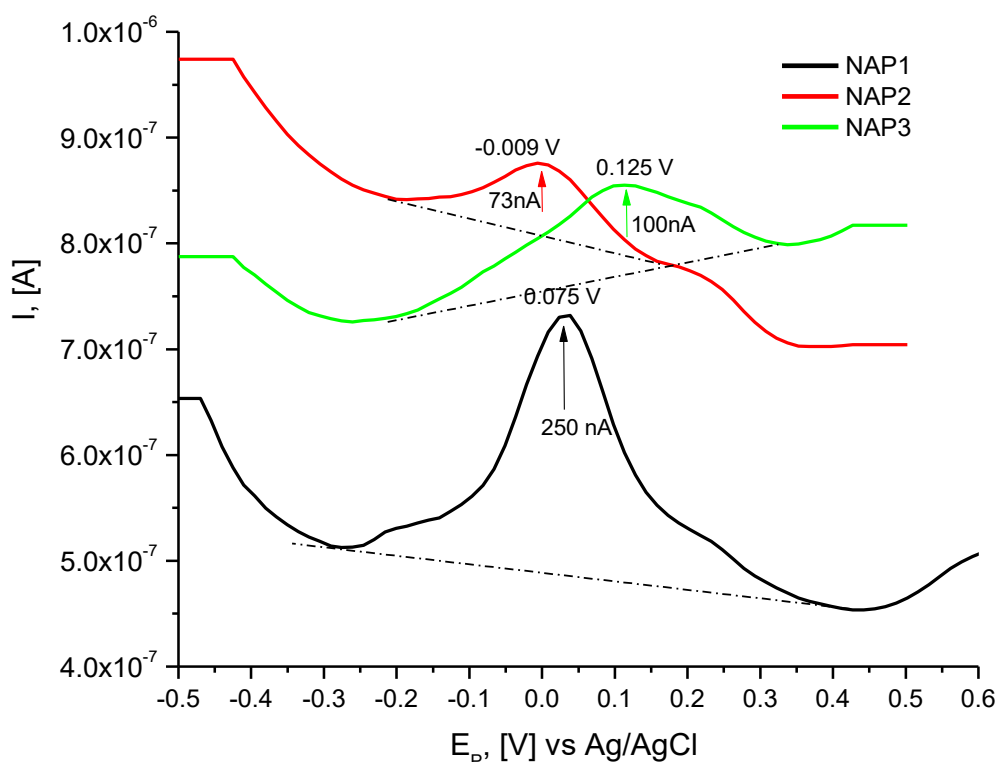
**Фигура 63.** Диференциални импулсни волтамперограми (катодни) на изследваните азо-азометинови производни в амонячен (pH 10,35; 0,1 mol/L) и боратен (pH 9,18; 0,1 mol/L) буферни разтвори при HMDE работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3 mol/L) като референтен електрод.



**Фигура 64.** Диференциални импулсни волтамперограми (катодни) на азо-азометиновите метални комплексни съединения в амонячен (pH 10,35; 0,1 mol/L) буферен разтвор при HMDE работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като сравнителен електрод.

**Фигура 65.** Циклични волтамперограми и диференциални импулсни волтамперограми (вмъкнати графики) на изследваните азо-азометинови производни в амонячен буфер (pH 10,35; 0,1 mol/L) при Pt работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод; скорост на сканиране: 1,00 V/s.





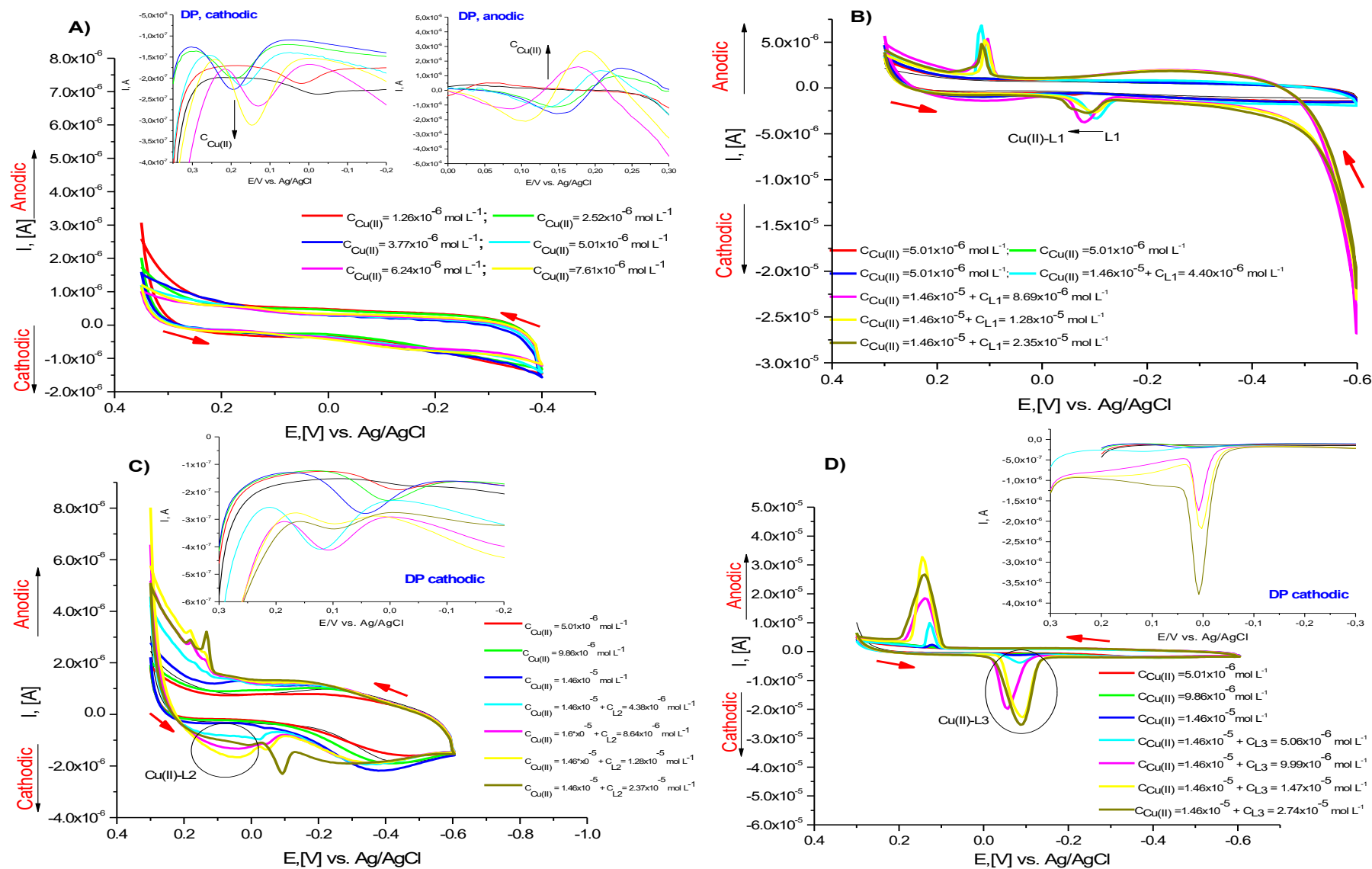
**Фигура 66.** Диференцилно импулсни волтампереграми (анодна) на приблизително еднакви концентрации на лигандите  $5,71 \times 10^{-6}$  mol/L(L1),  $5,69 \times 10^{-6}$  mol/L(L2),  $6,57 \times 10^{-6}$  mol/L(L3) при работен електрод и Ag/AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод

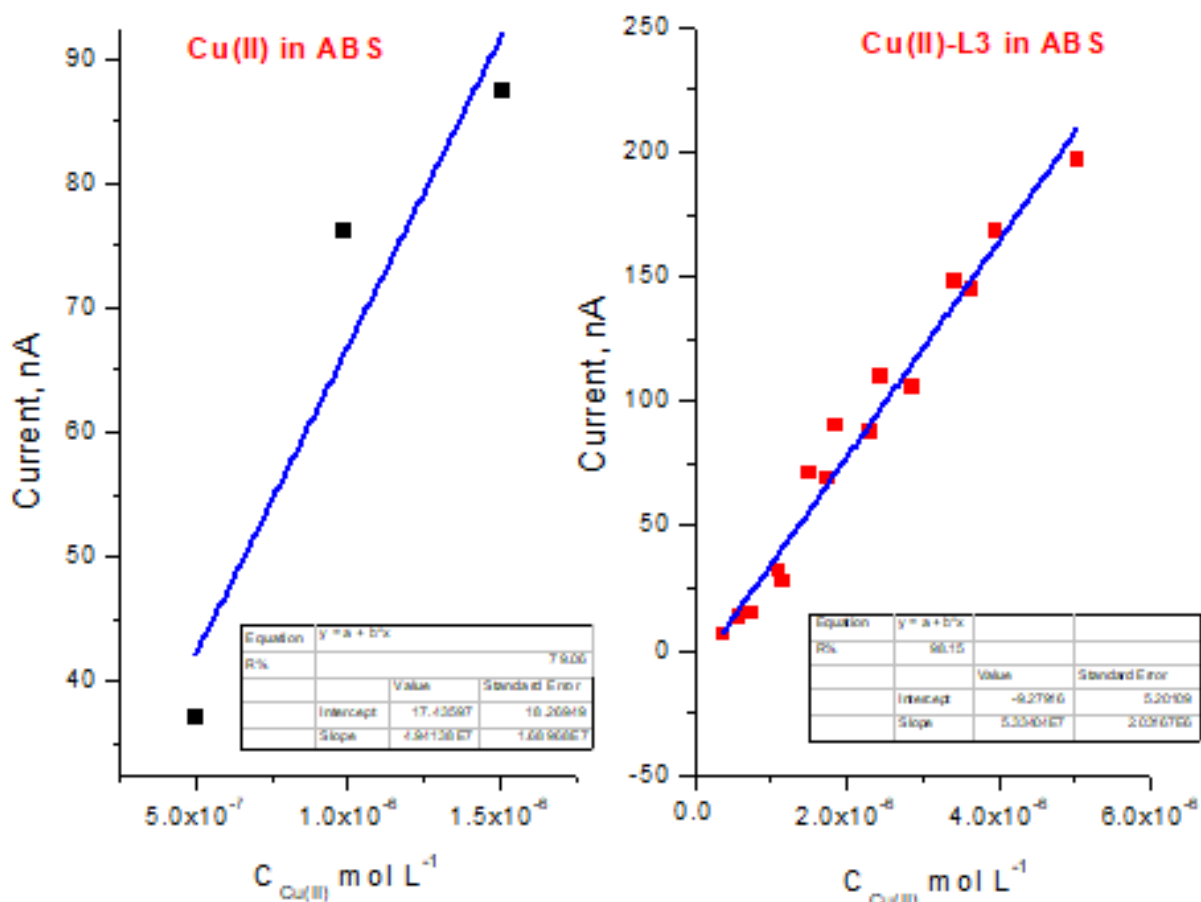
**Таблица 23.** Стойности на потенциала ( $E_p$ , [V]) и интензитета на тока ( $I_p$ , [A]) на електроактивните компоненти (метал-лиганд и несвързани форми на метала и лиганда) в амонячен (ABS, pH 10,35; 0,1 mol/L) и боратен (BBS, pH 9,18; 0,1 mol/L) буферни разтвори, използвани като електролитна среда при живачен работещ електрод и волтампереметричен режим на диференциално импулсна полярография

Електроактивен компонент	Електролитна среда	$E_p$ , [V]	$I_p$ , [A]
L1	ABS/BBS	-0,621; -1,18/-0,646	$-8,59 \times 10^{-8}$ ; $1,04 \times 10^{-8}$ / $-7,66 \times 10^{-8}$
L2	BBS/ABS	-0,581/-0,615; -1,25	$-2,12 \times 10^{-9}$ / $-1,52 \times 10^{-7}$ ; $-1,89 \times 10^{-7}$
L3	ABS	-0,58; -1,16	$-8,38 \times 10^{-8}$ ; $-3,1 \times 10^{-8}$
Ni(II)	ABS	-0,585; -0,871	$-5,78 \times 10^{-8}$ ; $-4,92 \times 10^{-8}$
	BBS	-0,645; -0,829; -1,15	$-6,81 \times 10^{-8}$ ; $-1,49 \times 10^{-8}$ ; $-1,11 \times 10^{-8}$
Cu(II)	ABS/BBS	-0,383; -0,591; -1,2/-0,182	$-1,34 \times 10^{-8}$ ; $-1,5 \times 10^{-7}$ ; $-1,56 \times 10^{-8}$ / $-3,38 \times 10^{-7}$
Pb(II)	BBS/ABS	-0,518/-0,33; -0,556; -1,12	$-5,63 \times 10^{-7}$ / $-1,08 \times 10^{-8}$ ; $-1,25 \times 10^{-7}$ ; $-9,25 \times 10^{-8}$
Co(II)	ABS/BBS	-0,585; -1,1/-1,84	$-2,41 \times 10^{-8}$ ; $-1,1 \times 10^{-7}$ / $-8,2 \times 10^{-8}$

<b>Cu(II)+L1</b>	BBS	-0,177; -0,615; -1,13	$-2,24 \times 10^{-7}$ ; $-7,42 \times 10^{-8}$ ; $-1,38 \times 10^{-8}$
<b>Ni(II)+L1</b>	BBS	-0,2; -0,515; -0,64; -0,872; -0,872; -1,15	$-2,91 \times 10^{-8}$ ; $-5,15 \times 10^{-8}$ ; $-5,25 \times 10^{-8}$ $-1,1 \times 10^{-8}$ ; $-1,75 \times 10^{-8}$
<b>Co(II)+L1</b>	ABS BBS	-0,222; -0,574 -0,636; -1,14; -0,182	$-5,57 \times 10^{-9}$ ; $-9,3 \times 10^{-8}$ $-1,3 \times 10^{-7}$ ; $-1,46 \times 10^{-8}$ ; $-2,19 \times 10^{-7}$
<b>Pb(II)+L1</b>	BBS	-0,182; -0,581	$-6,06 \times 10^{-8}$ ; $-5,63 \times 10^{-7}$
<b>Cu(II)+L2</b>	ABS	-0,419; -0,556; -1,21	$-1,9 \times 10^{-7}$ ; $-3,56 \times 10^{-7}$ ; $-1,11 \times 10^{-7}$
<b>N(II)+Li</b>	ABS BBS	-0,562; -0,895; -1,06; -1,2 -0,621; -0,883; -1,08	$-1,34 \times 10^{-7}$ ; $-1,75 \times 10^{-8}$ ; $-2,04 \times 10^{-8}$ ; $-5,03 \times 10^{-8}$ ; $-1,22 \times 10^{-7}$ ; $-1,82 \times 10^{-8}$ ; $-1,41 \times 10^{-8}$
<b>Co(II)+L2</b>	ABS	-0,288; -0,609; -1,14; -1,25	$-3,07 \times 10^{-8}$ ; $-1,73 \times 10^{-7}$ ; $-1,14 \times 10^{-8}$ $-1,95 \times 10^{-8}$
<b>Pb(II)-L2</b>	ABS	-0,324; -0,538; -1,12	$-3,54 \times 10^{-8}$ ; $-1,96 \times 10^{-7}$ ; $-9,25 \times 10^{-8}$
<b>Cu(II)-L3</b>	ABS	-0,3; -0,597; -1,17	$-4,22 \times 10^{-8}$ ; $-7,48 \times 10^{-8}$ ; $-2,29 \times 10^{-8}$
<b>Ni(II)-L3</b>	ABS/BBS	-0,603; -0,913/-0,645	$-4,17 \times 10^{-8}$ ; $-3,52 \times 10^{-7}$ ; $-2,36 \times 10^{-8}$
<b>Co(II)-L3</b>	ABS	-0,294; -0,591; -0,853; -1,12	$-5,82 \times 10^{-9}$ ; $-7,59 \times 10^{-8}$ ; $-1,66 \times 10^{-9}$ ; $-1,29 \times 10^{-7}$
<b>Pb(II)-L3</b>	ABS	-0,282; -0,55; -1,14	$-4,38 \times 10^{-9}$ ; $-7,59 \times 10^{-8}$ ; $-2,18 \times 10^{-8}$

**Фигура 67.** Циклични и диференциално импулсни волтамперограми (вмъкнати графици) на свободни медни (II) йони (A) и Cu (II) -L комплекси (B, C и D) в амониачен (pH 10,35, 0,1 mol/L) буферен разтвор на Pt работен електрод и Ag / AgCl, KCl (3,00 mol/L) като референтен електрод; скорост на сканиране: 1,00 V/s.





**Фигура 68.** Графика на  $I_{pc}$ , nA спрямо  $C_{Cu(II)}$ , mol/L на А) свободни Cu (II) йони в амонячен буферен разтвор (ABS) и В) комплекса Cu (II) -L3 в присъствието на десетократен излишък на азо-азометиново производно

### 3. Приложение на комплексообразователните свойства на органичните лиганди като сензори за откриване и определяне на Cu(II) йони в проби от околната среда.

Тежките метали, съдържащи се в повърхностните води на речните системи, подлежат на непрекъснат мониторинг, тъй като в количества над посочените в националното законодателство представляват сериозен проблем за околната среда и здравето, поради тяхната функция да се натрупват като токсини в човешкото тяло. Изключително бърз и евтин контрол на концентрацията на метали във вода се осигурява чрез методите на електрохимичния анализ с използването на химически сензори, тъй като основните аналитични характеристики (точност, прецизност, граница на откриване и определяне) на измерванията са сравними, в някои случаи по-добри от тези на широко използваните спектрални методи. В резултат на предишни разработки, само ограничен брой от всички

предложени молекулярни сензори за метални йони имат практическа реализация, а основните ограничения при анализа на реални системи произтичат от изискванията за висока химическа стабилност, добра селективност и бърза реакция. Електрохимичният анализ на различни субстрати въз основа на взаимодействието между анализа и сензорната молекула е един от най-чувствителните методи. Селективността на анализа се осигурява от използвания лиганд, който селективно взаимодейства с даден субстрат. В резултат на това взаимодействие настъпват промени в електрохимичните характеристики на електроннообменния фрагмент. Точно поради факта, че това взаимодействие се осъществява на молекулярно ниво, чрез този метод могат да бъдат открити изключително ниски концентрации на аналити, което го прави високоефективен. По този начин сензорната активност на изпитваните органични съединения като лиганди (L3) бе тествана при определяне на Cu(II) йони в реални проби от повърхностни води, използвайки комплексообразователните свойства на металния йон и електрохимична детекция. Потенциалът на изследваните органични лиганди за откриване и определяне на медни йони бе изследван в амонячна среда, на платинен работещ електрод чрез проследяване на промените във волтамограмите в присъствието и отсъствието на медни йони. Изборът на ABS като електролитна среда се дължи на факта, че както лигандите, така и металните йони и образуваните между тях комплекси проявяват добри електрохимични характеристики именно в тази среда. След добавяне на количество лиганд в съизмеримо количество с това на метала до достигане на десет кратен излишък, се наблюдава изместване на сигнала на азо компонента към по-отрицателните стойности на потенциала. Както може да се види от Фиг. 67, интензитетът на новия пик при  $-0,237\text{ V}$  е по-нисък от този на свободната мед и интензитета на пика при  $-0,653\text{ V}$ , получен след комплексообразуване. Фиг. 68 представя връзката между интензитета на тока и концентрациите на Cu (II) и тази на образувания комплекс. Както се вижда от графиката по-добра линейна връзка ( $R = 0,981$ ) между концентрацията на комплекса и интензитета на тока се наблюдава при концентрация на метални йони от  $3,7 \times 10^{-7}$  до  $5,0 \times 10^{-6}\text{ mol/L}$  и двукратен излишък от лиганда. Границите за количествено определяне (LOQ) и откриване (LOD) се определят от уравнението:  $C_{\min} = 10Sb/m$  и  $3Sb/m$  (където  $Sb$  е стандартното отклонение при  $n = 6$  повторения на измерванията на празната проба и  $m$  е наклонът на калибрационната крива) [242]. За анализа се открива LOD стойност от  $5,63 \times 10^{-8}\text{ mol/L}$  ( $3,58\text{ }\mu\text{g/L}$ ) и LOQ:  $1,88 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$  ( $11,9\text{ }\mu\text{g/L}$ ), съответно.  $k$ -коефициентът на аналитичната функция  $I = kC$ , описан от наклоните на калибрационната крива, е следният:  $4,91 \times 10^7\text{ nA.L/mol}$  (за свободна мед) и  $5,33 \times 10^7\text{ mol/L}$  (за Cu-L3). Както може да се види, чувствителността на определянията се подобрява при

определяне на медни йони с помощта на молекулярния сензор и електрохимична детекция на Pt електрод (Фиг. 68).

### *Аналитични характеристики на метода*

При тестване на сензорната активност на L3 в реални проби от повърхностни води бяха анализирани две проби от възлови участъци на р. Тополница. За получаване на точни и прецизни резултати бяха извършени най-малко три повторения от всяка анализирана проба. Резултатите за съдържанието на мед, получени както от електрохимичното определяне в резултат на сензорната активност на L3, така и от сравнителния метод са следните: проба S1:  $(3,91 \pm 0,02) \times 10^{-4}$  mol/L и S2:  $(2,45 \pm 0,04) \times 10^{-4}$  mol/L. Получените резултати са точни тъй като те са в границите на доверителния интервал на резултатите, получени чрез сравнителния ICP-OES метод. Стандартното отклонение, изразяващо прецизността на метода, е 1,5%. Пробата от повърхностна вода има сложен матричен състав, в която се открива „палитра“ от различни по вид и химична форма метали. За да се оцени влиянието на другите компоненти в пробата върху аналитичния сигнал на комплекса бяха записани волтамперогрми в присъствие на различни възможни смущения. Установено бе, че концентрацията от компоненти като: 100 mg/L K(I) и Na(I); 500 mg/L, Cl<sup>-</sup> и NO<sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>; 200 mg/L Ca(II) и Mg(II); 50,0 mg/L Al(III), Zn(II), Fe(II), Fe(III) не повлиява определянето на следи от медни йони. Изследванията на влиянието на пречещи компоненти бе проведено в моделни разтвори чрез добавяне на известно количество (0,150 mL) пречещи йони към разтвори на Cu-L3 ( $2,0 \times 10^{-6}$  mol/L Cu(II)). Първите 9 от изброените потенциални пречещи йони не дават директен сигнал при посочените условия (електролитна среда и работен електрод) и не взаимодействат с лиганда, поради което пикът на анализа остава непроменен. Посочените концентрации на Zn(II) и двете форми на Fe нямат пречещ ефект, поради факта, че цинковите йони в амонячната среда се регистрират при  $\approx -1V$ , а при редукцията на Fe (III) до Fe (II) вероятно се образува комплекс между Fe (III) и L3, сигналът на който се измества силно в отрицателна посока. Селективността на определяне на Cu (II) също беше направена съгласно процедурата, дадена в [242]. Аналитичният добив (R, %) след добавяне на стандартна добавка от анализа към разтвора на пробата беше определен, за да се оцени влиянието на всички компоненти на матрицата. Резултатите са представени в Таблица 24. Полученият аналитичен добив и за двете проби доказва добра точност и селективност на предложения метод за електрохимично определяне на Cu (II) йони с помощта на молекулярния сензор L3.

**Таблица 24.** Изчислен аналитичен добив за Cu(II) за оценка на селективността на метода, използвайки концентрация на добавка  $1,021 \times 10^{-5}$  mol/L (S1 проба:  $2,776 \times 10^{-6}$  (в 0,050 mL) и  $8,329 \times 10^{-6}$  (в 0,100 mL) mol/L; S2 проба:  $1,775 \times 10^{-6}$  (в 0,050 mL) и  $3,550 \times 10^{-6}$  (в 0,100 mL) mol/L)

Проба/обем за анализ, mL	Концентрация на Cu(II) (проба+добавка), mol/L	Намерена концентрация на Cu(II), mol/L	Намерена концентрация от добавката, mol/L	Аналитичен добив (R, %), %	Относителна грешка, %
S1/ 0,050mL	$1,299 \times 10^{-5}$	$1,312 \times 10^{-5}$	$1,034 \times 10^{-5}$	101,3	1,3
S1/0,100mL	$1,854 \times 10^{-5}$	$1,834 \times 10^{-5}$	$1,001 \times 10^{-5}$	98,05	-1,9
S2/0,050mL	$1,198 \times 10^{-5}$	$1,208 \times 10^{-5}$	$1,031 \times 10^{-5}$	100,9	0,4
S2/0,100mL	$1,376 \times 10^{-5}$	$1,388 \times 10^{-5}$	$1,033 \times 10^{-5}$	101,2	1,2

\*  $R = (C_{a+добавка} - C_a) / C_{добавка}$ , където  $C_{a+добавка}$  е концентрацията на Cu (II) след добавка,  $C_a$  - концентрацията на Cu (II) в пробата и  $C_{добавка}$  - концентрацията на анализа в добавката

## ИЗВОДИ

1. Изследвано е координираното поведение и възможността за получаване в чист вид на нови Ni(II) и Zn(II) комплекси с 3-амино-5,5'-диметилхидантоин и Cu(II) с 3-амино-5,5'-дифенилхидантоин. Обсъдени бяха възможностите за комплексообразуване във водни разтвори като бяха изследвани спектрометричните и електрохимичните свойства както на изходните органични лиганди, така и на не свързаните метални йони и получените комплексни съединения. Квантохимичните теоретични анализи, електрохимичните и спектроскопските изследвания показват, че могат да се получат стабилни комплекси между цитираните метали и органичните съединения със стехиометрия метал:лиганд=1:2.
2. Изследвано е координираното поведение на Cu(II) в присъствието на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион (PhAsoL) чрез циклична и диференциално импулсна волтаперометрия. Доказаните комплексообразователни свойства на хидантоиновото производно послужиха за изследване на неговите сензорни свойства при анализ на медни йони в проби повърхностни и чешмяна води. Разработен бе чувствителен и селективен електрохимичен метод с границата на количествено определяне (LOQ) на медни йони във водни проби от 0,0415 mg/L (41,5 µg/L) с аналитичен добив 99,19% и 98,34%. Доказано бе, че методът е точен и прецизен ( $s_r = 0,74\%$ ).
3. Изследвана е сензорната активност на три азо-азометинови производни към откриване и определяне на метални йон в различни среди и с помощта на различни методи. Представени са физикохимични характеристики като рК, рН интервал на преобразуване на цвета на азо-азометиновите съединения, както и стехиометрията и стабилността на получените комплексни съединения, определени чрез потенциометрични и спектрални методи. Флуориметричните данни потвърдиха комплексообразуването и доказаха координацията на металните йони в сензорните молекули. Доказано бе, че най-вероятната структура на новите комплекси представлява два лиганда, координирани към централния М(II) йон (М = Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II)) от енаминови форми на органичните съединения, където кето групата, изтегляща електрон (EW), взаимодейства с металните йони, както и донорна електрон (ED) енаминова група образува метални донорно-акцепторни водородни връзки.
4. Сензорната активност на изследваните азо-азометиновите лиганди е тествана в моделни разтвори и реални проби от повърхностни води спрямо медни йони чрез

електрохимично детектиране на живачен (HMDE) и платинен електроди. L3 показва най-ефективната сензорна активност за откриване и количествено определяне на медни йони във водни проби. За анализа се открива LOD стойност от  $5,63 \times 10^{-8}$  mol/L (3,58  $\mu\text{g/L}$ ) и LOQ:  $1,88 \times 10^{-7}$  mol/L (11,9  $\mu\text{g/L}$ ). Резултатите за съдържанието на мед са точни и прецизни ( $s_r=1,57\%$ ). Аналитичния добив S1/ 0,050 mL - 101,3%; S1/0,100 mL – 98,05; S2/ 0,050 mL - 100,9%; S2/ 0,100mL - 101,2%.

5. За получаване на задоволителни резултати за определяне на стабилността и стехиометрията на изучените комплекси успешно могат да се прилагат методът на Джоб за обработка на спектрални данни и функциите на *DeFord u Hume* и *Leden* чрез обработка на волтаперометрични данни за окисление/редукция на лабилни системи.

## НАУЧНИ ПРИНОСИ

1. Получени са нови данни за комплексообразователните свойства между метални йони и многофункционални органични лиганди, в резултат на което бяха изучени общо 22 комплексни форми:
  - Ni(II) и Zn(II) с 3-амино-5,5-диметилхидантоиновия (3-амино-5,5-диметилимидазолидин-2,4-дион)
  - Cu(II) с 3-амино-5,5' дифенилхидантоин
  - Cu(II) в присъствието на 5,5'-дифенил-3-((пиридин-2-илметил)амино)имидазолидин-2,4-дион
  - Cu(II), Pb(II), Ni(II) и Co(II) с три различни азо-азометинови производни
2. Демонстрирана е приложимостта в реални проби на два нови волтаперометрични метода за детекция и определяне на Cu(II) йони чрез използване на органични лиганди-аминохидантоинови/азо-азометинови производни. Методите са чувствителни и селективни и позволяват определяне на микро количества от анализа директно в пробата, без да е необходимо предварителното екстрахиране или неговото разделяне. Разработените методи са бързи, прецизни и точни и използват евтина апаратура за анализ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Walker, C.H.; Hopkin, S.P.; Sibly, R.M.; Peakball, D.B.. Principles of Ecotoxicology, 2006, CRC Press, Boca Raton, FL. ISBN-10: 0-8493-3635-X
2. Castro-González, M. I., & Méndez-Armenta, M. (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental toxicology and pharmacology*, 26(3), 263-271.
3. [https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/chemicals/registering-chemicals-reach/index\\_en.htm](https://europa.eu/youreurope/business/product-requirements/chemicals/registering-chemicals-reach/index_en.htm)].
4. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A31976L0464>
5. Rao, M. S., Khan, P. S., & Reddy, P. R. (2015). Spectrophotometric determination of nickel (II) with 2-aminoacetophenone isonicotinoylhydrazone. *Der Pharm. Lett.*, 7, 281-286
6. Banci, L., Sigel, A., Sigel, H., & Sigel, R. K. (2013). Metallomics and the cell. Metal Ions in Life Sciences. Springer. ISBN 978-94-007-5560-4. electronic-book ISBN 978-94-007-5561-1 ISSN 1559-0836 electronic-ISSN 1868-0402
7. Aggett, P. J. (1985). 1 Physiology and metabolism of essential trace elements: An outline. *Clinics in endocrinology and metabolism*, 14(3), 513-543.
8. Oser, B. L., & Hawk, P. B. (1965). *Hawk's physiological chemistry*. McGraw-hill, 14, 565.
9. Siddiqi, Z. A., Sharma, P. K., Shahid, M., Khalid, M., Siddique, A., & Kumar, S. (2012). Superoxide scavenging and antimicrobial activities of novel transition metal complexes of oxydiacetate dianion as primary ligand: spectral characterization, cyclic voltammetric investigations and crystal structure. *European journal of medicinal chemistry*, 57, 102-111.
10. Martell, A. E., & Hancock, R. D. (1996). The selectivity of ligands of biological interest for metal ions in aqueous solution. Some implications for biology. In *Metal Complexes in Aqueous Solutions* (pp. 199-216). Springer, Boston, MA.
11. Hancock, R. D., & Martell, A. E. (1989). Ligand design for selective complexation of metal ions in aqueous solution. *Chemical Reviews*, 89(8), 1875-1914.
12. Martell, A. E., Hancock, R. D., & Motekaitis, R. J. (1994). Factors affecting stabilities of chelate, macrocyclic and macrobicyclic complexes in solution. *Coordination chemistry reviews*, 133, 39-65.
13. Martell, A. E., & Hancock, R. D. (1996). The selectivity of ligands of biological interest for metal ions in aqueous solution. Some implications for biology. In *Metal Complexes in Aqueous Solutions* (pp. 199-216). Springer, Boston, MA.
14. Hancock, R. D., Melton, D. L., Harrington, J. M., McDonald, F. C., Gephart, R. T., Boone, L. L., ... & Cockrell, G. M. (2007). Metal ion recognition in aqueous solution by highly preorganized non-macrocyclic ligands. *Coordination chemistry reviews*, 251(13-14), 1678-1689.
15. Andersen, O. (2004). Chemical and biological considerations in the treatment of metal intoxications by chelating agents. *Mini reviews in medicinal chemistry*, 4(1), 11-21.
16. Sigel, H., & McCormick, D. B. (1970). Discriminating behavior of metal ions and ligands with regard to their biological significance. *Accounts of Chemical Research*, 3(6), 201-208.
17. Pearson, R. G. J. (1963). Am Chem Soc 85: 3533. *Pearson RG (1966) Science*, 151, 172.
18. Martell AE, Smith RM. In: *NIST Standard Reference Database*. 6.0 ed Motekaitis RJ, editor. Vol. 46. NIST; Gaithersburg, MD: 2001
19. Miessler, G. L., & Tarr, D. A. Inorganic Chemistry, 2004. *Upper Saddle River, NJ: Pearson Education Inc. Appendix B, 1, 2-3.*

20. Weller, M., Weller, M. T., Overton, T., Rourke, J., & Armstrong, F. (2006). *Inorganic chemistry*. Oxford University Press, USA.
21. Bagheri, S., & Roohi, H. (2009). Acta Crystallogr., Sect. C Acta Crystallogr., Sect. C 44, 468, 1988. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 82(4), 446-452.
22. Ware, E. (1950). The chemistry of the hydantoins. *Chemical Reviews*, 46(3), 403-470.
23. Lopez, C. A., & Trigo, G. G. (1985). The chemistry of hydantoins. *Advances in heterocyclic chemistry*, 38, 177-228.
24. Meusel, M., & Gütschow, M. (2004). Recent developments in hydantoin chemistry. A review. *Organic preparations and procedures international*, 36(5), 391-443.
25. Meusel, M., Ambrožak, A., Hecker, T. K., & Gütschow, M. (2003). The aminobarbituric acid– hydantoin rearrangement. *The Journal of Organic Chemistry*, 68(12), 4684-4692.
26. Neves, J. K. A., de Lima, M. D. C. A., Pereira, V. R. A., de Melo, C. M. L., Peixoto, C. A., da Rocha Pitta, I., ... & Galdino, S. L. (2011). Antischistosomal action of thioxo-imidazolidine compounds: an ultrastructural and cytotoxicity study. *Experimental parasitology*, 128(1), 82-90.
27. Keiser, J., Vargas, M., & Vennerstrom, J. L. (2010). Activity of antiandrogens against juvenile and adult *Schistosoma mansoni* in mice. *Journal of antimicrobial chemotherapy*, 65(9), 1991-1995.
28. Byrtus, H., Obniska, J., Czopek, A., & Kamiński, K. (2011). Synthesis and Anticonvulsant Activity of New N-Mannich Bases Derived from 5-Cyclopropyl-5-phenyl-hydantoins. *Archiv der Pharmazie*, 344(4), 231-241.
29. A. da Silva Guerra, D. Malta, L. Laranjeira, M. Souza, N. Colazo, M. de Lima, S. Galdino, I. Pitta, T. Gonçalves-Silva, Anti-inflammatory and antinociceptive activity of indole-imidazolidine derivatives, *International immunopharmacology* 11, 2011, 1816-1822.
30. Divjak, N. D., Banjac, N. R., Valentić, N. V., & Ušćumlić, G. S. (2009). Synthesis, structure and solvatochromism of 5-methyl-5-(3-or 4-substituted phenyl) hydantoins. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(11), 1195-1205.
31. Tomaščíková, J., Imrich, J., Danihel, I., Böhm, S., Kristian, P., Písarčíková, J., ... & Klika, K. D. (2008). Regioselectivity and tautomerism of novel five-membered ring nitrogen heterocycles formed via cyclocondensation of acylthiosemicarbazides. *Molecules*, 13(3), 501-518.
32. Weyand, S., Shimamura, T., Beckstein, O., Sansom, M. S., Iwata, S., Henderson, P. J., & Cameron, A. D. (2011). The alternating access mechanism of transport as observed in the sodium-hydantoin transporter Mhp1. *Journal of synchrotron radiation*, 18(1), 20-23.
33. Rodriguez, M. R., Pierre, C. S., Couve, S., Mazouzi, A., Ishchenko, A. A., Gasparutto, D., & Saparbaev, M. (2011). Towards brain–robot interfaces in stroke rehabilitation. *PLoS One*, 6, 1-17.
34. Machado, L., Spengler, G., Evaristo, M., Handzlik, J., Molnar, J., Viveiros, M., ... & Amaral, L. (2011). *Anticancer Research*, 31, 3285
35. Cavazzoni, A., Alfieri, R. R., Carmi, C., Zuliani, V., Galetti, M., Fumarola, C., ... & Petronini, P. G. (2008). *Molecular Cancer Therapeutics*, 361.
36. Gromadova M., Pospysila L., Giannarelli S., Fuokob R., Colombini M.P., *Microchem. J.* 73 (2002) 213.
37. Abdel-Aty A.S., (2009). *World Journal of Agricultural Sciences* 5, 105.
38. Shi K. Li, D.Q., (2009). *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 46, 544.
39. Hadi Z.M., Sawaad A., (2011). *Journal of Materials and Environmental Science* 2, 128.
40. S. Bouzroua, L. Hammal, B.N. Kolli, F. Balegrone, M. Hamadene, S. Poulain (2007). *Synthetic Communications* , 38, 448.

41. Santos M.V.P., Junior M.R.S., Oliveira S.M., Silva B.P., Lima M.T.C., Lima M.C.A., Galdino S.L., Pitta I.R., (2005). *Journal of Molecular Structure*, 715, 191.
42. Chohan, Z. H., Arif, M., Akhtar, M. A., & Supuran, C. T. (2006). Metal-based antibacterial and antifungal agents: synthesis, characterization, and in vitro biological evaluation of Co (II), Cu (II), Ni (II), and Zn (II) complexes with amino acid-derived compounds. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, 18–20, 1–13.
43. Adriana Bakalova, Hristo Varbanov, Rossen Buyukliev, Georgi Momekov, Darvin Ivanov and ИЧини Doytchinova, (2011). *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.* 11, 209–216.
44. RT Sudo, JA Calasans-Maia, SL Galdino, MC Lima, G Zapata-Sudo, MZ Hernandez, et al. (2010) *J Pain*;11(1),71–86.
45. Yaari, Y. (1986). Selzer ME, and Pincus JH. *Phenytoin: mechanisms of its anticonvulsant action. Ann Neurol*, 20, 171-184.
46. Brown, M. L., Brown, G. B., & Brouillette, W. J. (1997). Effects of log P and phenyl ring conformation on the binding of 5-phenylhydantoins to the voltage-dependent sodium channel. *Journal of medicinal chemistry*, 40(4), 602-607.
47. Taş, M., Soyulu, S., & Batu, H. (2006). Synthesis, crystal structure, spectroscopic and thermal properties of a novel mixed ligand copper (II) complex with 5, 5-dimethylhydantoin and benzylamine. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 61(2), 133-138.
48. M. Meusel, M. Gütschow, (2004) *Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis*, 36 (5). 391-443.
49. Garnett, W. R., Carter, B. L., & Pellock, J. M. (1979). Bioavailability of phenytoin administered with antacids. *Therapeutic Drug Monitoring*, 1(3), 435.
50. Puszyńska-Tuszkano, M., Grabowski, T., Daszkiewicz, M., Wietrzyk, J., Filip, B., Maciejewska, G., & Cieślak-Golonka, M. (2011). Silver (I) complexes with hydantoins and allantoin: synthesis, crystal and molecular structure, cytotoxicity and pharmacokinetics. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(1), 17-22.
51. Bakalova, A., Petrova, R., Shivachev, B., & Varbanov, H. (2007). Synthesis and crystal structure of a Pt (II) complex with 3-amino-5-methyl-5-phenylhydantoin. *Journal of Coordination Chemistry*, 60(15), 1701-1707.
52. Oyaizu, K., Ohtani, Y., Shiozawa, A., Sugawara, K., Saito, T., & Yuasa, M. (2005). Highly stable gold (III) complex with a hydantoin ligand in alkaline media. *Inorganic chemistry*, 44(20), 6915-6917.
53. Laurent, J. P., Lepage, P., & Dahan, F. (1982). Synthesis and structure of bis ( $\mu$ -1-methylhydantoinato-N, O) bis (cis-diammineplatinum (II)) dinitrate. A structural analog of platinum blues. *Journal of the American Chemical Society*, 104(25), 7335-7336.
54. Goodgame, D. M., Khaled, A. M., O'Mahoney, C. A., & Williams, D. J. (1990). Synthesis and X-ray crystal structure of a chain polymer formed by 1-methylhydantoin with mercury (II). *Polyhedron*, 9(14), 1765-1767.
55. Malik, N. A., Sadler, P. J., Neidle, S., & Taylor, G. L. (1978). X-Ray crystal structure of sodium bis (N-methylhydantoinato) gold (I) tetrahydrate; a linear, planar complex of pharmacological interest stabilised by two nitrogen ligands. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 711-712.
56. Roszak, A. W., Milne, P. A. U. L., & Weaver, D. F. (1995). Diamminebis (5, 5-diphenylhydantoinato) zinc (II) Hemihydrate. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 51(7), 1297-1300.
57. Silva, P. S. P., Cardoso, C., Silva, M. R., Paixão, J. A., Beja, A. M., Garcia, M. H., & Lopes, N. (2010). Crystal structure and experimental and theoretical studies of the second-order nonlinear optical properties of salts of triphenylguanidine with carboxylic acids. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(7), 2607-2617.
58. Ambroladze, L. N., Turkadze, T. D., & Moseshvili, I. Z. (2008). Cobalt (II) complexes with hydantoin. *Russian*

59. Puszyńska-Tuszkano, M., Daszkiewicz, M., Maciejewska, G., Adach, A., & Cieślak-Golonka, M. (2010). Interaction of hydantoin with transition metal ions: synthesis, structural, spectroscopic, thermal and magnetic properties of  $[M(H_2O)_4(\text{phenytoinate})_2]$   $M = \text{Ni(II)}, \text{Co(II)}$ . *Structural Chemistry*, 21(2), 315-321.
60. M. Kashchieva, P. Marinova, N. Stoyanov, V. Mateva, (2008) *Scientific works of Ruse University*.
61. Todorov, P. T., Petrova, R. N., Naydenova, E. D., & Shivachev, B. L. (2009). Structure, conformation and hydrogen bonding of two amino-cycloalkanespiro-5-hydantoin. *Central European Journal of Chemistry*, 7(1), 14-19.
62. Todorov, P. T., Nikolova, R. P., Naydenova, E. D., & Shivachev, B. L. (2012). Synthesis and Structural Characterization of Spiro (fluorene-9, 4'-imidazolidine)-2', 5'-dione and (9H-Fluorene-9-yl) urea. *Journal of Chemical Crystallography*, 42(6), 566-572.
63. Todorov, P. T., & Naydenova, E. D. (2010). Synthesis and characterization of novel dipeptide mimetics with hydantoin moiety. *Comptes Rendus Chimie*, 13(11), 1424-1428.
64. Naydenova, E. D., Todorov, P. T., & Troev, K. D. (2010). Synthesis and characterization of novel cycloalkanespiro-5-hydantoin phosphonic acids. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related elements*, 185(7), 1315-1320.
65. Kushev, D., Gorneva, G., Enchev, V., Naydenova, E., Popova, J., Taxirov, S., ... & Spassovska, N. (2002). Synthesis, cytotoxicity, antibacterial and antitumor activity of platinum (II) complexes of 3-aminocyclohexanespiro-5-hydantoin. *Journal of inorganic biochemistry*, 89(3-4), 203-211.
66. Georgieva, S., Todorov, P., & Wesselinova, D. (2014). Synthesis, characterization and cytotoxic activity of novel Cu (II) and Co (II) complexes with 3-amino-5, 5-dimethylhydantoin. *Comptes Rendus Chimie*, 17(12), 1212-1220.
67. Tabatabaei, J., Shiraz, N., Shafiee, S., & Baei, M. T. (2011). Synthesis and spectroscopic studies of Pt (II) and Ni (II) complex compounds with hydantoin derivatives. *World Appl Sci J*, 13, 304-308.
68. Bakalova, A., Buyukliev, R., Tcholakova, I., Momekov, G., Konstantinov, S., & Karaivanova, M. (2003). Synthesis, physicochemical investigation and cytotoxic activity of new Pt (II) complexes with hydantoin ligands. *European journal of medicinal chemistry*, 38(6), 627-632.
69. Ahmedova, A., Marinova, P., Tyuliev, G., & Mitewa, M. (2008). Copper complexes of two cycloalkanespiro-5-dithiohydantoin: Synthesis, oxidation states and characterization. *Inorganic Chemistry Communications*, 11(5), 545-548.
70. Ahmedova, A., Marinova, P., Paradowska, K., Marinov, M., Wawer, I., & Mitewa, M. (2010). Structure of 2, 4-dithiohydantoin complexes with copper and nickel: Solid-state NMR as verification method. *Polyhedron*, 29(6), 1639-1645.
71. Puszyńska-Tuszkano, M., Grabowski, T., Daszkiewicz, M., Wietrzyk, J., Filip, B., Maciejewska, G., & Cieślak-Golonka, M. (2011). Silver (I) complexes with hydantoin and allantoin: synthesis, crystal and molecular structure, cytotoxicity and pharmacokinetics. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 105(1), 17-22.
72. Chen, C. H., Cho, C., Wan, C. F., & Wu, A. T. (2014). A colorimetric sensor for Fe<sup>2+</sup> ion. *Inorganic Chemistry Communications*, 41, 88-91.
73. El-Kady, A. A., & Abdel-Wahhab, M. A. (2018). Occurrence of trace metals in foodstuffs and their health impact. *Trends in food science & technology*, 75, 36-45.
74. Khalid, S., Shahid, M., Bibi, I., Sarwar, T., Shah, A. H., & Niazi, N. K. (2018). A review of environmental contamination and health risk assessment of wastewater use for crop irrigation with a focus on low and high-

- income countries. *International journal of environmental research and public health*, 15(5), 895.
75. Rull-Barrull, J., d'Halluin, M., Le Grogneq, E., & Felpin, F. X. (2016). Chemically-modified cellulose paper as smart sensor device for colorimetric and optical detection of hydrogen sulfate in water. *Chemical Communications*, 52(12), 2525-2528.
  76. Fraga, S. M., Gonçalves, M. S., Moura, J. C., & Rani, K. (2004). Chromophoric azo reagents for amino acid and peptide labelling. *European Journal of Organic Chemistry*, 2004(8), 1750-1760.
  77. Marchevsky, E., Olsina, R., & Marone, C. (1985). 2-[2-(5-Chloropyridyl) azo]-5-dimethylaminophenol as indicator for the complexometric determination of zinc. *Talanta*, 32(1), 54-56.
  78. Nejati, K., Rezvani, Z., & Massoumi, B. (2007). Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and pigments*, 75(3), 653-657.
  79. Peker, E., & Serin, S. (2004). Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Copper (II), and Nickel (II) Complexes with New Schiff Bases from the Reaction of p-Aminoazobenzene with Salicylaldehyde. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 34(5), 859-872.
  80. Ruyffelaere, F., Nardello, V., Schmidt, R., & Aubry, J. M. (2006). Photosensitizing properties and reactivity of aryl azo naphthol dyes towards singlet oxygen. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183(1-2), 98-105.
  81. El Mekkawi, D., & Abdel-Mottaleb, M. S. A. (2005). The interaction and photostability of some xanthenes and selected azo sensitizing dyes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *International Journal of Photoenergy*, 7(2), 95-101.
  82. Trofimov, B. A., Schmidt, E. Y., Mikhaleva, A. B. I., Vasil'tsov, A. M., Zaitsev, A. B., Smolyanina, N. S., ... & Morozova, L. V. (2006). 2-Arylazo-1-vinylpyrroles: A Novel Promising Family of Reactive Dyes.
  83. KHOSRAVI, A. R., Moradian, S., AFSHAR, T. F., & GHARANJIG, K. (2005). Investigation of synthesis and dyeing properties of some azonaphthalimide disperse dyestuffs for the dyeing of polyester fibres.
  84. Patel, K.; Patel M.; Patel R.(2003). *Indian Journal of Chemical Technology*, 7, 307.
  85. Gräfe, A., Haupt, K., & Mohr, G. J. (2006). Optical sensor materials for the detection of amines in organic solvents. *Analytica chimica acta*, 565(1), 42-47.
  86. Zhang, D., Zhang, M., Liu, Z., Yu, M., Li, F., Yi, T., & Huang, C. (2006). Highly selective colorimetric sensor for cysteine and homocysteine based on azo derivatives. *Tetrahedron letters*, 47(39), 7093-7096.
  87. Makedonski, P., Brandes, M., Grahn, W., Kowalsky, W., Wichern, J., Wiese, S., & Johannes, H. H. (2004). Synthesis of new kinds of reactive azo dyes and their application for fibre-optical pH-measurements. *Dyes and pigments*, 61(2), 109-119.
  88. Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., & El Harfi, A. (2017). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11), e02711.
  89. Benkhaya, S., Mrabet, S., & El Harfi, A. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271.
  90. McLaren, K. (1983). *The colour science of dyes and pigments*. A. Hilger.
  91. Collier, S. W., Storm, J. E., & Bronaugh, R. L. (1993). Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption. *Toxicology and applied pharmacology*, 118(1), 73-79.
  92. Benkhaya, S., Cherkaoui, O., Assouag, M., Mrabet, S., Rafik, M., & El Harfi, A. (2016). Synthesis of a new asymmetric composite membrane with bi-component collodion: application in the ultra filtration of baths of reagent dyes of fabric rinsing/padding. *J. Mater. Environ. Sci.*, 7(12), 4556-4569.
  93. Al-Rubaie, L. A. A. R., & Mhessn, R. J. (2012). Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives. *E-Journal of Chemistry*, 9(1), 465-470.

94. Georgiev, A., Stoilova, A., Dimov, D., Yordanov, D., Zhivkov, I., & Weiter, M. (2019). Synthesis and photochromic properties of some N-phthalimide azo-azomethine dyes. A DFT quantum mechanical calculations on imine-enamine tautomerism and trans-cis photoisomerization. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 210, 230-244.
95. Sahan, F., Kose, M., Hepokur, C., Karakas, D., & Kurtoglu, M. (2019). New azo-azomethine-based transition metal complexes: Synthesis, spectroscopy, solid-state structure, density functional theory calculations and anticancer studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), e4954.
96. Chu, T., Zhang, Y., Liu, X., Wang, Y., Hu, S., & Wang, X. (2004). Synthesis and biodistribution of <sup>99m</sup>Tc-carbonyltechnetium-labeled fatty acids. *Applied radiation and isotopes*, 60(6), 845-850.
97. Akram, D., Elhaty, I. A., & AlNeyadi, S. S. (2020). Synthesis and antibacterial activity of rhodanine-based azo dyes and their use as spectrophotometric chemosensor for Fe<sup>3+</sup> ions. *Chemosensors*, 8(1), 16.
98. Pouralimardan, O., Chamayou, A. C., Janiak, C., & Hosseini-Monfared, H. (2007). Hydrazone Schiff base-manganese (II) complexes: Synthesis, crystal structure and catalytic reactivity. *Inorganica chimica acta*, 360(5), 1599-1608.
99. Krishnapriya, K. R., & Kandaswamy, M. (2005). Coordination properties of a dicompartmental ligand with tetra- and hexadentate coordination sites towards copper (II) and nickel (II) ions. *Polyhedron*, 24(1), 113-120.
100. Pal, S., Barik, A. K., Gupta, S., Hazra, A., Kar, S. K., Peng, S. M., ... & Ribas, J. (2005). Copper (II) mediated anion dependent formation of Schiff base complexes. *Inorganic chemistry*, 44(11), 3880-3889.
101. Ueno, T., Ohashi, M., Kono, M., Kondo, K., Suzuki, A., Yamane, T., & Watanabe, Y. (2004). Crystal structures of artificial metalloproteins: tight binding of Fe(III) (Schiff-Base) by mutation of Ala71 to Gly in apo-myoglobin. *Inorganic chemistry*, 43(9), 2852-2858.
102. Hou, H. N. (2005). Bis [2-(cyclohexyliminomethyl) phenolato] zinc (II). *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 61(6), m1197-m1198.
103. Shit, S., Chakraborty, J., Samanta, B., Rosair, G. M., & Mitra, S. (2009). Synthesis, structure and fluorescence properties of a trinuclear Zn (II) complex with N, N, O-donor schiff base ligands and bridging acetates. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 64(4), 403-408.
104. Chandra, S., Jain, D., Sharma, A. K., & Sharma, P. (2009). Coordination modes of a Schiff base pentadentate derivative of 4-aminoantipyrine with cobalt (II), nickel (II) and copper (II) metal ions: synthesis, spectroscopic and antimicrobial studies. *Molecules*, 14(1), 174-190.
105. Sinha, D., Tiwari, A. K., Singh, S., Shukla, G., Mishra, P., Chandra, H., & Mishra, A. K. (2008). Synthesis, characterization and biological activity of Schiff base analogues of indole-3-carboxaldehyde. *European journal of medicinal chemistry*, 43(1), 160-165.
106. Khedr, A. M., Gaber, M., Issa, R. M., & Erten, H. (2005). Synthesis and spectral studies of 5-[3-(1, 2, 4-triazolyl-azo)-2, 4-dihydroxybenzaldehyde (TA) and its Schiff bases with 1, 3-diaminopropane (TAAP) and 1, 6-diaminohexane (TAAH). Their analytical application for spectrophotometric microdetermination of cobalt (II). Application in some radiochemical studies. *Dyes and pigments*, 67(2), 117-126.
107. Cozzi, P. G. (2004). Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects. *Chemical Society Reviews*, 33(7), 410-421.
108. Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, V., & Verpoort, F. (2005). Ruthenium complexes bearing bidentate Schiff base ligands as efficient catalysts for organic and polymer syntheses. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(24), 3055-3074.
109. Holland, D., Laidler, D. A., & Milner, D. J. (1981). Catalytic asymmetric synthesis of cyclopropane

- carboxylates: ligand—reagent interactions in diazoacetate reactions catalysed by copper (II) species bearing sugar—Schiff base ligands. *Journal of Molecular Catalysis*, 11(1), 119-127.
110. Bernardo, K., Leppard, S., Robert, A., Commenges, G., Dahan, F., & Meunier, B. (1996). Synthesis and characterization of new chiral Schiff base complexes with diiminobinaphthyl or diiminocyclohexyl moieties as potential enantioselective epoxidation catalysts. *Inorganic chemistry*, 35(2), 387-396.
  111. Li, S., Chen, S., Lei, S., Ma, H., Yu, R., & Liu, D. (1999). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosioninhibitors for copper. *Corrosion Science*, 41(7), 1273-1287.
  112. Pereira, E., Gomes, L., & de Castro, B. (1998). Synthesis, spectroscopic and electrochemical study of nickel-(II) and-(I) complexes with Schiff-base ligands giving a NN' OS co-ordination sphere. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (4), 629-636.
  113. Tiekink, E., Kumar, S., Bhattacharyya, S., Dutta, S., & Chaudhury, M. (1995). Mononuclear manganese (III) complexes of a heterodonor (N2OS) ligand containing thiolate-type sulfur: synthesis, structure, redox and spectroscopic properties.
  114. Asadi, M., Mohammadi, K., Esmailzadeh, S., Etemadi, B., & Fun, H. K. (2009). Synthesis, characterization and thermodynamic study of copper (II) complexes with unsymmetric tetradentate Schiff base ligands and X-ray structure of {methyl-2-[N-[2-(5-chloro-2-phenolate) methylidynenitrilo] ethyl] aminato (-1)-1-cyclopentenedithiocarboxylatecopper (II)}. *Inorganica Chimica Acta*, 362(14), 4913-4920.
  115. Asadi, M., Mohammadi, K., Esmailzadeh, S., Etemadi, B., & Fun, H. K. (2009). Some new Schiff base ligands giving a NNOS coordination sphere and their nickel (II) complexes: Synthesis, characterization and complex formation. *Polyhedron*, 28(8), 1409-1418.
  116. Ali, M. A., & Tarafdar, M. T. H. (1977). Metal complexes of sulphur and nitrogen-containing ligands: Complexes of s-benzylthiocarbazate and a schiff base formed by its condensation with pyridine-2-carboxaldehyde. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(10), 1785-1791.
  117. Vishwakarma, P. (2015). RC Maurya, D. Sutradhar, MH Martin, S. Roy, J. Chourasia, AK Sharma. *Arabian Journal of Chemistry*, 8, 78-92.
  118. Pathak, P., Jolly, V. S., & Sharma, K. P. (2000). Synthesis and biological activities of some new substituted arylazo Schiff bases. *Oriental Journal of Chemistry*, 16(1), 161-162.
  119. Chopde, H. N., Meshram, J. S., Pagadala, R., & Mungole, A. J. (2010). Synthesis, characterization and antibacterial activity of some novel azo-azoimine dyes of 6-bromo-2-naphthol. *Int. J. Chem. Tech. Res*, 2(3), 1823-830.
  120. Alghool, S., Abd El-Halim, H. F., & Dahshan, A. (2010). Synthesis, spectroscopic thermal and biological activity studies on azo-containing Schiff base dye and its Cobalt (II), Chromium (III) and Strontium (II) complexes. *Journal of molecular structure*, 983(1-3), 32-38.
  121. Jasim, E. Q., Alasadi, E. A., Fayadh, R. H., & Muhamman-Ali, M. A. (2020). Synthesis and Antibacterial Evaluation of Some Azo-Schiff Base Ligands and Estimation the Cadmium Metal by Complexation. *Systematic Reviews in Pharmacy*, 11(6), 677-687.
  122. Cave, G. W., Lydon, D. P., & Rourke, J. P. (1998). Cyclopalladated Schiff's base liquid crystals: the effect of the acac group on the thermal behaviour. *Journal of organometallic chemistry*, 555(1), 81-88.
  123. Lydon, D. P., Cave, G. W., & Rourke, J. P. (1997). Cyclopalladated acac and cp liquid crystals: a comparative study. *Journal of Materials Chemistry*, 7(3), 403-406.
  124. Saccomando, D. J., Black, C., Cave, G. W., Lydon, D. P., & Rourke, J. P. (2000). Chiral cyclopalladated liquid crystals from amino acids. *Journal of Organometallic Chemistry*, 601(2), 305-310.

125. Tian, Y. P., Duan, C. Y., Zhao, C. Y., You, X. Z., Mak, T. C., & Zhang, Z. Y. (1997). Synthesis, crystal structure, and second-order optical nonlinearity of Bis (2-chlorobenzaldehyde thiosemicarbazone) cadmium halides (CdL<sub>2</sub>X<sub>2</sub>; X= Br, I). *Inorganic chemistry*, 36(6), 1247-1252.
126. Karakaş, A., Elmali, A., Ünver, H., & Svoboda, I. (2004). Nonlinear optical properties of some derivatives of salicylaldehyde-based ligands. *Journal of Molecular Structure*, 702(1-3), 103-110.
127. Hankare, P. P., Gavali, L. V., Bhusea, V. M., Delekar, S. D., & Rokade, R. S. (2004). Synthesis and characterization of tridentate Schiff's base derived from 5-(2'-thiazolylazo) salicylaldehyde and p-methoxy aniline and their Mn (II), Co (II), Ni (II), Cu (n), Zn (II), Cd (II) and Hg (II) complexes.
128. Tunçel, M., & Serin, S. (2006). Synthesis and characterization of new azo-linked Schiff bases and their cobalt (II), copper (II) and nickel (II) complexes. *Transition metal chemistry*, 31(6), 805-812.
129. Tunçel, M., & Serin, S. (2005). Synthesis and Characterization of Copper (II), Nickel (II) and Cobalt (II) Complexes with Azo-Linked Schiff Base Ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 35(3), 203-212.
130. IspИЧ, E. (2009). The synthesis, characterization, electrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo-containing Schiff bases and their metal complexes. *Dyes and Pigments*, 82(1), 13-19.
131. Erdem, E., Sari, E. Y., Kilinçarslan, R., & Kabay, N. (2009). Synthesis and characterization of azo-linked Schiff bases and theИЧ nickel (II), copper (II), and zinc (II) complexes. *Transition metal chemistry*, 34(2), 167-174.
132. Refat, M. S., El-Deen, I. M., Anwer, Z. M., & El-Ghol, S. (2009). Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of Schiff-base ligands derived from 5-arylaazo-salicylaldehyde and thiosemicarbazide. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(10), 1709-1718.
133. Refat, M. S., El-Deen, I. M., Amin, R. R., & El-Ghol, S. (2010). Spectroscopic studies and biological evaluation of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-arylaazo-salicylaldehyde and o-amino phenol. *Toxicological and Environ Chemistry*, 92(6), 1093-1110.
134. Anitha, C., Sumathi, S., Tharmaraj, P., & Sheela, C. D. (2011). Synthesis, characterization, and biological activity of some transition metal complexes derived from novel hydrazone azo schiff base ligand. *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2011.
135. Al-Hamdani, A. A. S., Balkhi, A. M., & Falah, A. (2013). Synthesis, Spectroscopic and biological activity Studies of Azo-Schiff base and Metal Complexes derived from 5-Methyltryptamine. *J. for Basic Sci*, 29(2), 21-41.
136. Al-Hamdani, A. A. S., Balkhi, A. M., Falah, A., & Shaker, S. A. (2016). Synthesis and investigation of thermal properties of vanadyl complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Journal of Saudi Chemical Society*, 20(5), 487-501.
137. Ahmadi, R. A., & Amani, S. (2012). Synthesis, spectroscopy, thermal analysis, magnetic properties and biological activity studies of Cu (II) and Co (II) complexes with Schiff base dye ligands. *Molecules*, 17(6), 6434-6448.
138. Bayoumi, H. A., Alaghaz, A. M. A., & Aljahdali, M. S. (2013). Cu (II), Ni (II), Co (II) and Cr (III) complexes with N2O2-chelating schiff's base ligand incorporating azo and sulfonamide moieties: spectroscopic, electrochemical behavior and thermal decomposition studies. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 9399-9413.
139. Guo, D. C., Li, K. Y., Li, Y. L., Tan, H., & Wang, L. Y. (2013). Synthesis and Characterization of Carbazole-Based Azo Acylhydrazone Schiff Bases. *Chemical Engineering Communications*, 200(11), 1503-1512.
140. Eissa, H. H. (2013). Synthesis and characterization of new azo-schiff bases and study biological activity. *Journal of current research in science*, 1(2), 96.

141. Mahdi, R. T., Ali, A. A. M., & Noaman, H. A. (2014). Preparation and Characterization of Some Metal Complexes with New Heterocyclic Schiff-Azo Ligand. *Al-Nahrain Journal of Science*, 17(4), 51-58.
142. Alaghaz, A. N. M., Zayed, M. E., & Alharbi, S. A. (2015). Synthesis, spectral characterization, molecular modeling and antimicrobial studies of tridentate azo-dye Schiff base metal complexes. *Journal of Molecular Structure*, 1084, 36-45.
143. Bal, M., CEYHAN, G., AVAR, B., KÖSE, M., Kayraldiz, A., & KURTOĞLU, M. (2014). Synthesis and X-ray powder diffraction, electrochemical, and genotoxic properties of a new azo-Schiff base and its metal complexes. *Turkish journal of chemistry*, 38(2), 222-241.
144. Gulcan, M., Özdemir, S., Dündar, A., Ispir, E., & Kurtoglu, M. (2014). Mononuclear Complexes Based on Pyrimidine Ring Azo Schiff-Base Ligand: Synthesis, Characterization, Antioxidant, Antibacterial, and Thermal Investigations. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 640(8-9), 1754-1762.
145. A. Faheim, A. Alaghaz, (2014). Synthesis, characterization, biological activity and molecular modeling studies of Cu (II) complex with N, O-chelating Schiff's base ligand incorporating Azo and sulfonamide moieties, *Curr. Synth. Syst. Biol.* 2 (113) 1–7.
146. Farhan M.N. (2017). Synthesis, Characterization and (Chemical, Spectral, Antimicrobial) Studies of New Inorganic Ligands, *J. Chem. Pharm. Sci.* 10 (3) (2017) 1265–1270.
147. Al-Hamdani, A. A. S., BALKHI, A., Falah, A., & Shaker, S. A. (2015). New azo-Schiff base derived with Ni (II), Co (II), Cu (II), Pd (II) and Pt (II) complexes: preparation, spectroscopic investigation, structural studies and biological activity. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 60(1), 2774-2785.
148. Mahdi, S. M., & Ali, A. M. (2015). Preparation & identification of new azo-schiff ligand with its complexes. *Iraqi National Journal Of Chemistry*, 15(2).
149. Al-Adilee, K. J., & Hessoon, H. M. (2015). Synthesis, identification, structural, studies and biological activity of some transition metal complexes with novel heterocyclic azo-Schiff base ligand derived from benzimidazole. *J. Chem. Pharm. Res.*, 7(8), 89-103.
150. Selma, B. A. L. (2016). A novel azo-schiff base ligand and its cobalt, copper, nickel complexes: synthesis, characterization, antimicrobial, catalytic and electrochemical features. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(2), 315-326.
151. Hasan, A. H., & MohameedMurad, R. A. Synthesis and Characterization of Some New Heavy Metal Complexes with Azo-Schiff Base Ligands.
152. Salem, Z. (2017). Synthesis and Study of an Azo-azomethine Dyes with NO Donor Set of Atoms and Their Cu (II), Co (II) and Ni (II) Complexes. *Chemistry and Materials Research*, 9(3).
153. Sahoo, J., & Paidesetty, S. K. (2018). Biological investigation of novel metal complexes of 2-amino-4-substituted phenylthiazole Schiff bases. *Journal of Taibah University medical sciences*, 13(2), 142-155.
154. Al Zoubi, W., Al-Hamdani, A. A. S., Ahmed, S. D., & Ko, Y. G. (2018). A new azo-Schiff base: Synthesis, characterization, biological activity and theoretical studies of its complexes. *Applied Organometallic Chemistry*, 32(1), e3895.
155. Hussien, A. K., Yousif, E. I., Hasan, H. A., & Ahmed, R. M. (2018). Metal Complexes Derived from Mixed Azo-Linked Schiff-Base Ligand with Dithiocarbamate Derivative: Formation, Spectral Characterization and Biological Study. *Oriental Journal of Chemistry*, 34(3), 1492.
156. Fahad, T. A., Al Radi, K. A., & Bady, E. A. (2018). SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ANTIBACTERIAL STUDY OF NOVEL AZO-SCHIFF BASE COMPLEXES DERIVED FROM SULFADIAZINE AND 2-(DIETHYLAMINO) ETHYL-4-AMINOBENZOATE. *chemistry*, 10, 15.

157. Mahdi, S. M., & Ismail, A. K. (2018). Preparation and Identification of new azo-schiff base ligand (NASAR) and its divalent transition metal Complexes. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(9), 2175-2178.
158. Witwit, I. N., Motaweq, Z. Y., & Mubark, H. M. (2018). Synthesis, Characterization, and Biological Efficacy on new mixed ligand complexes based from azo dye of 8-hydroxy quinoline as a primary ligand and imidazole as a secondary ligand with some of transition metal ions. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 10(12), 3074.
159. ÖZDEMİR, Ö. (2019). Synthesis of novel azo linkage-based Schiff bases including anthranilic acid and hexanoic acid moieties: investigation of azo-hydrazone and phenol-keto tautomerism, solvatochromism, and ionochromism. *Turkish Journal of Chemistry*, 43(1), 266-285.
160. Azam, M., Al-Resayes, S. I., Wabaidur, S. M., Altaf, M., Chaurasia, B., Alam, M., ... & Park, S. (2018). Synthesis, structural characterization and antimicrobial activity of Cu (II) and Fe (III) complexes incorporating azo-azomethine ligand. *Molecules*, 23(4), 813.
161. Kakanejadifard, A., Khojasteh, V., Zabardasti, A., & Azarbani, F. (2018). New Azo-Schiff Base Ligand Capped Silver and Cadmium Sulfide Nanoparticles Preparation, Characterization, Antibacterial and Antifungal Activities. *Organic Chemistry Research*, 4(2), 210-226.
162. Mahdi, E. S., & Al-Sa'edi, R. T. M. (2018). Preparation and Antibacterial Activity of New Azo-Schiff Thiazol Ligand and Some of its Metal Complexes. *Nano Biomedicine & Engineering*, 10(4).
163. Al-Adilee, K., & Dakheel, H. K. (2018). Synthesis, Spectral and Biological Studies of Ni (II), Pd (II), and Pt (IV) Complexes with New Heterocyclic ligand Derived from Azo-Schiff Bases Dye. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 13(5).
164. Zabin, S. A., Jammali, M., & Alzahrani, A. A. (2018). The Bivalent Cu, Ni and Zn Complexes of Unsymmetrical ONO Tridentate Schiff Base Ligands Derived from 2-aminobenzoic Acid: Antimicrobial and Molluscicidal Activity. *J Org Inorg Chem*, 4(2), 6.
165. Karem, L. A., Ganim, F. H., & Al-Shemary, R. R. (2018). Synthesis, Characterization, Structural, Thermal, POM Studies, Antimicrobial and DNA Cleavage Activity of a New Schiff Base-Azo Ligand and Its Complexation with Selected Metal Ions. *Biochem. Cell. Arch*, 18(1), 1437-1448.
166. Slassi, S., Fix-Tailler, A., Larcher, G., Amine, A., & El-Ghayoury, A. (2019). Imidazole and azo-based schiff bases ligands as highly active antifungal and antioxidant components. *Heteroatom Chemistry*, 2019.
167. Al-Atbi, H. S., Al-Salami, B. K., & Al-Assadi, I. J. (2019, September). New azo-azomethine derivative of sulfanilamide: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Antimicrobial and Antioxidant activity study. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1294, No. 5, p. 052033). IOP Publishing.
168. Al-Atbi, H. S., Al-Salami, B. K., & Al-Assadi, I. J. (2019, September). New azo-azomethine derivative of sulfanilamide: Synthesis, Characterization, Spectroscopic, Antimicrobial and Antioxidant activity study. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1294, No. 5, p. 052033). IOP Publishing.
169. Sahan, F., Kose, M., Hepokur, C., Karakas, D., & Kurtoglu, M. (2019). New azo-azomethine-based transition metal complexes: Synthesis, spectroscopy, solid-state structure, density functional theory calculations and anticancer studies. *Applied Organometallic Chemistry*, 33(7), e4954.
170. Jarrahpour, A. A., Motamedifar, M., Pakshič, K., Hadi, N., & Zarei, M. (2004). Synthesis of novel azo Schiff bases and their antibacterial and antifungal activities. *Molecules*, 9(10), 815-824.
171. Snigur, D. V., Chebotarev, A. N., & Bevziuk, K. V. (2018). Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(1), 21-26.

172. Shubina, V. S., & Shatalina, Y. V. (2013). Absorption spectroscopy study of acid-base and metal-binding properties of flavanones. *Journal of Applied Spectroscopy*, 80(5), 761-766.
173. Cheng, X. X., Hojaghani, S., Hu, M. L., Sadr, M. H., & Morsali, A. (2017). Sonochemical synthesis and characterization of new nanostructures cobalt (II) metal-organic complexes derived from the azo-coupling reaction of 4-amino benzoic acid with anthranilic acid, salicylaldehyde and 2-naphthol. *Ultrasonics Sonochemistry*, 37, 614-622.
174. Zevatskii, Y. E., Samoilov, D. V., & Mchedlov-Petrosyan, N. O. (2009). Conthemporary methods for the experimental determination of dissociation constants of organic acids in solutions. *Russian Journal of General Chemistry*, 79(9), 1859-1889.
175. Zevatskii, Y. E., & Samoilov, D. V. (2011). Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 47(10), 1445-1467.
176. Filipczak, K., Karolczak, J., Lipkowski, P., Filarowski, A., & Ziólek, M. (2013). Photochromic cycle of 2'-hydroxyacetophenone azine studied by absorption and emission spectroscopy in different solvents. *The Journal of Chemical Physics*, 139(10), 104305.
177. Upadhyay, A., Kar, P. K., & Dash, S. (2020). A spectrophotometric study of impact of solvent, substituent and cross-conjugation in some 4-aminoantipyrine based Schiff bases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 233, 118231.
178. Renny, J. S., Tomasevich, L. L., Tallmadge, E. H., & Collum, D. B. (2013). Method of continuous variations: applications of job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 52(46), 11998-12013.
179. Huang, C. Y. (1982). [27] Determination of binding stoichiometry by the continuous variation method: the job plot. In *Methods in enzymology* (Vol. 87, pp. 509-525). Academic Press.
180. Facchiano, A., & Ragone, R. (2003). Modification of Job's method for determining the stoichiometry of protein-protein complexes. *Analytical biochemistry*, 313(1), 170-172.
181. Hauser, A. (2004). Ligand field theoretical considerations. *Spin Crossover in Transition Metal Compounds I*, 49-58.
182. Ostromisslensky, I. (1911). Über eine neue, auf dem Massenwirkungsgesetz fußende Analysenmethode einiger binären Verbindungen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 44(1), 268-273.
183. El-Attar, M. A., Ismail, I. M., & Ghoneim, M. M. (2012). Synthesis, electrochemical, spectrophotometric and potentiometric studies of two azo-compounds derived from 4-amino-2-methylquinoline in ethanolic-aqueous buffered solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1523-1535.
184. Štastná, M., Trávníček, M., & Šlais, K. (2005). New azo dyes as colored isoelectric point markers for isoelectric focusing in acidic pH region. *Electrophoresis*, 26(1), 53-59.
185. Mabrouk, E. M., Felaly, R. N., & El-Mossalamy, E. H. (2016). Distinctive routs: electrochemical and spectrophotometric studies and dissociation constants determination of some Aminopyridine azo-dye derivatives in aqueous media. *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 4892-4908.
186. Mabrouk, E. M., Al—Omary, K. A., Al-Omary, A. S., & El-Mossalamy, E. H. (2017). Electrochemical and spectrastudies of some sulfa drug azodyes and their metal complexes in aqueous solution.
187. Ivanov, V. M., Tsepkov, M. G., & Figurovskaya, V. N. (2010). Optical, colorimetric and acid-base characteristics of methyl orange. *Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry*, 51(6), 445-449.
188. Mohamed, T. Y. (2014). Synthesis and Spectral Studies of Co (II), Cu (II) and Fe (III) Ions with 2 (2-Hydroxynaphthyl azo-) Benzothiazole. *Egypt J Chem*, 57(1), 1-10.

189. Abbas, A., & Kadhim, R. S. (2017). Metal Complexes of Proline-Azo Dyes, Synthesis, Characterization, Dying Performance and Antibacterial Activity Studies. *Orient J Chem*, 33, 402-417.
190. Al-Zinke, J. M. M., & Jarad, A. J. (2019). Synthesis, spectral studies and microbial evaluation of azo dye ligand complexes with some transition metals. *Journal of Pharmaceutical Sciences and Research*, 11(1), 98-103.
191. Abbas, A., & Kadhim, R. S. (2016). Preparation, spectral and biological studies of azo ligand derived from proline with Cu (II), Ag (I) and Au (III) metal ion. *J. Appl. Chem*, 9(8), 20-31.
192. Sharma, P., Kumar, A., Sharma, M., & Upadhyay, S. (2004). Synthesis, characterization and electrochemical behaviour of some substituted 2-phenyl-4-(4'-arylazophenyl)-3-thioxo-2H-3, 4-dihydro-2, 4, 9, 10-tetraazaphenanthren-1-ones.
193. Mohr, G. J., Werner, T., Wolfbeis, O. S., & Janoschek, R. (1994). Synthesis of reactive vinylsulphonyl azo dyes for application in optical pH sensing. *Dyes and pigments*, 24(3), 223-240.
194. Alizadeh, K., & Soltani-Afarani, H. (2017). A comparative study on the ionization constants of a Schiff's base in different environments by multiwavelength UV-Vis spectroscopy. *BULGARIAN CHEMICAL COMMUNICATIONS*, 49(4), 890-895.
195. TÜRKOĞLU, G., Berber, H., & ÖZKÜTÜK, M. (2014). Spectrophotometric determination of the acidity dissociation constants of symmetric Schiff base derivatives. *Gazi University Journal of Science*, 27(2), 771-783.
196. Jankulovska, M. S., Spirevska, I., Dimova, V., & Jankulovska, M. (2019). UV spectrophotometric determination of thermodynamic dissociation constants of some aromatic hydrazones in acid media. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 63(4), 132-145.
197. Perrin, D. D. (2012). *Buffers for pH and metal ion control*. Springer Science & Business Media.
198. Choi, S. M., Choi, K. O., Lee, N., Oh, M., & Park, H. (2006). The zinc chelator, N, N, N', N'-tetrakis (2-pyridylmethyl) ethylenediamine, increases the level of nonfunctional HIF-1 $\alpha$  protein in normoxic cells. *Biochemical and biophysical research communications*, 343(4), 1002-1008.
199. Hashemi, M., Ghavami, S., Eshraghi, M., Booy, E. P., & Los, M. (2007). Cytotoxic effects of intra and extracellular zinc chelation on human breast cancer cells. *European journal of pharmacology*, 557(1), 9-19.
200. Jackson, K. A., Helston, R. M., McKay, J. A., O'Neill, E. D., Mathers, J. C., & Ford, D. (2007). Splice variants of the human zinc transporter ZnT5 (SLC30A5) are differentially localized and regulated by zinc through transcription and mRNA stability. *Journal of Biological Chemistry*, 282(14), 10423-10431.
201. Ghavami, S., Chitayat, S., Hashemi, M., Eshraghi, M., Chazin, W. J., Halayko, A. J., & Kerkhoff, C. (2009). S100A8/A9: a Janus-faced molecule in cancer therapy and tumorigenesis. *European journal of pharmacology*, 625(1-3), 73-83.
202. Blindauer, C. A., Razi, M. T., Parsons, S., & Sadler, P. J. (2006). Metal complexes of N, N, N', N'-tetrakis (2-pyridylmethyl) ethylenediamine (TPEN): Variable coordination numbers and geometries. *Polyhedron*, 25(2), 513-520.
203. Bulatov, M. I., & Kalinkin, I. P. (1968). *Prakticheskoe rukovodstvo po fotokolorimetriceskim i spektrofotometriceskim metodam analiza*. " Khimiia," Leningr. otd-nie.
204. Maharramov, A. M., Huseynova, A. T., Gasimova, Y., Allahverdiev, M. A., & Zalov, A. Z. (2017). 1, 2-aminothioly as an analytical reagent for extraction spectrophotometric determination of Copper (II). *International Journal of Innovative Science Engineering and Technology*, 4, 174-180.
205. Zhou, N., & He, C. X. (1993). An improved method of isomolar series by dual-wavelength spectrophotometry. *Microchimica Acta*, 111(4), 183-191.
206. Askarovna, O. A., Sabirjanovich, Z. B., Xayrievich, K. B., & Keunimzhaevna, D. Z. (2022). AGROCHEMICAL

EFFICIENCY OF SEED PROTECTORS BASED ON ACETIC ACID. *American Journal of Applied Science and Technology*, 2(06), 68-74.

207. Woldbye, F. (1955). On the method of continuous variations. *Acta chem. scand*, 9(2), 299.
208. Chriswell, C. D., & Schilt, A. A. (1975). New and improved techniques for applying the mole ratio method to the identification of weak complexes in solution. *Analytical Chemistry*, 47(9), 1623-1629.
209. Avcibasi, N., Posokhov, Y., Ocakoglu, K., Varlikli, C., Kus, M., Türkmen, G., ... & Kaban, S. (2007). Spectrophotometric determination of Cu<sup>2+</sup> with quinolinyl derivative in organic and aqueous solutions. *Asian Journal of Chemistry*, 19(3), 1930.
210. Asmus, E. (1960). Eine neue methode zur ermittlung der zusammensetzung schwacher komplexe. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 178(2), 104-116
211. Vives, M., Gargallo, R., & Tauler, R. (2000). Multivariate extension of the continuous variation and mole-ratio methods for the study of the interaction of intercalators with polynucleotides. *Analytica chimica acta*, 424(1), 105-114.
212. Cherdantseva, E. V., Nesterova, A. V., Matern, A. I., Buldakova, L. Y., Yanchenko, M. Y., Ishmetova, R. I., & Rusinov, G. L. (2010). On the composition of copper (II), cobalt (II), and nickel (II) complexes with some 3, 6-disubstituted 1, 2, 4, 5-tetrazines. *Russian Journal of General Chemistry*, 80(9), 1860-1863.
213. Wang, S., Shen, S., & Xu, H. (2000). Synthesis, spectroscopic and thermal properties of a series of azo metal chelate dyes. *Dyes and Pigments*, 44(3), 195-198.
214. Cornard, J. P., Boudet, A. C., & Merlin, J. C. (2001). Complexes of Al (III) with 3' 4'-dihydroxy-flavone: characterization, theoretical and spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 57(3), 591-602.
215. Sal'keeva, L. K., Shibaeva, A. K., Taishibekova, E. K., Nurmaganbetova, M. T., Minaeva, E. V., & Sal'keeva, A. K. (2011). Synthesis and potentiometric analysis of organophosphorus metal complexones and complexonates based on 2-aminothiazole derivatives. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 84(12), 2076-2082.
216. Beltran-Porter, A., Beltran-Porter, D., Cervilla, A., & Ramirez, J. A. (1983). Simultaneous determination of stoichiometry, degree of condensation and stability constant: A generalization of the molar-ratio method. *Talanta*, 30(2), 124-126.
217. Mansour, F. R., & Danielson, N. D. (2012). Ligand exchange spectrophotometric method for the determination of mole ratio in metal complexes. *Microchemical Journal*, 103, 74-78.
218. Tsintsadze, M., Mardanova, T. T. P. V., Huseynova, N. S., & Chyragov, F. M. (2022) study of complex formation of Ni (II) with 4-(2, 3, 4-trihydroxyphenyl)-3-sulpho-5-nitrophenylazo benzene in the presence of cationic surface active substances. *New Materials, Compounds and Applications*, 6 (1), 5-11.
219. Vasiliev, L. L., Mishkinis, D. A., & Vasiliev, L. I. (1996). *Complex compound/ammonia coolers* (No. 961462). SAE Technical Paper.
220. Budesinsky, B. (1969). Photometric determination of composition and conditional stability constants of complexes AmBn. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31(5), 1345-1352.
221. Yatsimirskii, K. B. (2012). *Instability constants of complex compounds*. Springer Science & Business Media.
222. Sommer, L., Langová, M., & Ackermann, G. (1988). Spectrophotometric methods for the investigation of metal complex formation. *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 19(3), 225-269.
223. van den Berg, C. M. (1984). Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. *Marine Chemistry*, 15(1), 1-18.

224. Leffek, K. T., & Jarczewski, A. (1991). Study of the properties of pyridine-2-azo-p-phenyltetramethylguanidine as a metal ion complexing agent. *Canadian journal of chemistry*, 69(8), 1238-1244.
225. Michaylova, V., & Kouleva, N. (1973). Arsenazo III as metallochromic indicator for complexometric determination of calcium in slightly alkaline medium. *Talanta*, 20(5), 453-458.
226. Singh, J., Srivastav, A. N., Singh, N., & Singh, A. (2019). Stability constants of metal complexes in solution. *Stability and applications of coordination compounds*.
227. Georgieva, S., Nedeltcheva, T., & Nikolova, L. (2010). Study of labile complexes by differential pulse polarography. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(2), 201-206.
228. Genç, F., Gavazov, K., & Türkyilmaz, M. (2010). Ternary complexes of vanadium (IV) with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (PAR) and ditetrazolium chlorides (DTC). *Open Chemistry*, 8(2), 461-467.
229. Zuman, P. (2006). Principles of applications of polarography and voltammetry in the analysis of drugs. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(31), 97-115.
230. Nosheen, E., Shah, A., Badshah, A., Hussain, H., Qureshi, R., Ali, S., ... & Khan, A. M. (2012). Electrochemical oxidation of hydantoins at glassy carbon electrode. *Electrochimica Acta*, 80, 108-117.
231. Georgieva, S., Todorov, P., & Naydenova, E. (2017). Investigation of Redox Mechanisms of Biologically Active Hydantoin Derivatives by Different Voltammetric Methods. *Anal. Bioanal. Electrochem*, 9(2).
232. I.A. Heirovski, I.A. Kuta, *Fundamentals of Polarography*, МИЧ, Moscow, 1965 (in Russian).
233. Habib, I. H. I., Weshahy, S. A., Toubar, S., & El-Alamin, M. M. A. (2008). Cathodic stripping voltammetric determination of losartan in bulk and pharmaceutical products. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 26(4), 315-324.
234. Jaklova Dyrtrtova, J., Jakl, M., Schroder, D., & Navratil, T. (2011). Electrochemical and spectrometric detection of low-molecular-weight organic acids and their complexes with metals. *Current Organic Chemistry*, 15(17), 2970-2982.
235. Bond, A. M. (2020). *Modern polarographic methods in analytical chemistry*. CRC press.
236. Lurie, I. U. (1979). *A Guide to Analytical Chemistry*.
237. Nedeltcheva, T., Kostadinova, L., Kolusheva, T., Vladimirova, L., Marinova, A., Nikolova, L., Surleva, A. (2007). Examples and tasks in analytical chemistry. Part 1. Chemical equilibrium, *J. Chem. Technol. Met.*, 145-148.
238. Pavlovich, G. Z., & Luthy, R. G. (1988). Complexation of metals with hydantoins. *Water Research*, 22(3), 327-336.
239. Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546.
240. Todorov, P., Georgieva, S., Peneva, P., Rusev, R., Shivachev, B., & Georgiev, A. (2020). Experimental and theoretical study of bidirectional photoswitching behavior of 5, 5'-diphenylhydantoin Schiff bases: Synthesis, crystal structure and kinetic approaches. *New Journal of Chemistry*, 44(35), 15081-15099.
241. Todorov, P. T., Peneva, P. N., Georgieva, S. I., Rusev, R. I., Shivachev, B. L., & Georgiev, A. H. (2019). Photochromic and molecular switching behaviour of new Schiff bases containing hydantoin rings: synthesis, characterization and crystal structures. *New Journal of Chemistry*, 43(6), 2740-2751.
242. Georgieva, S., Todorov, P., Peneva, P., Varbanov, M., & Gartsyanova, K. (2020). VV-hemorphin-5 analogue for trace copper determination in water samples. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17(11), 2885-2894.
243. Ahmed, I. S., Moustafa, M. M., & Abd El Aziz, M. M. (2011). Mono and binuclear Ag (I), Cu (II), Zn (II) and Hg (II) complexes of a new azo-azomethine as ligand: Synthesis, potentiometric, spectral and thermal

- studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(5), 1429-1436.
244. Snigur, D. V., Chebotarev, A. N., & Bevziuk, K. V. (2018). Acid–base properties of azo dyes in solution studied using spectrophotometry and colorimetry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 85(1), 21-26.
245. Vijay, S. Jagtap, (2019). Determination of Stability Constant of Some Coordination Compound By pH Metric Technique, *Pramana Research Journal*, , 9 (8), ISSN NO: 2249-2976
246. El-Attar, M. A., Ismail, I. M., & Ghoneim, M. M. (2012). Synthesis, electrochemical, spectrophotometric and potentiometric studies of two azo-compounds derived from 4-amino-2-methylquinoline in ethanolic-aqueous buffered solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 1523-1535.

## ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Stela Georgieva, Petar Todorov, **Artem Bezfamilnyi**, Anton Georgiev. Coordination behavior of 3-amino-5,5-dimethylhydantoin towards Ni(II) and Zn(II) ions: Synthesis, spectral characterization and DFT calculations. *Journal of Molecular Structure*, Volume 1166, 2018, Pages 377-387 (IF=2.011) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.064>, Q3 (15T), цитирана 6 ПЪТИ.
2. Stela Georgieva, **Artem Bezfamilnyi**, Anton Georgiev and Marian Varbanov Complex activity and sensor potential toward metal ions in environmental water samples of N-phthalimide azo-azomethine dyes, *Molecules* **2021**, 26, 5885. <https://doi.org/10.3390/molecules26195885> (IF=4.411), Q1 (25T), цитирана 1 ПЪТ.
3. S. Georgieva, P. Todorov, **A. Bezfamilnyi**. Development of voltammetric method for trace Cu(II) determination in the presence of Fe(III) in water samples using 5,5'-diphenylimidazolidine-2,4-dione derivative, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 56, 5, 2021, 999-1007 – 1, SJR (10T)
4. **Artem Bezfamilnyi**, Stela Georgieva, Petar Todorov, Svetlana Bratkova Comparative Determination of Copper(II) Ions in Surface Water Samples by Voltammetry and ICP-spectrometry, *Science, Engineering & Education*, 6, (1), 2021.

## ЦИТАТИ ВЪРХУ ПУБЛИКАЦИИТЕ ОТ ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

**Статия:** *Stela Georgieva, Petar Todorov, Artem Bezfamilnii, Anton Georgiev. Coordination behavior of 3-amino-5,5-dimethylhydantoin towards Ni(II) and Zn(II) ions: Synthesis, spectral characterization and DFT calculations. Journal of Molecular Structure, Volume 1166, 2018, Pages 377-387 (IF=2.011) <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.04.064>*

### **Цитати:**

1. Ahmed M. Bayoumy, Rania Badry , Heba A. Gaber , S. Elbiomy, Shimaa G. El Gabaly, Mariam Sayed Abd ElAziz, Shrouk Mohamed Gouda, Hanan Elhaes, Ibrahim S. Yahia, Heba Y. Zahran, Medhat Ibrahim, *Molecular modeling analyses for the effect of solvents on amino acids, Biointerface Research in Applied Chemistry* (Publisher: [AMG Transcend Association](#)), Vol. 9(5), 2019, 4379 – 4383, ISSN 2069-5837 (Scopus)

2. Leila Vatannavaz, Seyyed Javad Sabounchei, Asieh Sedghi, Roya Karamian, Seyyed Hamed Moazzami Farida, Nosrat Rahmani, *New nickel, palladium and platinum complexes of hydantoin derivative: Synthesis, characterization, theoretical study and biological activity, Polyhedron, 2020; <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114478> (Scopus)*

3. Pallavi Dasgupta, Vinay Kumar, Patnam R. Krishnaswamy and Navakanta Bhat, Biochemical assay for serum creatinine detection through a 1-methylhydantoin and cobalt complex, *RSC Adv.*, 2020, 10, 39092-3910, DOI: 10.1039/D0RA06470J

4. Moyano-CиЧес Ivanoff, Paula Viviana y Vicente Zurdo, David y Blázquez-Barbadillo, Cristina y Menéndez Ramos, José Carlos y González Matilla, Juan Francisco y Rosales Conrado, Noelia y Pino Sans, Javier del (2021) *Neuroprotective Action of Multitarget 7-Aminophenanthridin-6(5H)-one Derivatives against Metal-Induced Cell Death and Oxidative Stress in SN56 Cells*. *ACS Chemical Neuroscience*, 12 (18). pp. 3358-3372. ISSN 1948-7193, DOI: 10.1021/acchemneuro.1c00333

5. Yan, Zishuo & Liu, Xiaoyan & Si, Yang & Dai, Zijian & Yu, Jianyong & Ding, Bin. (2022). Ternary-Porous Conjugated N-Halamine Nanofibers/Graphene Aerogels for Rechargeable Degradation of Mustard Gas. *Advanced Functional Materials*. doi: 10.1002/adfm.202206018 (Scopus)

**Georgieva S, Bezfamilnyi A**, Georgiev A, Varbanov M. Complex Activity and Sensor Potential toward Metal Ions in Environmental Water Samples of N-Phthalimide Azo-Azomethine Dyes. *Molecules*. 2021; 26(19):5885. <https://doi.org/10.3390/molecules26195885>

1. Naime, J., Al Mamun, M.S., Aly, M.A.S., ManИЧuzzaman, M., Badal, M.M.R. and Karim, K.M.R., 2022. Synthesis, characterization and application of a novel polyazo dye as a universal acid–base indicator. *RSC Advances*, 12(43), pp.28034-28042.

## УЧАСТИЯ В НАУЧНИ ФОРУМИ

1. A. Bezfamilnyi, S. Nikolov, S. Georgieva, P. Todorov, K. Garcianova, Investigation of Ni(II)- and Zn(II)- complexes with 3-amino-5,5-diphenylhydantoin and 3-amino-5,5-dimethylhydantoin by voltammetry and spectrometry, XIV Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral Students and Students of UCTM-Sofia, 20. 05.2017, Sofia, Bulgaria.
2. A. Bezfamilnyi, S. Georgieva, M. Varbanov, A. Marinova Voltamperometric behavior of nitrite ions in the presence of cefixime as binding agent. XVII Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral Students and Students of UCTM-Sofia, 20. 05.2017, Sofia, Bulgaria.
3. Artem Bezfamilnyi, Stela Georgieva, EUROINVENT-2019, 10th European Exhibition of Creativity and Innovation, 16-18.05.2019, Iasi, Romanian, *Voltamperometric and spectral characterization of new n-phthalimide dyes and their application for metal determination.*- Gold medal
4. S.Georgieva, E. Stefanov, A. Bezfamilnyi, P. Todorov, XVI Научна постерна сестия за млади учени, докторанти и студенти, посветена на 100г. Международен съюз по чиста и приложна химия и на 150г. от създаването на периодичната таблица на Менделеев, май 2019г., “Voltamperometric determination of ppb concentration of arsenic species in water samples”
5. A. Bezfamilnyi, S. Georgieva, A. Georgiev, Development of a voltammetric method for the determination of Cu (II) ions in aqueous samples using novel azo compounds as complexing agents. XVII Scientific Poster Session for Young Scientists, Doctoral Students and Students of UCTM-Sofia, 26. 06.2020, Sofia, Bulgaria.
6. Artem Bezfamilnyi, Stela Georgieva, Anton Georgiev, Development of a voltammetric method for the determination of Cu (II) ions in aqueous samples using new azo-azomethine compounds as complexing agents, 64th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Vilnius, Lithuania, 16-19.03.2021.

7. A. Bezfamilnyi, S. Georgieva, A. Shopov, A. Marinova, Selective voltamperometric determination of nitrite in water on GC electrode using diazotization-coupling reaction with cefixime , XVIII Научна постерна сесия за mLади учени, докторанти и студенти,София, ХТМУ, 05. 2021
8. Участие в „Практически модул” на Национален научно-образователен фестивал: "Намереното поколение", 25-27.01.2020 Sofia, Bulgaria, организирано от сдружение „Апетит за образование чрез практика”.
9. Участие в рекламната кампания на българското висше образование в Украйна и Република Молдова , 21 – 29.11. 2019 г. по инициатива на Министерство на образованието за подпомагане на българското висше образование в страни със значително българско присъствие.

#### **УЧАСТИЯ В МЕЖДУНАРОДНИ И НАЦИОНАЛНИ ПРОЕКТИ**

1. Член в научния колектив на проект „Профили на пространствена диференциация на качеството на речните води в басейни с разнородно антропогенно въздействие“ (№ КП-06-ОПР 03/3) към ФНИ (2018, текущ)
2. Член в научния колектив по международен проект на тема: “Нови опиоид пептидни-наносистеми: синтез, охарактеризиране и неврофармакологични приложения” по 5<sup>th</sup> Joint Call For Proposals of Science And Technology (S&T) към ЕС, в тематична област: Infectious Diseases (incl. Covid-19) and Nanotechnologies, ФНИ (КП-06-ДО 02/3), 2021, текущ.
3. Участие в проект „FRESHER”, Европейската нощ на учените 27.09.2020 г. ХТМУ-София, финансиран от Европейската комисия по дейностите “Мария Склодовска-Кюри”, договор: 954776.
4. Участник в проект на тема: "Intelligent Growth Science and Education,, към Operational Program, co-funded by the European Union through the European Social Fund (BG05M2OP001-2.009-0015), приключил.
5. Член в научния колектив на проект НИС-ХТМУ с договор НН 11717, 2017г., на тема: „ Изследване на електродни и комплексобразователни процеси в моделни системи чрез волтамперометрия”.

6. Член в научния колектив на проект НИС-ХТМУ с договор Договор НН 11917, 2019г, на тема: „Изследване на електрохимично поведение на пептиди от кръвни протеини”.
7. Член в научния колектив на проект НИС-ХТМУ с договор Договор НН 11997, 2020г, на тема: „Спектрално и волтаперометрично охарактеризиране на RGD-съдържащи пептиди”.
8. Член в научния колектив на проект НИС-ХТМУ с договор Договор НН 12150, 2021г, на тема: „Волтаперометрично определяне на нитрит в присъствие на нитратни йони в проби от повърхностни води”.