

На правах рукописи

ОГИЕНКО Дарья Сергеевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ
2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И 2,1,3-БЕНЗОСЕЛЕНАДИАЗОЛА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Конченко Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник
Белкова Наталия Викторовна
ФГБУН Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, г. Москва

доктор химических наук, профессор научно-образовательного центра
Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий
Потапов Андрей Сергеевич
ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет», г. Томск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Защита диссертации состоится «20» июня 2018 года в 10-00 час.
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «19» апреля 2018г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (**bqd**) являются одним из подклассов гетероароматических халькоген-азотных соединений, химия которых активно развивается на стыке органической и неорганической химии. Благодаря фотофизическим и электроноакцепторным свойствам производные **bqd** перспективны для создания органических светодиодов (**OLED**), солнечных батарей (**OPV**), органических полевых транзисторов (**OFET**), разработка которых является активно развивающейся областью современной микроэлектроники. Возможность получения анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда на основе **bqd** позволяет рассматривать их перспективными «строительными блоками» для создания новых магнитных и электропроводящих материалов. Производные **bqd** находят также применение в биологической сфере как флуорофоры для селективного обнаружения двухцепочечной ДНК и определения концентрации ДНК, маркеры для ПЦР-анализов и флуоресцентные биологические метки. До недавнего времени эти области применения, в основном, были ассоциированы с чисто органическими производными **bqd**, что стимулировало развитие методов синтеза и изучение их свойств. Значительно меньше внимания уделялось их координационной химии, т.е. химии, в которой **bqd** выступают лигандами. Вместе с тем, интерес к системам, сочетающим **bqd** и ионы металлов, растет, что связано с проявлением ими принципиально новых свойств. Например, было установлено, что **bqd** могут выступать лигандами-антеннами, вызывающими люминесценцию лантаноидов в ближней ИК-области; сочетание **bqd** в восстановленной анион-радикальной форме с парамагнитным ионом металла позволяет создавать гетероспиновые соединения с интересными магнитными свойствами; полученные недавно координационные полимеры с линкерами на основе **bqd** представляют интерес для гетерогенного фотокатализа и других областей, связанных с фотофизическими процессами.

Таким образом, на сегодняшний день актуальными задачами являются разработка методов синтеза координационных соединений с лигандами на основе **bqd**, изучение их строения и выявление основных типов структур, изучение их фотофизических и окислительно-восстановительных свойств, выявление закономерностей состав-строение-свойство. Решению этих задач посвящена данная работа.

Степень разработанности темы исследования. На данный момент известно большое количество работ, посвященных функционализации **bqd**. Возможность варьирования заместителей в бензольном кольце позволяет изменять электронные свойства и координационную способность этих гетероароматических соединений. Координационная химия **bqd** сильно отстает от химии органических производных: число работ по органическим и координационным соединениям относятся примерно как 100 : 1. Работы по координационной химии **bqd** первого этапа (1960-1980гг.) не содержат данных

рентгеноструктурного анализа (РСА), поэтому сведения о составе и строении комплексов в них противоречивы и в ряде случаев ошибочны. Более активно химия координационных соединений bqd стала развиваться с использованием РСА в 1980-х годах. На данный момент химия комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола (btd) развита в большей степени, известно 71 структурно охарактеризованное соединение. Практически не изученными остаются соединения с производными 2,1,3-бензоселенадиазола (bsd): известно 15 структурно охарактеризованных соединений, и почти все они опубликованы после 2010 года. К этому времени относится и изучение свойств координационных соединений с лигандами на основе bqd. Таким образом, можно констатировать, что химия координационных соединений металлов с лигандами на основе bqd только начинает свое развитие, и разработка методов синтеза, накопление знаний о строении комплексов и проявляемых ими свойствах является важной фундаментальной задачей.

Цель работы. Разработка методов синтеза комплексов *d*- и *f*-металлов с 2,1,3-бензохалькогенадиазолами, имеющими amino-, тиолатные и кетоиминатную функциональные группы. Изучение состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи**:

- разработка методов синтеза новых:
 - координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами,
 - β-кетоиминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и β-кетоиминатных комплексов *d*-элементов ($M = \text{Co}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Pd}$) и *f*-элементов ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Er}, \text{Dy}$),
 - гомо- и гетеролигандных комплексов *d*-элементов (Zn(II), Cd(II), Co(III), Ni(II), Pt(II), Mo(V) и W(V)) с тиадиазолдитиолатными лигандами;
- установление состава и строения полученных соединений, выявление особенностей координации гетероциклических лигандов и межмолекулярных взаимодействий;
- получение и анализ данных электронных спектров поглощения и спектров фотолуминесценции халькогенадиазолов и комплексов с ними;
- изучение окислительно-восстановительных свойств тиадиазолов и координационных соединений с ними.

Научная новизна работы.

Разработаны методики синтеза 25 новых комплексов переходных металлов с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4-х новых соединений с ядром $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено строение одного органического производного btd и 31 кристаллической фазы на основе синтезированных комплексов металлов.

Подобраны оптимальные условия выделения индивидуальных твердых фаз в реакции CdCl_2 с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd): α -[Cd(NH₂-btd)Cl₂]_n, β -[Cd(NH₂-btd)Cl₂]_n и [Cd(NH₂-btd)₂Cl₂]_n. Получены первые примеры комплексов цинка и кадмия с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом. Полученные данные спектров фотолюминесценции этих комплексов позволили выявить корреляцию квантовых выходов и положений максимумов эмиссии со способом координации лиганда и наличием серы или селена в гетероциклическом фрагменте.

Разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она (**H^{Ph}acnacbtd**). Изучены его люминесцентные свойства. Разработаны методы синтеза комплексов *d*- и *f*-элементов с H^{Ph}acnacbtd в депротонированной форме: [M(^{Ph}acnacbtd)₂] (M = Co, Zn, Ni), [Ln(^{Ph}acnacbtd)₃] (Ln = Nd, Dy, Er, Dy) и [SmCp*₂(^{Ph}acnacbtd)]. Показано, что (^{Ph}acnacbtd)⁻ является подходящей «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне. Методом цикловольтамперометрии (**ЦВА**) показана возможность обратимого восстановления H^{Ph}acnacbtd и комплексов *d*-элементов. С помощью электронного парамагнитного резонанса (**ЭПР**) зафиксирован анион-радикал на основе (^{Ph}acnacbtd)⁻.

Впервые изучены фотолюминесцентные свойства 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиола (H₂btdas). Установлено, что для комплексов (NBu₄)₂[M(btdas)₂] (M = Zn, Cd) наблюдается интралигандная флуоресценция, а для комплекса [(PPh₃)₂Pt(btdas)] – интенсивная фосфоресценция, которая соответствует переносу заряда с металла на лиганд.

Практическая значимость работы. Данные о строении кристаллических фаз полученных соединений депонированы в Кембриджском банке структурных данных и доступны для научной общественности.

Получена фундаментальная информация о методах синтеза и способах координации к металлам разной природы халькоген-азотных ароматических гетероциклов 4-NH₂-btd, 4-NH₂-bsd, (^{Ph}acnacbtd)⁻ и (btdas)²⁻, которая позволит развить дальнейшие исследования комплексов с этими лигандами. Получены данные о влиянии халькогена в гетероциклическом фрагменте (S или Se), природы центрального атома, заместителей в лигандах и способов их координации к иону металла на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства, что может быть использовано для создания новых материалов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя этапы синтеза координационных соединений и получения их монокристаллов, в основном, в инертной атмосфере с использованием аргон-вакуумной линии и стандартной аппаратуры Шленка. Для достоверной характеристики полученных соединений и исследования их свойств использовались современные методы исследования – РСА, ИК-

спектроскопия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), фотолюминесцентная спектроскопия (ФЛС) и ЦВА. Подготовка чувствительных к действию воздуха образцов полученных соединений для исследования люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств проводилась в аргоновом боксе.

Положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd) и 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом (4-NH₂-bsd);
- метод синтеза нового β-кетоимина – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она (H^{Ph}аспсacbtbd);
- методы синтеза новых β-кетоиминатных комплексов *d*-элементов (M = Co, Zn, Ni, Pd) и *f*-элементов (Ln = Sm, Gd, Nd, Er, Dy);
- методы синтеза биядерных комплексов Mo(V), содержащих фрагмент {Mo₂S₂O₂};
- методы синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов *d*-элементов (Zn(II), Cd(II), Co(III), Ni(II), Pt(II), Mo(V) и W(V)) с тиадиазол-дтиолатными лигандами;
- результаты исследования полученных соединений методами РСА, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии и элементного анализа;
- результаты исследования фотофизических и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений методами фотолюминесцентной спектроскопии и цикловольтамперометрии.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в выполнении всех синтетических экспериментов по разработке методик синтеза комплексов, записи ИК-спектров и электронных спектров поглощения большинства образцов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения РСА, а также в анализе полученных кристаллических структур, обработке полученных данных по фотолюминесценции и ЦВА. Планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация, подготовка научных статей к печати и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: IVth International Workshop on Transition Metal Clusters, IWTMC (Новосибирск, 2014); Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, 2015); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная памяти чл.-к. АН СССР, профессора Г.Б. Бокия (Новосибирск, 2015); VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (Санкт-Петербург, Россия, 2016); III Российский день редких земель (Новосибирск, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии и IV Молодежная школа-конференция «Физико-

химические методы в химии координационных соединений» (Нижний Новгород, Россия, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, из них 2 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале и тезисы 8 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все статьи входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами, между собой и с данными других исследований. Достоверность подтверждается также признанием информативности и значимости результатов работы мировым научным сообществом – опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 133 страницах, содержит 70 рисунков, 20 таблиц и 38 схем, список литературы содержит 173 работы отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов и списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (16-33-00305, 16-03-00637).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** раскрыта актуальность темы диссертации, определены цели и задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, которые выносятся на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы, в котором рассмотрены основные методы получения 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd) и их функционализированных производных. Под функционализацией в данном случае подразумевается введение влияющих на электронные свойства и координационную способность bqd заместителей в карбоцикл или гетеро-

циклический фрагмент. Рассмотрены окислительно-восстановительные свойства, возможность получения анион-радикалов, а также фотофизические свойства bqd. Также описаны синтез, строение и некоторые свойства комплексов металлов с незамещенными и функционализированными bqd.

Во **второй главе** изложена экспериментальная часть работы. В ней приведены данные по использованным реактивам, оборудованию, методам синтеза соединений, данные элементного анализа и ИК-спектроскопии, кристаллографические параметры полученных соединений.

В **третьей главе** изложены и проанализированы результаты синтетических экспериментов, изучения строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений.

На рис. 1 представлены органические производные bqd, с которыми были получены комплексы *d*- и *f*-элементов в данной работе.

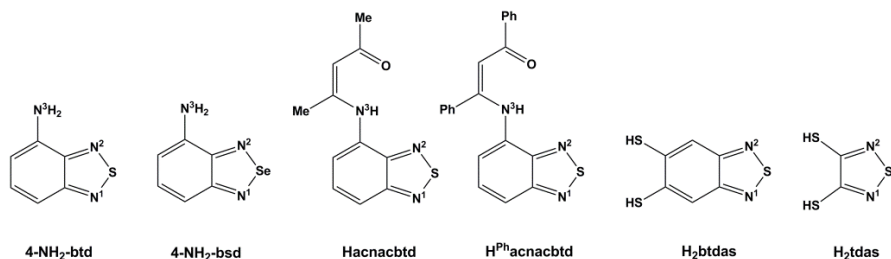


Рис. 1. Функционализированные 2,1,3-бензохалькогенадиазола, использованные в качестве лигандов в данной работе

Комплексы Cd²⁺ и Zn²⁺ с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами

Взаимодействие CdCl₂ с 4-NH₂-btd в водно-спиртовых растворах в зависимости от условий проведения реакции и способа кристаллизации приводит к образованию трех продуктов α -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**1a**), [Cd(4-NH₂-btd)₂Cl₂]_n (**2**) и β -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**1b**). Для того чтобы получить комплексы в виде индивидуальных твердых фаз, была проведена серия экспериментов. В них варьировались соотношение реагентов, их концентрации, состав растворителей и температура. Идентификация образующихся твердых фаз проводилась с помощью ИК-спектроскопии, т.к. они имеют характерные полосы колебаний связей N–H. На рис. 2 приведены наиболее оптимальные условия получения твердых фаз. Кристаллическая фаза комплекса **1b** была получена при упаривании реакционного раствора, в остальных случаях выпадение осадка происходило при смешивании растворов.

В реакциях CdCl_2 с $4\text{-NH}_2\text{-bsd}$, изменяя отношение исходных реагентов, были выделены также три комплекса, которые по составу и строению оказались идентичными бензотиадиазольным комплексам. Из-за низкой растворимости $4\text{-NH}_2\text{-bsd}$ реакции проводились в растворах с концентрациями, не превышающими 10^{-2} М. Комплексы $\alpha\text{-[Cd(4-NH}_2\text{-bsd)Cl}_2\text{]}_n$ (**3а**) и $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bsd)}_2\text{Cl}_2]_n$ (**4**) были выделены с выходами 60 % и 74 %, соответственно. Соединение $\beta\text{-[Cd(4-NH}_2\text{-bsd)Cl}_2\text{]}_n$ (**3б**) образуется в реакциях только как побочный продукт и было обнаружено с помощью ИК-спектроскопии.

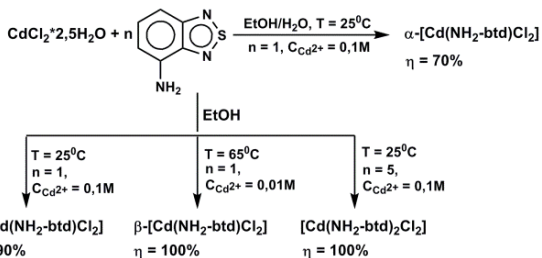


Рис. 2. Синтез полимерных комплексов кадмия **1а**, **1б**, **2**

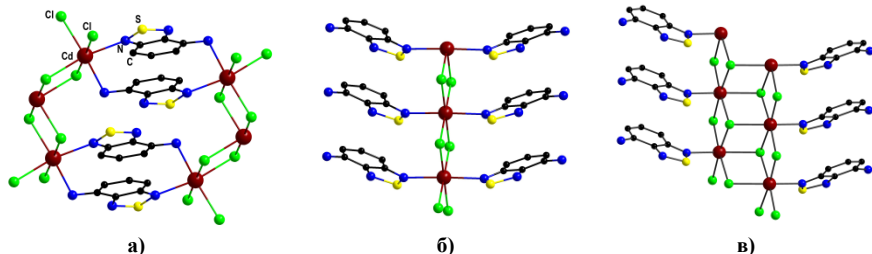


Рис. 3. Строение комплексов **1а**, **1б**, **2**

Соединения **1а** и **3а** являются изоструктурными и имеют строение 2D полимера, в котором лиганд $4\text{-NH}_2\text{-bqd}$ координируется атомом азота аминогруппы (N^3) и гетероцикла (N^1) к двум разным металлическим центрам (рис. 3а). Изоструктурные комплексы **2** и **4** представляют собой 1D полимер, образованный цепью $\{\text{CdCl}_2\}_n$. Лиганды $4\text{-NH}_2\text{-bqd}$ являются терминальными и координируются к ионам кадмия атомами N^1 (рис. 3б). Соединение **1б** так же, как и **2**, имеет строение 1D полимера, но в данном случае он образован сдвоенной цепью $\{(\text{CdCl}_2)_2\}_n$ (рис. 3в).

Взаимодействие безводного хлорида цинка с двумя эквивалентами селенадиазола приводит к образованию комплекса $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-bsd)}_2\text{Cl}_2]$ (**5**). Строение комплекса **5** было определено с помощью РСА. В отличие от полимерных соединений кадмия комплекс цинка является молекулярным. Окружение центрального атома – тетраэдр. В комплексе **5** наблюдается два разных способа координации $4\text{-NH}_2\text{-bsd}$: один селенадиазол координируется атомом азота аминогруппы (N^3), а второй – атомом азота гетероцикла (N^1).

Фотофизические свойства комплексов Cd²⁺ и Zn²⁺ с 4-NH₂-bqd

Спектры поглощения твердых образцов халькогенадиазолов и комплексов с ними были получены при пересчете из спектров диффузного отражения. Основное отличие как для свободных 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd, так и для комплексов с ними состоит в смещении полос в красную область при переходе от S к Se (табл. 1). Положение полос в УФ-области (308 нм (S) и 340 нм (Se)) не меняется при координации. Это свидетельствует о том, что они обусловлены внутрiligандными $\pi-\pi^*$ переходами. В то же время положение длинноволновой полосы зависит от типа координации лиганда. Обнаружено, что координация только атомом азота гетероцикла (N¹) приводит к батохромному сдвигу, в то время как координация аминогруппой (N³) – к гипсохромному. Этим можно объяснить наличие двух максимумов в видимой области в ЭСП комплекса **5**, в котором наблюдаются оба типа координации.

Таблица 1

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 1-5, 4-NH₂-bqd, [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] в твердой фазе

Соединение	λ_{abs} , нм	Соединение	λ_{abs} , нм
4-NH ₂ -btd	308, 410	4-NH ₂ -bsd	340, 475
α -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1a)	308, 400	α -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3a)	340, 430
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂] _n (2)	308, 430	[Cd(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n (4)	340, 500
β -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1b)	308, ~460	β -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3b)	340, 525
[Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂]	308, 355, 420	[Zn(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] (5)	340, 407, 530

В данной работе были изучены фотолюминесцентные свойства 4-NH₂-bsd и полученных комплексов как с NH₂-btd, так и с NH₂-bsd. Установлено, что эмиссия полимерных комплексов кадмия с 4-NH₂-btd имеет внутрiligандный характер. Для них наблюдается батохромный сдвиг максимума эмиссии по сравнению с 4-NH₂-btd (табл. 2). При этом комплексообразование приводит к уменьшению квантового выхода до ~1 %.

Таблица 2

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) 1-5, 4-NH₂-bqd, [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм	λ_{ex} , нм	Соединение	λ_{em} , нм	λ_{ex} , нм
4-NH ₂ -btd	550	410	4-NH ₂ -bsd	630	400
1a	645	500	3a	727	450
2	650	500	4	–	–
1b	670	530	3b	–	–
[Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂]	440, 560	380	5	–	–

Полоса эмиссии 4-NH₂-bsd смещается в красную область в твердом виде и в растворе по сравнению с NH₂-btd (табл. 3). Обнаружено, что замена халькогена в гетероцикле существенно влияет на интенсивность люминесценции как в растворе, так и в твердом виде (табл. 3). Из-за очень низкой интенсивности абсолютный квантовый выход для 4-NH₂-bsd в твердом виде не удалось измерить. Из синтезированных комплексов с 4-NH₂-bsd низкоинтенсив-

ную люминесценцию проявляет только **3a**. В данном случае максимум эмиссии смещен в еще более красную область относительно свободного лиганда (табл. 2). Причина тушения люминесценции 4-NH₂-bsd и комплексов с ним в твердом теле может заключаться в наличии более прочных межмолекулярных халькоген-азотных контактах, которые могут способствовать безызлучательным переходам из возбужденного состояния.

Т а б л и ц а 3

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) и квантовые выходы (η) 4-NH₂-bqd в CH₂Cl₂ и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в растворе	λ_{ex} , нм	η , %	λ_{em} , нм в тв. виде	λ_{ex} , нм	η , %
4-NH ₂ -btd	575	380	10	550	410	6,5
4-NH ₂ -bsd	640	430	~1	630	400	—

Кетоимины на основе 4-NH₂-btd и комплексы с ними

Синтез кетоиминов на основе 4-NH₂-btd

Ранее в нашей лаборатории конденсацией 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и ацетилаcetона был получен кетоимин Hacnacbtbd. Выходы по используемой методике составляли 35% – 40%. В данной работе удалось оптимизировать методику: кипячение реагентов с насадкой Дина-Старка в толуоле в присутствии пара-толуолсульфоновой кислоты позволяет увеличить выход кетоимина до 90% (рис. 4). Данный подход был применен для получения нового кетоимина H^{Ph}acnacbtbd (**6**) на основе дибензоилметана. Соединение **6** было охарактеризовано PCA и другими физико-химическими методами.

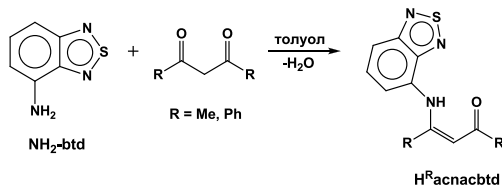


Рис. 4. Синтез кетоиминов на основе 4-NH₂-btd

Синтез комплексов d- и f-элементов с H^Racnacbtbd

В растворе кетоимины под действием сильных оснований (^tBuOK или KN(SiMe₃)₂) депротонируются с образованием анионной формы. Поэтому для получения комплексов были использованы два подхода: 1) реакция кетоимина с MCl₂ в присутствии основания (^tBuOK или KN(SiMe₃)₂); 2) взаимодействие H^Racnacbtbd (R = CH₃, Ph) с M(N(SiMe₃)₂)_x (рис. 5).

С помощью первого подхода были получены комплексы [Pd(acnacbtbd)₂] (**7**) и [Ni(acnacbtbd)₂] (**8**), [Zn(^{Ph}acnacbtbd)₂] (**9**) и [Ni(^{Ph}acnacbtbd)₂] (**10**) (рис. 5).

Для получения комплекса [Co(^{Ph}acnacbtbd)₂] (**11**) и соединений состава [Gd(acnacbtbd)₃]·C₇H₈ (**12·tol**), [Er(^{Ph}acnacbtbd)₃]·2C₇H₈ (**13·2tol**), [Ln(^{Ph}acnacbtbd)₃] (Ln = Dy (**14**), Gd (**15**), Nd (**16**)) был использован второй подход (рис. 5).

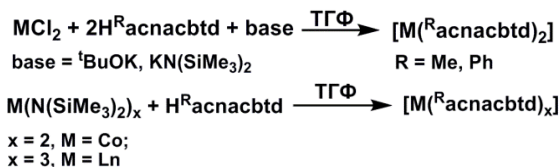


Рис. 5. Основные подходы получения комплексов *d*- и *f*-элементов с кетоимидами

Строение комплексов *d*- и *f*-элементов с кетоимидами

Строение всех полученных соединений было определено с помощью РСА. В комплексе **7** палладий имеет плоскочватратное окружение (рис. 6а). Лиганд координируется бидентатно атомами N и O кетоиминатного фрагмента. Комплекс **8** имеет октаэдрическое строение (рис. 6б).

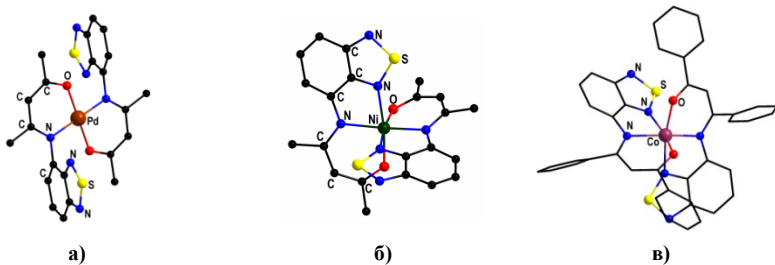


Рис. 6. Строение комплексов **7**, **8** и **11**

В данном случае лиганд координируется тридентатно: помимо кетоиминатного фрагмента в координации принимает участие атом азота гетероцикла. Стоит отметить, что известные комплексы $[\text{M}(\text{acnacbtd})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Co}$) имеют тетраэдрическое строение, и $(\text{acnacbtd})^-$ в них координируется бидентатно. Другая картина наблюдается для комплексов Zn, Co и Ni с $(\text{Phacnacbtd})^-$. Во всех случаях лиганд координируется тридентатно, и молекулы комплексов **9**, **10**, **11** имеют одинаковое октаэдрическое строение (рис. 6в, показано на примере **11**). Таким образом, в комплексах *d*-элементов на тип координации лиганда и КЧ центрального атома оказывает влияние заместитель в кетоиминатном фрагменте.

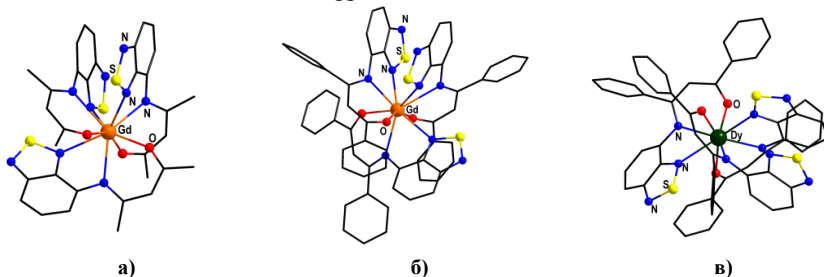


Рис. 7. Строение комплексов **12**, **15** и **14**

В то же время в комплексах Ln(III) на координацию лиганда существенное влияние оказывает размер центрального атома. В полученных соединениях ионов лантаноидов(III) начала ряда наблюдается тридентатная координация обоих кетоиминатов (КЧ = 9), в случае ($\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$)⁻ обнаружен смешанный тип координации (би- и тридентатная) для лантаноидов второй половины ряда (КЧ = 8) (рис. 7).

Фотофизические свойства кетоиминов и комплексов с ними

Для $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ (**6**) были записаны спектры люминесценции в растворе и в твердом виде. Обнаружено, что полоса эмиссии в обоих случаях по сравнению с Hacnacbtbd смещается в красную область на 12 нм для раствора и на 40 нм для твердого образца (табл. 4). Также при замене метильных групп на фенильные уменьшается квантовый выход. Из-за низкой интенсивности измерить η **6** в растворе не удалось. В твердом виде абсолютный квантовый выход **6** уменьшается почти в 6 раз по сравнению с Hacnacbtbd .

Т а б л и ц а 4

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}) и квантовые выходы (η) Hacnacbtbd и $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ в CH_2Cl_2 и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в растворе	η , %	λ_{em} , нм в тв. виде	η , %
Hacnacbtbd	538	80	593	8,3
$\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ (6)	550	—	635	1,5

Для комплекса **9** были записаны спектры люминесценции твердых образцов. Было обнаружено, что комплексообразование не приводит к смещению полосы эмиссии и усилению люминесценции лиганда (табл. 5). Таким образом, эмиссия комплекса **9** носит внутрелигандный характер.

Т а б л и ц а 5

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}) и квантовые выходы (η) Hacnacbtbd , $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ (**6**), $[\text{Zn}(\text{acnacbtbd})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd})_2]$ (**9**) в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм	η , %	Соединение	λ_{em} , нм	η , %
Hacnacbtbd	593	8,3	$[\text{Zn}(\text{acnacbtbd})_2]$	550	10,8
$\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ (6)	635	1,5	$[\text{Zn}(\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd})_2]$ (9)	640	3

Были записаны спектры люминесценции для комплексов лантаноидов **13** и **16** в ТГФ при температуре жидкого азота и комнатной температуре (рис. 8). Обнаружено, что люминесценция в обоих случаях помимо внутрелигандных переходов обусловлена $f-f$ -переходами. При возбуждении комплекса **13** ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм) в ИК-области наблюдается низкоинтенсивная полоса эмиссии на 1520 нм (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). В случае комплекса **16** имеются полосы в области 900 нм, 1060 нм и 1360 нм, которые соответствуют переходам ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ и ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$. При понижении температуры интенсивность эмиссии увеличивается. Таким образом, $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtbd}$ может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне.

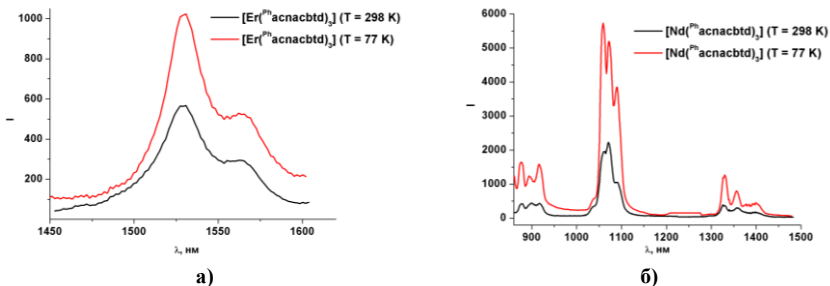


Рис. 8. Спектры фотолуминесценции комплексов $[\text{Er}^{\text{Ph}}\text{acnacbtdd}]_3$ (13) и $[\text{Nd}^{\text{Ph}}\text{acnacbtdd}]_3$ (16) в ТГФ

Окислительно-восстановительные свойства кетоиминов и комплексов

Помимо фотофизических свойств халькоген-азотные гетероциклы также интересны с точки зрения получения анион-радикальных солей на их основе. Актуальной задачей является синтез гетероспиновых соединений переходных металлов, содержащих одновременно парамагнитный металлоцентр и парамагнитный лиганд. Для того чтобы оценить возможность получения соединений такого типа на основе $\text{H}^{\text{R}}\text{acnacbtdd}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), были изучены окислительно-восстановительные свойства самих $\text{H}^{\text{R}}\text{acnacbtdd}$ и комплексов с ними методом циклической вольтамперометрии (рис. 9).

Hacnacbtdd восстанавливается в одну стадию при $E_{1/2} = -1,28 \text{ В}$, комплекс кобальта $[\text{Co}(\text{acnacbtdd})_2]$ – в две стадии при $-1,11 \text{ В}$ и $-1,55 \text{ В}$ (рис. 9а). Процессы одноэлектронного восстановления протекают обратимо.

В случае **6** картина выглядит сложнее: кривая ЦВА имеет четыре последовательные обратимые одноэлектронные волны восстановления в интервале от $-1,4$ до $-2,0 \text{ В}$. Для комплексов **9**, **10**, **11** наблюдается похожая картина, но происходит смещение потенциалов в положительную область (рис. 9б).

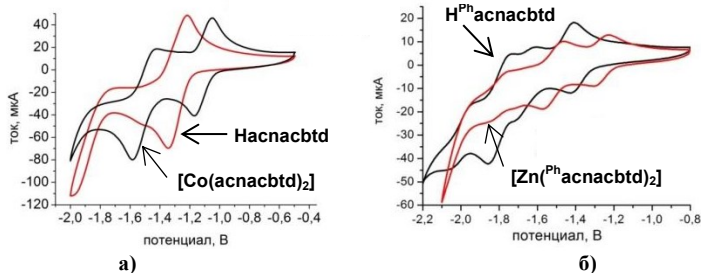


Рис. 9. Цикловольтамперограммы Hacnacbtdd , $[\text{Co}(\text{acnacbtdd})_2]$ (а) и $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtdd}$ (б) и $[\text{Zn}^{\text{Ph}}\text{acnacbtdd}]_2$ (9) (б). Хлорсеребряный электрод сравнения; стеклогуглеродный рабочий электрод; фоновый электролит: $0,15 \text{ М Вu}_4\text{NClO}_4$ в CH_3CN ; скорость развертки потенциала $0,75 \text{ В/с}$

Полученные данные свидетельствуют о возможности получения анион-радикальных форм. Из значений потенциалов следует, что для этого необходимы сильные восстановители: щелочные металлы, соединения $\text{Ln}(\text{II})$.

Была проведена реакция восстановления комплекса **11** металлическим калием. Закристаллизовать и структурно охарактеризовать продукт не удалось, однако присутствие анион-радикала в твердом остатке было зарегистрировано с помощью ЭПР. В спектре наблюдается сигнал, обусловленный парамагнитным центром с $S = 1/2$ и анизотропным сверхтонким взаимодействием с двумя эквивалентными атомами азота (рис. 10). На основании этого можно предположить, что произошло не только восстановление лиганда до калиевой соли анион-радикала, но и восстановление Co^{2+} до металлического состояния. Т.е. полученная твердая фаза содержит только калиевую соль анион-радикальной формы лиганда.

Для проверки было проведено восстановление калием $\text{H}^{\text{Ph}}\text{ascnabtd}$ (**6**). Полученный продукт также был охарактеризован с помощью ЭПР. Спектр твердого вещества имеет плохо разрешенную структуру. Его моделирование с использованием параметров спин-гамильтониана, полученными из предыдущего эксперимента, показало, что все особенности спектра согласуются с этими параметрами, но отличаются шириной индивидуальных линий. В спектре ЭПР раствора восстановленного **6** в ТГФ помимо расщепления на двух атомах азота наблюдается дополнительная сверхтонкая структура от двух атомов водорода (рис. 11). Таким образом, в обоих случаях был получен лиганд в восстановленной форме, т.е. даже кратковременное перемешивание раствора **11** с калиевым зеркалом приводит к восстановлению Co^{2+} до Co^0 .

Другим восстановителем был выбран $[\text{SmCp}_2^*(\text{THF})_2]$ ($\text{Cp}^* = \eta^5\text{-C}_5(\text{CH}_3)_5$). В реакции $[\text{SmCp}_2^*(\text{THF})_2]$ с $\text{H}^{\text{Ph}}\text{ascnabtd}$ (**6**) происходит восстановление H^+ до H_2 , что приводит к образованию $(^{\text{Ph}}\text{ascnabtd})^-$. В результате реакции был получен комплекс $[\text{SmCp}_2^*(^{\text{Ph}}\text{ascnabtd})]$ (**17**). Строение полученного соединения было установлено с помощью РСА (рис. 12).

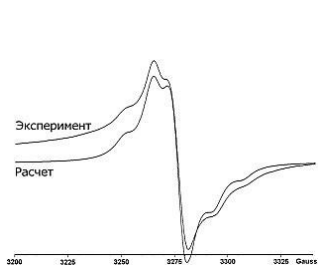


Рис. 10. Спектр ЭПР твердого образца восстановленного **11** в X диапазоне частот при 300K с параметрами $g_{\parallel} = 2,0025$, $g_{\perp} = 2,0052$; СТС от двух атомов азота с $A_{\parallel}(\text{N}) = 13,8$ Гс, $A_{\perp}(\text{N}) = 0,75$ Гс



Рис. 11. Спектр ЭПР раствора восстановленного **6** в ТГФ при 300K с параметрами $g=2,0033$, $A(\text{N}) = 5,1$ Гс от двух атомов азота и $A(\text{H}) = 2$ Гс от двух атомов водорода (а)

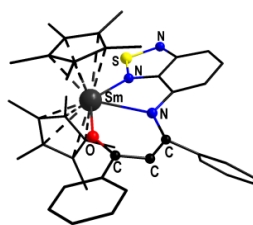


Рис. 12. Строение комплекса **17**

Синтез и строение комплексов *d*-элементов с (btidas)²⁻ и (tdas)²⁻

Гомолигандные комплексы состава (NBu₄)₂[M(btidas)₂] (M = Zn (**18**), Cd (**19**)), (NBu₄)₂[Co(btidas)₂] (**20a**) и (NBu₄)₄[{Co(btidas)₂}]₄] (**20б**) были получены взаимодействием безводных хлоридов металлов с двумя эквивалентами H₂btidas в присутствии основания – ^tBuOK с последующим добавлением водного раствора NBu₄Br (рис. 13). Реакции проводились в дегазированном метаноле в атмосфере аргона, а выделение продуктов выполнялось на воздухе, что в случае Co привело к окислению Co(II) до Co(III).

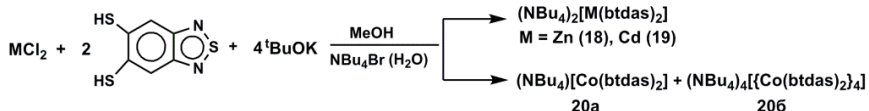


Рис. 13. Схема получения комплексов с btidas²⁻

Изоструктурные комплексы **18** и **19** были перекристаллизованы из CH₃CN. Они имеют тетраэдрическое окружение центрального атома (рис. 14а). Это первые примеры соединений с btidas²⁻, имеющих такое строение. В литературе с таким лигандом известны только плоскоквадратные комплексы Cu, Au, Ni и Pt.

В случае кобальта соединения **20a** и **20б** были выделены последовательной экстракцией первичного осадка тетрабутиламмонийной соли Et₂O и ТГФ. Кристаллическая фаза **20a** получена упариванием на воздухе раствора в Et₂O. Она состоит из моноядерных анионных фрагментов [Co(btidas)₂]⁻ и катионов (NBu₄)⁺. [Co(btidas)₂]⁻ имеет плоскоквадратное строение (рис. 14б).

Кристаллическая фаза **20б** была получена медленной диффузией гексана в раствор в ТГФ. Она состоит из тетраядерных анионов [{Co(btidas)₂}]₄⁴⁻ и катионов (NBu₄)⁺. Анионы [{Co(btidas)₂}]₄⁴⁻ образованы из фрагментов {Co(btidas)₂}, которые соединены за счет мостиковой координации одного из атомов серы каждого лиганда (btidas)²⁻ (рис. 14в).

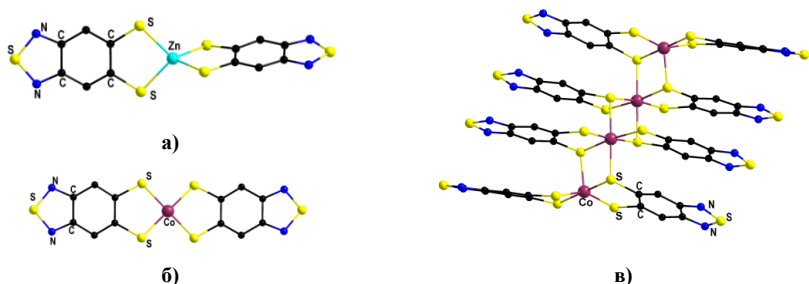


Рис. 14. Строение комплексных анионов [18]²⁻ (а), [20a]⁻ (б) и [20б]⁴⁻ (в)

Была предпринята попытка получить комплекс Co²⁺. В качестве исходного соединения был выбран (NEt₄)₂[CoCl₄]. Синтез и все манипуляции проводились в атмосфере аргона. Тем не менее, перекристаллизация полученно-

го продукта путем медленной диффузии Et_2O в раствор комплекса в ДМФА привела к образованию $(\text{NEt}_4)_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{btdas})_3] \cdot \text{DMFA}$ (**21**). Строение комплекса **21** было определено с помощью РСА, центральный атом находится в октаэдрическом окружении шести атомов серы трех лигандов $(\text{btdas})^{2-}$ (рис. 15а).

Синтез и строение гетеролигандных комплексов Pt^{2+} и Ni^{2+} с $(\text{btdas})^{2-}$

Взаимодействием $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ с H_2btdas и ${}^t\text{BuOK}$ в соотношении 1:1:2 были получены первые примеры гетеролигандных комплексов, содержащие дитиолатный и фосфиновый лиганды $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{btdas})]$ (**22**) и $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{btdas})]$ (**23**). В полученных соединениях центральный атом находится в плоскоквадратном окружении (рис. 15б, в).

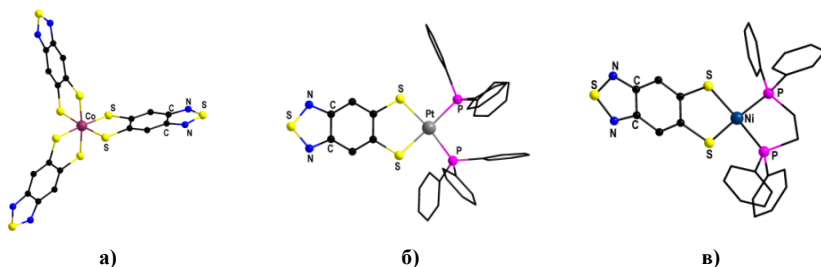


Рис. 15. Строение комплексного аниона $[\mathbf{21}]^{3-}$ (а), комплексов **22** (б) и **23** (в)

Взаимодействие комплексов $(\text{NMe}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ и $(\text{NEt}_4)_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$ с солями анионов $(\text{tdas})^{2-}$ и $(\text{btdas})^{2-}$

Комплексы молибдена и вольфрама $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{L}^*_2]^{2-}$ и $[\text{W}_2\text{S}_4\text{L}^*_2]^{2-}$, где L^* - фотоактивный лиганд, интересны тем, что от них можно ожидать каталитическую активность в восстановлении протонов до диводорода.

В данной работе разработан синтетический подход к комплексам молибдена и вольфрама, содержащим биядерные фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}$ и $\{\text{W}_2\text{S}_4\}$ и дитиолатные лиганды $(\text{tdas})^{2-}$ и $(\text{btdas})^{2-}$ (рис. 1).

Для синтеза комплексов такого типа удобными в синтетическом плане являются соединения, в которых фрагменты $\{\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\}^{2+}$ и $\{\text{W}_2\text{S}_4\}^{2+}$ окружены достаточно лабильными лигандами. Для вольфрама подходящим исходным комплексом был выбран ранее известный $[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]^{2-}$.

Аналогичный комплекс $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (**24**) ранее не был известен. Поэтому была разработана методика его получения, заключающаяся в пропускании сухого HCl через суспензию $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$ в CH_2Cl_2 (рис. 16). В полученном комплексе Cl^- достаточно лабилен, о чем свидетельствует его способность замещаться на O-донорный нейтральный лиганд ДМФА.

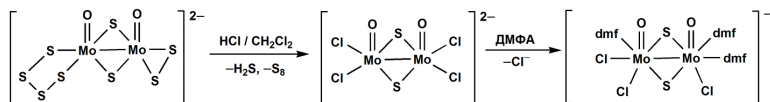


Рис. 16. Получение биядерных комплексов Mo(V) с лабильными лигандами

Для синтеза комплекса Mo в качестве источника дитиолатного фрагмента был выбран $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{tdas})_2]$. Нагревание **24** и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{tdas})_2]$ в ацетонитриле привело к образованию аморфного оранжевого осадка, который был перекристаллизован из ДМФА/ Et_2O . Строение полученного комплекса $(\text{NBu}_4)_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{tdas})_2] \cdot \text{DMF}$ (**27**) было установлено с помощью РСА (рис. 17а). Биядерный комплекс $(\text{NEt}_4)_2[\text{W}_2\text{S}_4(\text{btdas})_2]$ (**28**) был выделен в реакции $(\text{NEt}_4)_2[\text{W}_2\text{S}_4\text{Cl}_4]$ с $\text{K}_2(\text{btdas})$, полученным *in situ* из H_2btdas и ${}^t\text{BuOK}$. Синтез проводился в ТГФ в атмосфере аргона. Кристаллическая фаза была получена из CH_3CN (рис. 17б).

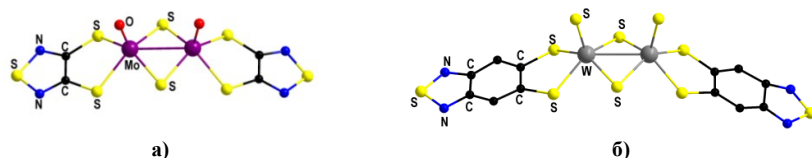


Рис. 17. Строение кластерного аниона $[\mathbf{27}]^{2-}$ (а) и $[\mathbf{28}]^{2-}$ (б)

Фотофизические свойства комплексов с лигандом $(\text{btdas})^{2-}$

Электронные спектры поглощения комплексов с $(\text{btdas})^{2-}$

ЭСП для комплексов $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{btdas})_2]$ (**18**) и $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cd}(\text{btdas})_2]$ (**19**) идентичны (рис. 18а, табл. 6). Длинноволновая полоса ($\lambda = 455$ нм), согласно расчетам, соответствует внутримолекулярным переходам и частичному переносу заряда с металла на лиганд.

Длинноволновая полоса в спектре комплекса **22** ($\lambda = 427$ нм) относится к переносу заряда с НОМО орбитали, локализованной на лиганде и металле, на LUMO орбиталь, локализованной на дитиолатном лиганде (рис. 18б, табл. 6).

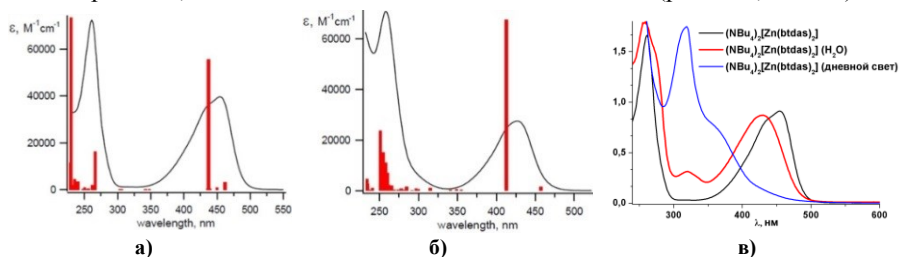


Рис. 18. Электронные спектры поглощения комплексов **18** (а) и **22** (б) в CH_2Cl_2 . Вертикальными линиями показаны рассчитанные с помощью DFT значения длин волн соответствующих электронных переходов. Электронные спектры поглощения комплекса **18** в CH_2Cl_2 (в)

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) H_2btdas , **18**, **19** и **22** в CH_2Cl_2 и в твердой фазе

Соединение	λ_{abs} нм	λ_{abs} нм в тв. виде
H_2btdas	354	370
$(NBu_4)_2[Zn(btdas)_2]$ (18)	455	457
$(NBu_4)_2[Cd(btdas)_2]$ (19)	436	435
$[Pt(PPh_3)_2(btdas)]$ (22)	427	439

Фотоиндуцированное окисление $(btdas)^{2-}$ в координационной сфере металла

При записи ЭСП было обнаружено, что под действием кислорода и дневного света растворы дитиола и комплексов с ним, имеющие желтую окраску, постепенно обесцвечиваются. На рис. 18в показано, что в комплексе **18** с течением времени происходит смещение длинноволновой полосы ($\lambda = 455$ нм) при действии света и кислорода воздуха на 135 нм в УФ-область. В литературе известны примеры окисления под действием света дитиолатных комплексов с образованием продуктов, содержащих группы $-SO_2^-$, $-SO^-$ и т.д. Можно предположить, что в спектрах комплексов **18** и **19** полоса с $\lambda = 320$ нм также соответствует окисленной форме. Для подтверждения этого были предприняты попытки препаративного окисления комплекса $(NBu_4)_2[Cd(btdas)_2]$ электрохимическим путем ($E = 1,5$ В) и взаимодействием с O_2 в присутствии дневного света, однако выделить окисленную форму в виде кристаллической фазы не удалось. Тем не менее, методом электро-спрей масс-спектрометрии был зарегистрирован ион $[C_{14}H_8CdN_5OS_6]^-$, что соответствует окисленной форме $[HCd(btdas)(O-btdas)(CH_3CN)]^-$.

Спектры фотолуминесценции комплексов с $(btdas)^{2-}$

Для полученных комплексов **18**, **19**, **22** были записаны спектры люминесценции в твердом виде и в CH_2Cl_2 (рис. 19). Установлено, что комплексообразование приводит к смещению полосы эмиссии в красную область по сравнению со спектром H_2btdas , но комплексы **18** и **19**, как в твердом виде, так и в CH_2Cl_2 , проявляют очень слабую люминесценцию.

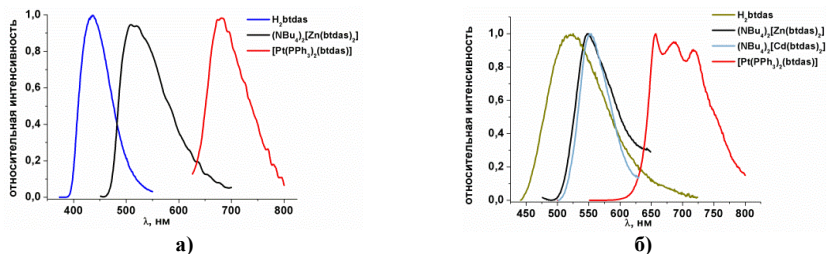


Рис. 19. Нормированные спектры фотолуминесценции H_2btdas , **18**, **19** и **22** в CH_2Cl_2 (а) и в твердой фазе (б)

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) и квантовые выходы (η) H_2btdas , **18**, **19** и **22** в CH_2Cl_2 и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в тв. виде	λ_{ex} , нм	η , %	λ_{em} , нм в растворе	λ_{ex} , нм	η , %
H_2btdas	520	420	—	436	370	—
18	550	380	—	510	450	—
19	550	380	—	—	—	—
22	655, 688, 718	470	13	680	430	—

В случае твердого образца комплекса **22** наблюдается интенсивная флуоресценция ($t = 0,1 \cdot 10^{-3}$ с) с разрешенной колебательной структурой. Квантовый выход достигает 13% (рис. 19, табл. 7).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в реакции $CdCl_2$ с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd) образуются три полимерных комплекса – $[Cd(4-NH_2-btd)Cl_2]_{\infty}$ (**1a**, **16**), $[Cd(4-NH_2-btd)_2Cl_2]_{\infty}$ (**2**), для которых были подобраны оптимальные условия выделения индивидуальных твердых фаз. Обнаружено, что в реакции $CdCl_2$ с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом (4-NH₂-bsd) образуются два продукта, изоструктурные комплексам **1a** и **2**. Установлено, что, в отличие от кадмия, реакция $ZnCl_2$ с 4-NH₂-bsd приводит к комплексу $[Zn(4-NH_2-bsd)_2Cl_2]$, имеющему молекулярное строение.

2. Показано, что реакции дибензоилметана и ацетилацетона с 4-NH₂-btd в толуоле при кипячении являются эффективным методом синтеза β -кетоиминов – $H^{Ph}ascacbtd$ и $Hascacbtd$. Выходы составляют 80-90%.

3. Синтезированы и структурно охарактеризованы новые моноядерные β -кетоиминатные комплексы *d*- и *f*-элементов. Установлено, что:

а) в полученных комплексах *d*-элементов лиганд $(ascacbtd)^-$ координируется бидентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и тридентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и атомом N гетероцикла, а $(^{Ph}ascacbtd)^-$ только тридентатно;

б) в полученных комплексах *f*-элементов наблюдается тридентатная координация обоих кетоиминатов для ионов лантаноидов(III) начала ряда (КЧ = 9), в случае $(^{Ph}ascacbtd)^-$ обнаружен также смешанный тип координации (би- и тридентатная) для лантаноидов второй половины ряда (КЧ = 8).

4. Разработаны методы синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов переходных металлов с дитиолатными лигандами на основе тиadiaзолов: $(Bu_4N)_2[M(btdas)_2]$ ($M = Zn, Cd$), $(Bu_4N)[Co(btdas)_2]$, $[M(PP)(btdas)]$ ($M = Pt, PP = dppe$; $M = Pt, PP = (PPh_3)_2$) и $(R_4N)_2[M_2S_2Q_2Cl_4]$ ($M = Mo, Q = O$; $M = W, Q = S$). Установлено, что во всех случаях дитиолатные лиганды коор-

динируются бидентатно атомами серы. Обнаружено, что дитиолатные лиганды легко окисляются в комплексах кислородом воздуха на свету.

5. Изучены электронные спектры поглощения и люминесценции в растворе и твердом виде функционализированных халькогенадиазолов (4-NH₂-bqd, H₂btdas, H^{Ph}acnacbtd) и комплексов с ними. Установлено, что:

а) замена атома серы на селен в комплексах и свободных 4-NH₂-bqd приводит к смещению максимума эмиссии в красную область и тушению люминесценции;

б) для комплексов Cd(II) и Zn(II): координация 4-NH₂-bqd к металлу атомом азота гетероцикла приводит к батохромному сдвигу полосы эмиссии лиганда, а координация аминогруппой – к гипсохромному сдвигу;

в) положение полосы эмиссии в спектрах кетоиминов (H^Racnacbtd) и комплексов Zn с ними зависит от природы заместителей в кетоиминатном фрагменте: замена метильных групп на фенильные приводит к уменьшению квантового выхода и батохромному сдвигу максимума эмиссии;

г) H^{Ph}acnacbtd может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне;

д) для комплексов (NBu₄)₂[M(btdas)₂] (M = Zn, Cd) в твердом виде наблюдается слабоинтенсивная флуоресценция, имеющая интралигандную природу, а для комплекса [Pt(PPh₃)₂(btdas)] – интенсивная фосфоресценция (квантовый выход 13%), обусловленная переносом заряда с металла на лиганд.

6. Методом ЦВА изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов переходных металлов с ^Racnacbtd⁻. Показано, что полученные соединения могут обратимо восстанавливаться. Образование анион-радикальной формы при химическом восстановлении [Co(^{Ph}acnacbtd)₂] или H^{Ph}acnacbtd подтверждено методом ЭПР.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Огиенко Д.С., Смоленцев А.И., Баширов Д.А., Афонин М.Ю., Петров П.А., Конченко С.Н. «Синтез и строение комплексов {Mo₂S₂O₂}²⁺ с лабильными лигандами – Cl⁻ и DMF» // Коорд. химия. 2015. – Т. 41, № 11. – С. 687-692.
2. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Ogienko D.S., Kuratieva N.V., Sherin P.S., Rakhmanova M.I., Chulanova E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N. and Zibarev A.V. «Novel luminescent β-ketoimine derivative of 2,1,3-benzothiadiazole: synthesis, complexation with Zn(II) and photophysical properties in comparison with related compounds» // RSC Advances. 2016. – V. 6. – P. 43901-43910.
3. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Komarov V.Yu., Rakhmanova M.I., Konchenko S.N. «New red-luminescent cadmium coordination

polymers with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole» // J. Coord. Chem. – 2016. – V. 69, N. 21. – P. 3284-3293.

4. Ogienko D.S., Makasheva K.A., Afonin M.Yu., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. Some new results in the chemistry of $\{Mo_2S_2O_2\}$ complexes // IVth International Workshop On Transition Metal Clusters, September 8-11, 2014, Novosibirsk. – P. 124.

5. Огиенко Д.С., Сухих Т.С. Комплексы переходных металлов с гетероароматическими халькоген-азотными лигандами // Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», 5-9 октября 2015, Новосибирск. – С. 74.

6. Огиенко Д.С., Сухих Т.С. Комплексы переходных металлов с функционализированными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами // Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная памяти чл.-к. АН СССР, профессора Г. Б. Бокия, 24-25 декабря 2015, Новосибирск. – С. 27.

7. Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Новожилов И.Н., Рахманова М.И., Конченко С.Н. Синтез, строение и свойства комплексов *d*- и *f*-элементов с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов // VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (под эгидой РНФ; проект 14-43-00017), 27 июня – 1 июля 2016, Санкт-Петербург (пос. Репино). – С. 793.

8. Баширов Д.А., Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Верпекин В.В., Новожилов И.Н., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. Комплексы переходных металлов с 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дителиолатом // VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (под эгидой РНФ; проект 14-43-00017), 27 июня – 1 июля 2016, Санкт-Петербург (пос. Репино). – С. 710.

9. Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Новожилов И.Н., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Конченко С.Н. Комплексы *d*- и *f*-элементов с кетоиминатными лигандами на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола. // Тез. докл. Всероссийская конференция «III Российский день редких земель», 20-21 февраля 2017, Новосибирск. – С. 38.

10. Sukhikh T., Ogienko D., Bashirov D., Komarov V., Benassi E., Konchenko S. Complexes with 4-amino-2,1,3-chalcogenadiazoles and their photophysical properties // Book of abstracts. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod. – P. O88.

11. Ogienko D., Sukhikh T., Bashirov D., Novozhilov I., Smolentsev A., Ryadun A., Ilichev V., Nadolnny V., Konchenko S. Ketoimine derivatives of benzothiadiazole and their complexes with *d*- and *f*-elements: synthesis, structure and properties // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod. – P. Y24.

Благодарности. Автор выражает благодарность научному руководителю д.х.н. Конченко С.Н. за постановку задач и обсуждение полученных результатов, коллективу лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений за помощь, поддержку и обсуждение работы. Центру коллективного пользования ИНХ СО РАН за проведение экспериментов по физико-химической характеристике образцов полученных органических и координационных соединений. К.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кошечевой О.С. за проведение СНН-анализа, к.х.н. Смоленцеву А.И., к.х.н. Куратьевой Н.В., к.х.н. Сухих Т.С. за проведение рентгеноструктурного анализа, Алферовой Н.И. за данные ИК-спектроскопии, д.ф.-м.н. Надолинному В.А. за проведение исследований методом ЭПР, Новожилову И.Н. за проведение цикловольтамперометрических измерений, к.ф.-м.н. Шевеню Д.Г. за данные масс-спектрометрии, к.х.н. Притчиной Е.А. (ИХКГ СО РАН) за проведение квантовохимических расчетов и помощь в записи электронных спектров поглощения, к.ф.-м.н. Рахмановой М.И., к.ф.-м.н. Рядуну А.А. и к.х.н. Ильичёву В.А. (ИФМ РАН, Нижний Новгород) за запись спектров люминесценции.

ОГИЕНКО Дарья Сергеевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ
2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И 2,1,3-БЕНЗОСЕЛЕНАДИАЗОЛА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 12.04.2018.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 104

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090