

УДК 541

ХРОМОФОРЫ ДИИМИН–Ni^{II}–КАТЕХОЛАТ НА ОСНОВЕ ЛИГАНДНЫХ СИСТЕМ ФЕНАНТРОЛИНОВОГО РЯДА: МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ, ПЕРЕНОС ЗАРЯДА ЛИГАНД–ЛИГАНД, ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

© 2024 г. К. И. Пашанова^{a,*}, И. А. Якушев^b, Н. М. Лазарев^a, А. А. Золотухин^a,
Т. А. Ковылина^a, А. В. Климашевская^a, М. В. Арсеньев^a, О. В. Сулимова^b,
П. В. Дороватовский^c, А. В. Пискунов^a

^aИнститут металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, ул. Тропинина, 49,
Нижний Новгород, 603950 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^cНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, пл. Академика Курчатова, 1,
Москва, 123182 Россия

*e-mail: pashanova@iomc.ras.ru

Поступила в редакцию 08.05.2024 г.

После доработки 06.06.2024 г.

Принята к публикации 22.06.2024 г.

Получена серия хромофорных комплексов Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (**1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**), где 3,6-Cat – 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолатный дианион, на основе 1,10-фенантролина (Phen), дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалина (DPQ) и дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназина (DPPZ). Хромофоры **1–3** имеют незначительно искаженное планарное строение координационного полиэдра и претерпевают фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос заряда лиганд–лиганд (ВЗМО_{донор} → НСМО_{акцептор}), демонстрируя высокоинтенсивное поглощение света видимого и ближнего ИК-диапазонов. Комплексы **1–3** характеризуются высокой термостабильностью и полнотой перехода в паровую фазу в условиях пониженного давления. Соединение **1** обладает высокой летучестью, что делает его подходящим кандидатом для дальнейшего тестирования при изготовлении оптоэлектрических устройств по технологии “испарение–осаждение”.

Ключевые слова: никель(II), катехолат, фенатролин, перенос заряда, РСА, термохимические свойства

DOI: 10.31857/S0044457X24110053, EDN: JMBCVV

ВВЕДЕНИЕ

Химия “функциональных красителей” [1] активно развивается благодаря широкому спектру решаемых с их помощью прикладных задач. К числу таких приложений можно отнести оптоволоконные технологии [2–4], получение люминесцентных [1, 5–7] и жидкокристаллических материалов [8, 9], конструирование преобразователей солнечной энергии [10–14], а также создание электрохромных стекол с поглощением света, модулируемым приложенным напряжением [15–18].

Одними из активно исследуемых в последние годы веществ, интенсивно поглощающих свет,

являются соединения с выраженным разделением заряда на молекулярном уровне по типу диполя (“донор–акцептор”) [19–22]. К числу перспективных классов указанных хромофоров следует отнести гетеролептические комплексы переходных металлов вида Д–М–А, где Д – лиганд-донор, М – металл, А – лиганд-акцептор. Как правило, это *бис*-лигандные производные металлов 10-й группы (Ni [22–28], Pd [28–33], Pt [33–35]), для которых характерно плоскоквадратное координационное окружение. Реже в качестве Д–М–А-хромофоров выступают координационно ненасыщенные соединения Cu [25, 36–40] и Co [23], стерическая загружен-

ность лигандных систем которых стабилизирует четырехкоординированное состояние металлоцентра без существенного тетраэдрического искажения [23, 25, 39, 40]. Яркими примерами соединений Д–М–А являются металлокомплексы на основе платформ α -дииминового и *o*-бензохинонового типов, так называемые хромофоры “диимин– M^{II} –катехолат” [22–28, 31–33]. В подобных соединениях поглощение электромагнитного излучения является движущей силой переноса заряда между взаимно планарными молекулярными орбиталями – ВЗМО электрононасыщенного и НСМО электронодефицитного органических фрагментов [22, 24–26]. Преимуществами Д–М–А-хромофоров являются относительная легкость “сборки” молекулы и эффективное разделение зарядов за счет наличия *d*-элемента в качестве линкера. Как правило, перенос заряда “лиганд–лиганд” в Д–М–А-хромофорах характеризуется относительно низкой энергией, весьма чувствительной к изменению электронных свойств лигандных систем. Как следствие, вышеупомянутые металлокомплексы обладают эффективным поглощением (коэффициент экстинкции $\epsilon = 10^3\text{--}10^4 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$) электромагнитного излучения в видимой и ближней ИК-областях электронных спектров поглощения (ЭСП) [22, 24–26]. Учитывая, что излучение ближнего ИК-диапазона составляет ~45% солнечной энергии [41], такие хромофоры важны при создании преобразователей солнечной энергии. Перспективным также представляется внедрение электрохромных БИК-хромофоров в оптоволоконные технологии, работающие в диапазоне телекоммуникационных длин волн [42, 43]. Современные оптоэлектронные устройства основаны на принципе многослойности, при этом экономически выгодны материал-экономные технологии, предполагающие использование нано- и микрослоев. Одной из ключевых технологий послойного формирования устройства является комбинация многократно повторяющихся процессов испарения вещества и осаждения его на подложку. Успешное применение технологии “испарение–осаждение” невозможно без изучения термического поведения рабочего вещества, а именно: термостабильности, фазовых превращений, летучести и состава паровой фазы.

К настоящему времени накоплена обширная библиотека хромофоров типа Д–М–А. В то же время термохимические исследования и апробация фотовольтаической активности комплексов с переносом заряда представлены единичными работами [44]. В рамках настоящей работы осуществлена настройка энергии переноса заряда “лиганд–лиганд” в ряду хромофоров “диимин– M^{II} –катехолат” путем модификации электронных свойств акцепторного лиганда фенантролинового типа. Так, получены соединения $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(Phen)$ (**1**), $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(DPQ)$ (**2**) и $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(DPPZ)$ (**3**), где 3,6-Cat – 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолат, Phen – 1,10-фенантролин, DPQ – дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалин, DPPZ – дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин. Изучены оптические свойства полученных хромофоров **1–3**, а также их термическое поведение в зависимости от кристаллического строения и природы межмолекулярных взаимодействий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплексов **1–3** и последующие манипуляции проводили в атмосфере аргона. Образцы металлокомплексов **1–3**, предназначенные для элементного анализа, записи ЭСП в растворах и термохимических исследований очищали перекристаллизацией, после чего осушали от следов растворителя при температуре 120–130°C при пониженном давлении форвакуумного насоса. Для записи ЭСП суспензий хромофоров **1–3** (в вазелиновом масле) использовали образцы продуктов **1** · ТГФ, **2** · CH_2Cl_2 , **2** · C_7H_8 и **3** без дополнительного осушения.

Синтез комплексов $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(Phen)$ (1**), $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(DPQ)$ (**2**) и $Ni^{II}(3,6\text{-Cat})(DPPZ)$ (**3**).** К раствору $Ni(cod)_2$ (0.5 г, 1.8 ммоль) в толуоле (15 мл) добавляли эквимольное количество соответствующего диимина (0.33 г, 1.8 ммоль Phen; 0.42 г, 1.8 ммоль DPQ; 0.51 г, 1.8 ммоль DPPZ) в том же растворителе (15 мл). Полученные реакционные смеси перемешивали в течение 1 ч без нагрева, наблюдая смену цвета раствора до коричнево-лилового, фиолетового или болотного в случае интермедиатов с Phen, DPQ и DPPZ соответственно. Добавление раствора 3,6-DTBQ (0.4 г, 1.8 ммоль) в толуоле (10 мл) с последующим перемешиванием в течение 30 мин способствовало изменению

окраски реакционных смесей на темно-синюю, болотно-зеленую и темно-болотную (комплексы **1–3** соответственно). При этом происходило формирование мелкокристаллического игольчатого темно-синего (соединения **1** и **2**) либо синевато-зеленого осадка (производное **3**). Для полноты выпадения осадка комплекса **3** толуол был заменен дихлорметаном. Образовавшиеся мелкокристаллические продукты были собраны на стеклянном фильтре Шотта и промыты гексаном (10 мл). Во время фильтрования изначально темно-синий осадок комплекса **2** приобретал темно-бордовый цвет.

Выход комплекса **1** 0.66 г (79%).

Найдено для C₂₆H₂₈N₂NiO₂, %: С 67.83; Н 6.32; N 5.99.

Вычислено для C₂₆H₂₈N₂NiO₂, %: С 68.00; Н 6.15; N 6.10.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, (CD₃)₂SO, 20°C, δ, м.д.): 1.37 (tBu, 18H), 5.99 (CH_{Ag}, 2H), 8.07 (CH_{Ag}, 2H), 8.15 (CH_{Ag}, 2H), 8.73 (CH_{Ag}, 1H, J = 1.03), 8.75 (CH_{Ag}, 1H, J = 0.82), 8.77 (CH_{Ag}, 1H, J = 0.63), 8.80 (CH_{Ag}, 1H, J = 0.73).

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 469 сл, 495 ср, 505 ср, 530 ср, 563 сл, 611 с, 646 с, 712 с, 748 ср, 765 с, 776 с, 812 ср, 835 с, 883 ср, 926 ср, 941 ср, 981 с, 1027 ср, 1047 ср, 1091 сл, 1109 сл, 1145 с, 1171 ср, 1207 ср, 1221 сл, 1245 с, 1263 с, 1307 сл, 1324 сл, 1350 ср, 1407 с, 1426 ср, 1435 ср, 1483 ср, 1512 сл, 1553 ср, 1591 ср, 1607 сл, 1628 сл, 1673 сл, 1797 сл, 1897 сл, 1927 сл, 1959 сл, 3079 ср.

Выход комплекса **2** 0.9 г (97%).

Найдено для C₂₈H₂₈N₄NiO₂, %: С 65.48; Н 5.61; N 10.68.

Вычислено для C₂₈H₂₈N₄NiO₂, %: С 65.78; Н 5.52; N 10.96.

¹H ЯМР-спектр (300 МГц, CDCl₃, 20°C, δ, м.д.): 1.25 (tBu, 9H), 1.53 (tBu, 9H), 6.35 (CH_{Ag}, 1H), 7.16 (CH_{Ag}, 2H), 7.18 (CH_{Ag}, 2H), 7.22 (CH_{Ag}, 1H), 7.81 (CH_{Ag}, 1H), 8.97 (CH_{Ag}, 1H), 9.08 (CH_{Ag}, 1H), 9.32 (CH_{Ag}, 1H, J = 7.71).

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 472 сл, 510 ср, 528 ср, 572 сл, 610 ср, 643 ср, 714 ср, 722 с, 781 ср, 810 с, 854 ср, 940 ср, 984 с, 1026 ср, 1087 ср, 1132 сл, 1147 ср, 1171 сл, 1207 ср, 1248 с, 1266 с, 1282 сл, 1345 сл, 1412 с, 1485 сл, 1593 сл, 1616 сл, 1810 сл, 1919 сл, 1944 сл, 1971 сл, 3075 сл, 3088 сл.

Выход комплекса **3** 0.9 г (88%).

Найдено для C₃₂H₃₀N₄NiO₂, %: С 68.08; Н 5.64; N 10.10.

Вычислено для C₃₂H₃₀N₄NiO₂, %: С 68.47; Н 5.39; N 10.46.

Вследствие ограниченной растворимости соединения не удалось провести ЯМР-исследования.

ИК-спектр (вазелиновое масло, ν, см⁻¹): 472 сл, 513 ср, 530 ср, 554 сл, 561 сл, 581 ср, 613 с, 621 ср, 650 с, 725 с, 745 с, 766 ср, 792 ср, 814 с, 853 сл, 906 сл, 930 ср, 944 с, 987 с, 1036 ср, 1076 ср, 1092 сл, 1124 ср, 1147 ср, 1176 ср, 1205 ср, 1251 с, 1272 с, 1288 ср, 1303 сл, 1310 сл, 1350 с, 1410 с, 1485 ср, 1527 сл, 1546 ср, 1586 ср, 1607 ср, 1807 сл, 1833 сл, 1925 ср, 1952 ср, 1981 ср, 2300 сл, 3026 ср, 3077 ср.

Коммерчески доступные реактивы Ni(cod)₂ и 1,10-фенантролин (Phen) использовали без дополнительной очистки. Растворители очищали и сушили в соответствии с методиками [45]. 3,6-Ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинон (3,6-DTBQ) [46], дипиридо[3,2-*d*:2',3'-*f*]хиноксалин (DPQ) [47], дипиридо[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназин (DPPZ) [47] были получены по известным методикам.

Элементный анализ проводили на приборе Elementar Vario el Cube. ИК-спектры записывали в вазелиновом масле с применением кювет из КВг на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ-1201 (диапазон 4000–450 см⁻¹). ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance Neo 300 MHz. Электронные спектры поглощения растворов комплексов **1–3** были получены на спектрофотометре Shimadzu UV-3600. Электронные спектры суспензий комплексов в вазелиновом масле записывали на спектрофотометре СФ-2000.

РСА. Рентгеноструктурный анализ комплексов **1** · ТГФ, **2** · С₇Н₈ и **3** выполнен на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Bruker D8 Venture Photon в режиме φ- и ω-сканирования в Центре коллективного пользования ИОНХ РАН при температуре 100 К (150 К для кристаллов соединения **3**) с длиной волны рентгеновского излучения λ = 1.54178 Å, микрофокусный источник рентгеновского излучения Incoates IμS 3.0. Набор дифракционных данных для соединения **2** · СН₂Cl₂ получен на канале вывода синхротронного излучения станции “Белок” [48] Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском

центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия) при 100 К ($\lambda = 0.74503 \text{ \AA}$). Первичное определение параметров элементарной ячейки, их уточнение, интегрирование интенсивностей отражений выполнено с помощью пакета программ Bruker APEX3 [49]. Поправка на поглощение экспериментальных интенсивностей отражений сделана по программе SADABS [50] для структур **1** · ТГФ, **2** · C_7H_8 , **3**. В случае **2** · CH_2Cl_2 обработку экспериментальных данных проводили с использованием программного комплекса XDS [51].

Структуры **1–3** расшифрованы прямыми методами [52] и уточнены в анизотропном приближении полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 [53] для всех неводородных атомов. Атомы водорода помещены в рассчитанные положения и уточнены в модели “наездника” с $U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{экв}}(\text{C})$ для атомов водорода метильных групп и $1.2U_{\text{экв}}(\text{C})$ для остальных атомов водорода. Расчеты выполнены с помощью программного пакета SHELXTL [53] в среде визуализации и обработки структурных данных OLEX2 [54]. Кристаллографические параметры и детали уточнения структур приведены в табл. S1. Полные кристаллографические данные для соединений **1** · ТГФ (2322793), **2** · CH_2Cl_2 (2339406), **2** · C_7H_8 (2339407) и **3** (2339408) депонированы в Кембриджском банке структурных данных (deposit@ccdc.cam.ac.uk или http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif).

Дифференциальная сканирующая калориметрия. ДСК-эксперименты были выполнены на калориметре DSC204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) с использованием алюминиевых тиглей в следующих условиях: скорость потока азота $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость нагрева $10 \text{ град}/\text{мин}$, температурный интервал $300\text{--}800 \text{ К}$.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Mettler Toledo TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Швейцария) с применением открытых корундовых тиглей в атмосфере азота ($50 \text{ см}^3/\text{мин}$) при скорости нагрева $5 \text{ град}/\text{мин}$ в температурном интервале $300\text{--}800 \text{ К}$.

Масс-спектрометрия с электронным ударом. Состав паровой фазы соединений **1–3** определяли на хромато-масс-спектрометре Polaris Q/Trace GC Ultra (Thermo Electron Corporation, США) с помощью метода прямого ввода образца

(давление в камере ионизации $\sim 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$). Температура каждого образца повышалась от 323 до 723 К со скоростью $50 \text{ град}/\text{мин}$. Через каждые 0.8 с регистрировали масс-спектры в диапазоне $50\text{--}1000$ массовых чисел. Энергия ионизации электронов составляла 70 эВ , температура источника ионов — 503 К .

Эффузионный метод Кнудсена. Для тестирования летучести хромофоров **1–3** и определения температурной зависимости давления насыщенного пара соединения **1** использовали классический эффузионный метод Кнудсена, методика которого описана в работе [55]. Образец помещали в эффузионную камеру из нержавеющей стали с эффузионным отверстием, имеющим следующие характеристики: длина — 0.050 мм , диаметр — 0.35 мм , отношение площади испарения — 660 , т.е. дна эффузионной камеры и эффузионного отверстия. Нагрев эффузионной камеры осуществляли при пониженном давлении $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ Температуру в камере измеряли с помощью Pt/Rh-термопары ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). Количество сублимировавшего соединения оценивали с помощью весов Мак-Бена через равные промежутки времени. Чувствительность весов определяли как $(1.0162 \pm 0.0002) \text{ г}$ на 1 мм шкалы катетометра (КМ-8), что было установлено при взвешивании стандартных грузов. Давление насыщенных паров комплекса **1** рассчитывали по формуле:

$$p = 17.14 [\Delta m / (KS t)] \cdot \sqrt{(T/M)},$$

где p — давление пара, мм рт. ст.; Δm — изменение массы камеры с веществом, г; S — площадь эффузионного отверстия, см^2 ; K — коэффициент Клаузинга; $KS = 8.14 \times 10^{-4} \text{ см}^2$; t — время эффузии, с; T — температура эксперимента, К; M — молярная масса исследуемого вещества, г/моль.

Коэффициент Клаузинга (K), оценивающий сопротивление эффузионного отверстия потоку пара, был найден по уравнению $K = 1/[1 + 0.5(l/r)]$ при $0 < l/r \leq 1.5$.

Методы квантово-химических расчетов. Расчеты были выполнены с помощью программы Gaussian 09 [56] на уровне B3LYP с поправками Гримме D3BJ с базисом 6-311++G(2d,2p). Локализация стационарных точек осуществлена путем полной оптимизации геометрии молекулярных структур. Отсутствие мнимых частот свидетельствует о том, что молекулы находятся в мини-

муме потенциальной энергии. Вклад групп атомов в молекулярные орбитали определен с помощью программы GaussSum 3.0 [57]. Для проведения расчетов электронных спектров синтезированных соединений методом TD-DFT использован функционал mPW1PW91, который, как показали исследования [58], хорошо зарекомендовал себя при расчете вертикальных электронных переходов в системах с переносом заряда. Рассчитаны первые 30 переходов. Учет неспецифического влияния растворителя выполнен в модели CPCM.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Гетеролептические комплексы никеля **1–3** (рис. 1а) на основе лигандных систем хинонового и фенантролинового типов получены в ходе двустадийной реакции в условиях пониженного давления форвакуумного насоса. В качестве исходного металлосодержащего агента использован *бис*(циклооктадиен) никеля(0) Ni(cod)₂ как менее токсичная и более удобная с препаративной точки зрения альтернатива [24, 25] тетракарбонилникеля(0) Ni(CO)₄ [23].

Первая стадия синтеза подразумевает обменное взаимодействие эквимольных количеств Ni(cod)₂ и соответствующего диимина с образованием дииминсодержащего металлокомплексного интермедиата. Вторая стадия является окислительно-восстановительным процессом (рис. 1), протекающим между полученным интермедиатом и стехиометрическим количеством хинона с восстановлением последнего до дианионной катехолатной формы и окислением металлоцентра до Ni^{II}.

Металлокомплексы **1–3** получены с высоким выходом (рис. 1) и являются, по данным элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии, аналитически чистыми продуктами. Молекулярное и кристаллическое строение, а также электронная структура изученных соединений **1–3** установлены методом рентгеноструктурного анализа. Параметры рентгеноструктурных экспериментов и кристаллографические данные представлены в табл. S1. Избранные метрические параметры молекул металлокомплексов **1–3** приведены в табл. 1.

Монокристаллы соединений Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) и Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) состава **1** · ТГФ

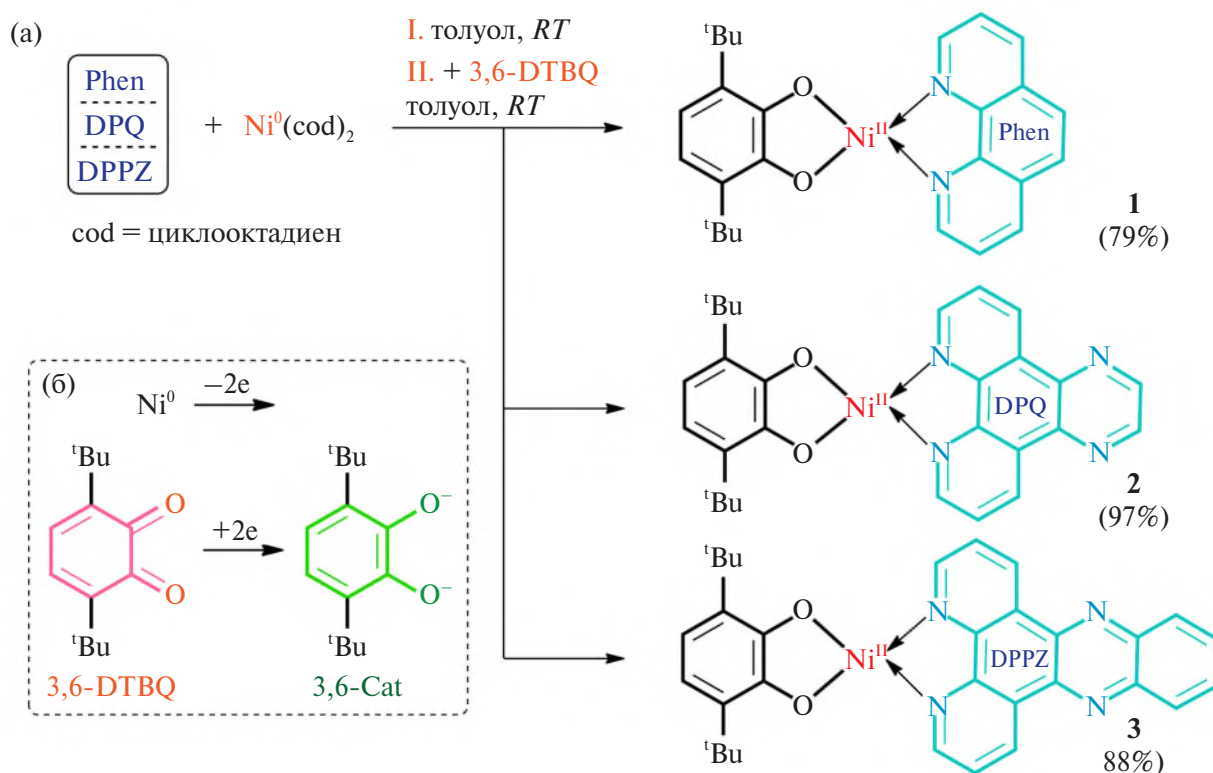


Рис. 1. Синтез фенантролинсодержащих комплексов Ni^{II} **1–3**.

Таблица 1. Избранные длины связей в комплексах Ni^{II} **1–3**

1 · ТГФ(А)*		1 · ТГФ		3	2 · CH ₂ Cl ₂	2 · C ₇ H ₈	
связь	d, Å	связь	d, Å			связь	d, Å
Параметры координационного узла							
Ni(2)—O(1A)	1.815(3)	Ni(1)—O(1)	1.814(3)	1.808(2)	1.8154(19)	Ni(1)—O(1)	1.8143(16)
Ni(2)—O(2A)	1.821(3)	Ni(1)—O(2)	1.823(3)	1.812(2)	1.8077(19)	Ni(1)—O(1)**	1.8143(16)
Ni(2)—N(1A)	1.904(3)	Ni(1)—N(1)	1.895(3)	1.898(3)	1.893(2)	Ni(1)—N(1)	1.8895(19)
Ni(2)—N(2A)	1.902(3)	Ni(1)—N(2)	1.898(3)	1.888(3)	1.892(2)	Ni(1)—N(1)**	1.8895(19)
Параметры хелатного цикла							
O(1A)—C(1A)	1.351(5)	O(1)—C(1)	1.359(5)	1.349(4)	1.360(3)	O(1)—C(1)	1.358(3)
O(2A)—C(2A)	1.359(5)	O(2)—C(2)	1.354(5)	1.366(4)	1.357(3)	O(1)—C(1)**	1.358(3)
N(1A)—C(15A)	1.327(5)	N(1)—C(15)	1.324(6)	1.330(4)	1.335(4)	N(1)—C(7)	1.339(3)
N(1A)—C(19A)	1.363(5)	N(1)—C(19)	1.359(5)	1.355(4)	1.360(3)	N(1)—C(11)	1.356(3)
N(2A)—C(23A)	1.361(5)	N(2)—C(23)	1.368(6)	1.360(4)	1.362(3)	N(1)—C(11)**	1.356(3)
N(2A)—C(26A)	1.335(5)	N(2)—C(26)	1.323(6)	1.341(4)	1.331(4)	N(1)—C(7)**	1.339(3)
Параметры фенильного кольца катехолата							
C(1A)—C(2A)	1.404(6)	C(1)—C(2)	1.411(6)	1.402(4)	1.410(4)	C(1)—C(1)**	1.412(4)
C(2A)—C(3A)	1.396(6)	C(2)—C(3)	1.416(6)	1.402(5)	1.405(4)	C(1)—C(2)	1.405(3)
C(3A)—C(4A)	1.407(6)	C(3)—C(4)	1.401(6)	1.399(5)	1.398(4)	C(2)—C(6)	1.399(3)
C(4A)—C(5A)	1.386(6)	C(4)—C(5)	1.385(6)	1.378(5)	1.400(4)	C(6)—C(6)**	1.384(5)
C(5A)—C(6A)	1.390(6)	C(5)—C(6)	1.407(6)	1.404(5)	1.402(4)	C(2)—C(6)**	1.399(3)
C(1A)—C(6A)	1.414(6)	C(1)—C(6)	1.390(6)	1.403(4)	1.398(4)	C(1)—C(2)**	1.405(3)

*Метрические параметры молекулы А (указана как **1** · ТГФ(А)) – одной из двух кристаллографически независимых молекул продукта состава **1** · ТГФ, вторая молекула указана в таблице без дополнительного буквенного обозначения как **1** · ТГФ.

**Симметрично эквивалентные положения атомов.

(темно-синие крупные иглы, моноклинная пр. гр. *P2₁/c*) и **3** (мелкие иглы болотного цвета, тетрагональная пр. гр. *I4₁/a*) были выращены путем медленного охлаждения горячего раствора соответствующего металлокомплекса в тетрагидрофуране (для **1**) или толуоле (для **3**). В случае производного Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) было получено два типа монокристаллов. Продукт состава **2** · CH₂Cl₂ представляет собой темно-синие игольчатые кристаллы (моноклинная пр. гр. *C2/c*), полученные перекристаллизацией из дихлорметана осадка, первоначально выделенного из реакционной смеси. Монокристаллы состава **2** · C₇H₈ (C₇H₈ – толуол) были выращены в ходе перекристаллизации продукта **2** · CH₂Cl₂: до-

бавление толуола к предварительно осушенному темно-синему осадку приводит к формированию темно-бордового кристаллического продукта (монокристаллы прямоугольной формы, орторомбическая пр. гр. *Smcm*). Следует отметить, что превращение продукта **2** · CH₂Cl₂ в продукт **2** · C₇H₈ протекает быстро и нацело (в течение 10–15 мин) и не требует полного растворения осадка **2** · CH₂Cl₂ в толуоле.

Донорная лигандная система 3,6-Cat металлокомплексов **1** и **2** имеет параметры, типичные для классических катехолатных дианионов (C–O 1.32–1.39 Å, C–C 1.39–1.41 Å [59]), и ковалентно связана с атомом Ni^{II} (табл. 1). Параметры хелатного цикла акцепторной дииминовой части

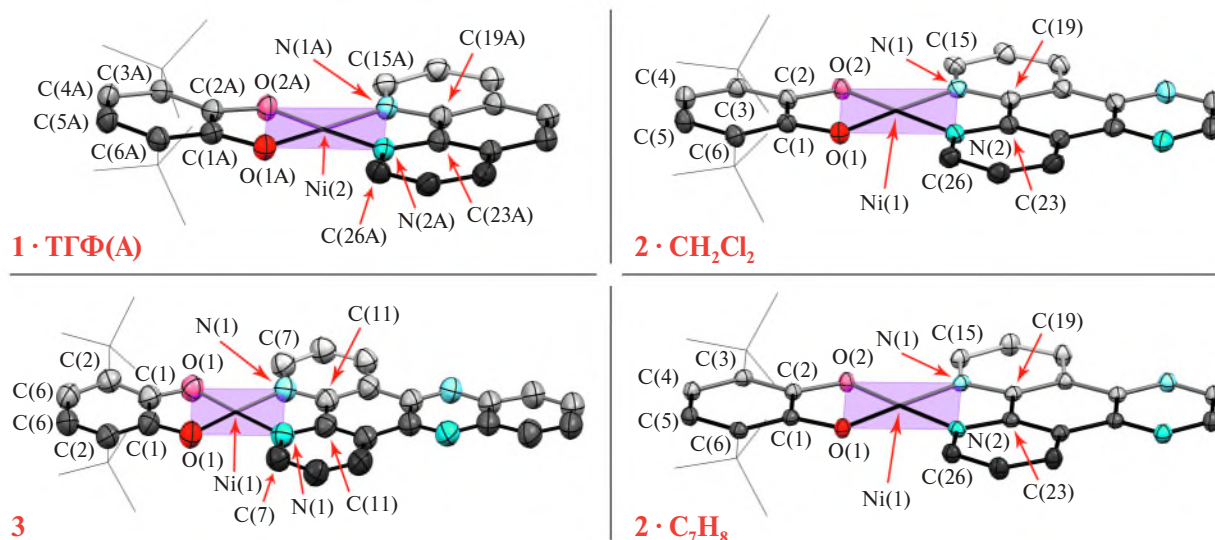


Рис. 2. Молекулярное строение комплексов Ni^{II} **1–3** (указаны координационные полиэдры). Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *трет*-бутильные заместители не показаны).

Таблица 2. Избранные параметры молекулярной геометрии для комплексов Ni^{II} **1–3**

Параметр	1 · TGФ	1 · TGФ(A)*	2 · CH₂Cl₂	2 · C₇H₈	3
τ_4	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03
Угол “плоскость катехолата–плоскость диимина”, °	6.99	8.49	1.10	0*	2.75
Угол “(ОМО)–(NMN)”, град	1.58	2.34	1.09	0*	0.47
Отклонение металлоцентра от плоскости N ₂ O ₂ , Å	0.011	0.024	0.011	0*	0.005

*Молекула симметрична и планарна.

(Phen, DPQ или DPPZ), связанной с металлоцентром посредством донорно-акцепторного взаимодействия (табл. 1), близки к таковым в металлокомплексах с лигандами фенантролинового типа [30, 40]. В целом картина распределения длин связей является типичной для Д–М–А-хромофоров вида “диимин–Ni^{II}–катехолат” [22, 24–26].

Геометрия координационного узла молекул соединений **1–3** может быть описана как плоско-квадратная (рис. 2) с незначительным тетраэдрическим искажением (см. значения параметра τ_4 в табл. 2).

Использование склонных к образованию л-стекинга фенантролиновых лигандов умеренной протяженности (Phen и DPQ) обусловило схожее псевдослоистое кристаллическое строение в случае продуктов **1 · TGФ** и **2 · CH₂Cl₂**, а также иде-

альную слоистую упаковку в **2 · C₇H₈** (рис. 3). Среднее расстояние между псевдослоями/слоями составляет ~3.4 (**1 · TGФ** и **2 · C₇H₈**) и 3.3 Å (**2 · CH₂Cl₂**) с включением сольватных молекул тетрагидрофурана, толуола и дихлорметана соответственно.

Кристаллическая упаковка **1 · TGФ** и **2 · CH₂Cl₂** сформирована “стопками” молекул, связанных межмолекулярными взаимодействиями (рис. 4), при этом расположение молекул минимизирует отталкивание *трет*-бутильных заместителей, а фенантролиновые лиганды соседних молекул расположены друг над другом со значительным смещением. Помимо водородных связей (табл. 3) сколько-нибудь значимых контактов между соседними стопками молекул не наблюдается. В стопках молекул продуктов **1 · TGФ** и **2 · CH₂Cl₂** можно выделить единичные мотивы,

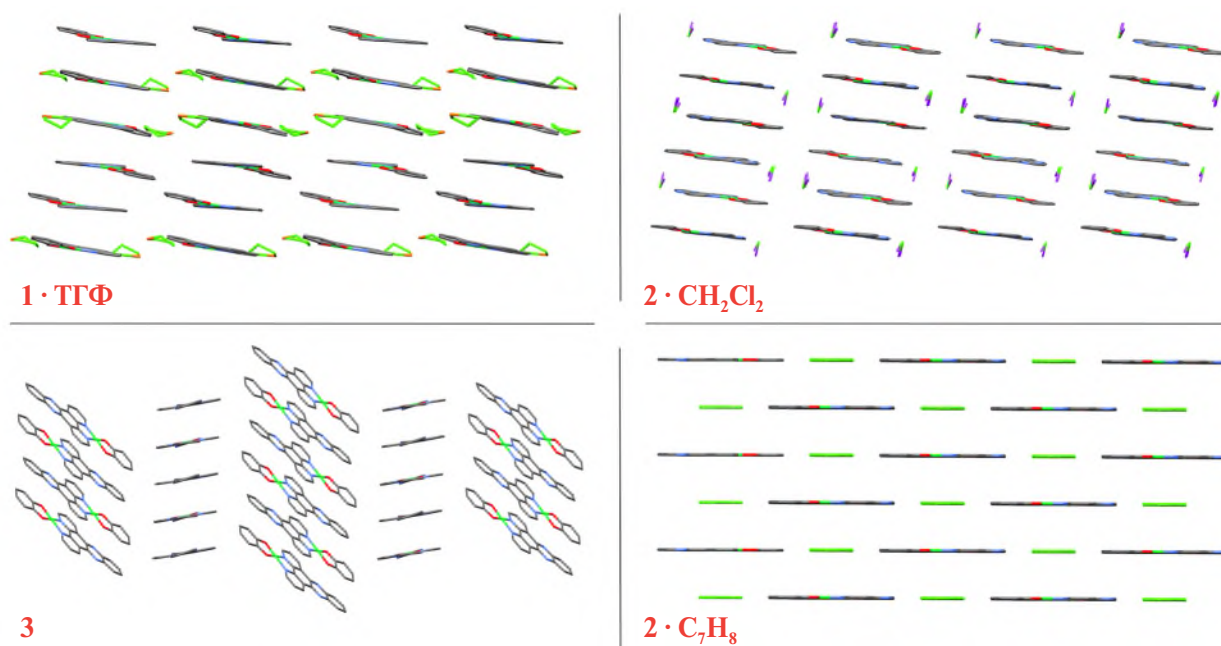


Рис. 3. Фрагменты кристаллических упаковок комплексов Ni^{II} 1–3 (атомы водорода и *трет*-бутильные заместители не показаны).

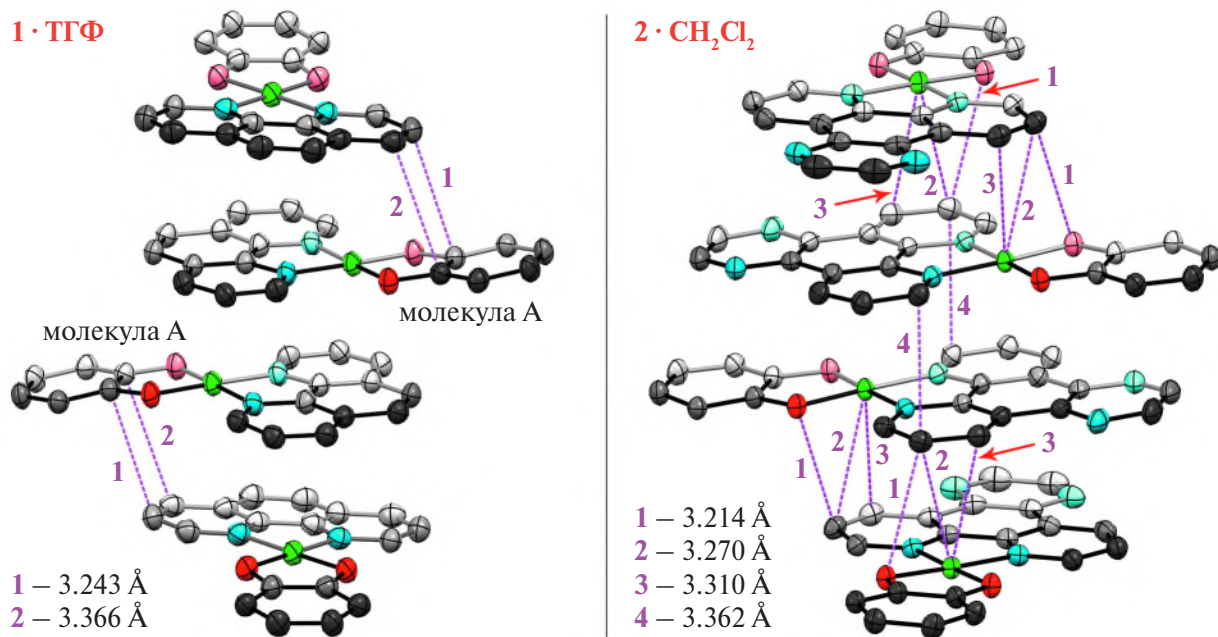


Рис. 4. Межмолекулярные взаимодействия в стопках молекул продуктов 1 · ТГФ и 2 · CH₂Cl₂. Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *трет*-бутильные заместители не показаны).

состоящие из четырех молекул (рис. 4), причем в случае соединения 1 · ТГФ мотив сформирован кристаллографически независимыми молекулами 1 · ТГФ и 1 · ТГФ(А), по две каждого вида (рис. 4). Центральные молекулы единичных мотивов производных 1 · ТГФ и 2 · CH₂Cl₂ рас-

положены по схеме “голова к хвосту” со значительным смещением, препятствующим реализации π -стекинга. В результате в случае продукта 2 · CH₂Cl₂ отмечен один вид ван-дер-ваальсовых взаимодействий C(15)···C(25) (табл. 3) между DRQ-лигандами, тогда как центральные молеку-

лы единичных мотивов в **1** · ТГФ можно считать не взаимодействующими друг с другом.

Всего два вида коротких контактов — C(1A)···C(24) и C(2A)···C(25) (табл. 3) реализуются в стопках молекул **1** · ТГФ между катехолатным фрагментом центральной молекулы и дииминовой частью периферийной молекулы каждого единичного мотива (рис. 4). Напротив, между центральной и периферийной молекулами единичного мотива продукта **2** · CH₂Cl₂ наблюдается выраженный эффект межмолекулярного связывания с вовлечением металлоцентра, DPQ-лиганда и хелатного цикла катехолатного дианиона (табл. 3, рис. 4). Наблюдаемое различие в степени межмолекулярного связывания продуктов **1** · ТГФ и **2** · CH₂Cl₂ объясняется соотношением протяженности лигандных π -систем и их стерической затрудненности: последняя остается неизменной, тогда как в случае **1** · ТГФ с наименее объемным Phen-лигандом наличие в молекуле *трет*-бутильных заместителей способствует большему “разрежению” кристаллической упаковки и минимизации межмолекулярных взаимодействий.

В отличие от производных **1** · ТГФ и **2** · CH₂Cl₂, кристаллическое строение продукта **2** · C₇H₈ можно считать идеально слоистым (рис. 3), что достигается вовлечением сольватных молекул толуола в межмолекулярное связывание. Так, каждая молекула металлокомплекса **2** связана с четырьмя соседними молекулами толуола (рис. 5): 1) в пределах одного слоя DPQ-лиганд взаимодействует с метильной группой одной молекулы растворителя (H(13)···H(5SB), табл. 3), а фенильный фрагмент катехолатного дианиона — с фенильным кольцом второй молекулы толуола (C(6)···H(4S), H(6)···H(4S), табл. 3); 2) молекула комплекса **2** заключена между двумя молекулами толуола соседних слоев таким образом, что фенильное кольцо растворителя накрывает хелатный цикл DPQ-лиганда, не взаимодействуя с ним, тогда как метильная группа связана ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями с хелатным циклом катехолатного дианиона (табл. 3, рис. 5). Слои в соединении **2** · C₇H₈ также связаны межмолекулярными контактами C(6)···C(13) между пиразиновым фрагментом DPQ-лиганда и фенильным кольцом катехолатного дианиона соседних молекул, расположенных по схеме “голо-

ва к хвосту” с полным смещением относительно друг друга.

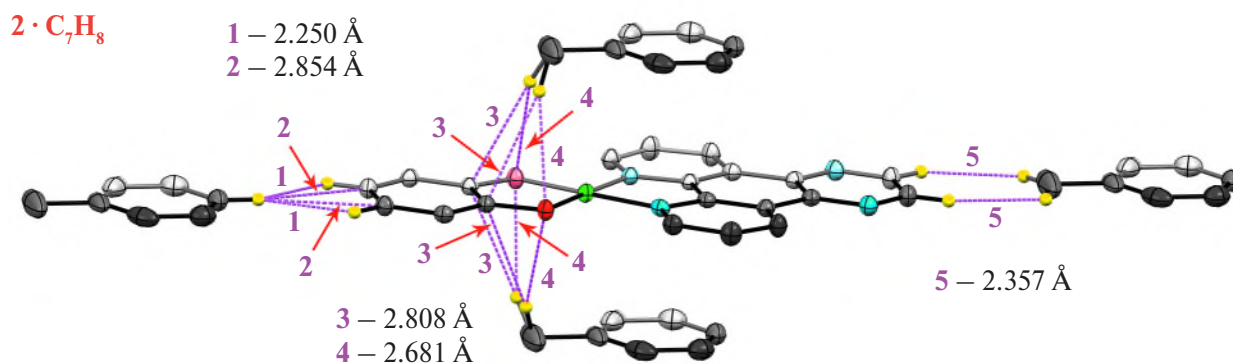
Молекула металлокомплекса **3** за счет наличия значительно удлиненной π -системы DPPZ-лиганда характеризуется наибольшей степенью протяженности в ряду производных **1–3**, что привело к смене типа кристаллического строения данного соединения. Так, комплекс **3** имеет бессольватную кристаллическую структуру, в которой стопки молекул упакованы по типу “елочки” (рис. 3). В пределах каждой стопки молекул наблюдаются слабые межмолекулярные взаимодействия, реализующиеся между *трет*-бутильными заместителями катехолатных дианионов и DPPZ-лигандов (H(13A)···C(29), H(8C)···N(4), табл. 3). Расстояния между плоскостями молекул (без учета *трет*-бутильных заместителей) комплекса **3** в стопках неодинаковы и составляют 3.4 либо 3.5 Å. В отличие от продуктов **1** · ТГФ, **2** · CH₂Cl₂ и **2** · C₇H₈, молекулы соседних стопок которых связаны лишь водородными связями (табл. 3), в металлокомплексе **3** между стопками молекул реализуются короткие C···H-взаимодействия (C(4)···H(25) и C(5)···H(25), табл. 3). В частности, каждая молекула соединения **3** связана с тремя молекулами из трех разных соседних стопок.

Фенантролинсодержащие хромофоры Ni^{II} **1–3** обладают эффективным поглощением света как в растворе (рис. 6, 7), так и в конденсированном состоянии (рис. S1), демонстрируя в ЭСП высокоинтенсивные полосы переноса заряда “лиганд–лиганд”, охватывающие видимый диапазон спектра и частично БИК-область.

Примечательно, что энергия переноса заряда практически неизменна для Ni^{II}-хромофора на базе одного и того же донорного лиганда (в нашем случае 3,6-ди-*трет*-бутил-катехолата 3,6-Cat) при сочетании его с незамещенными 1,10-фенантролином Phen (комплекс **1**, E = 1.92 эВ) или 2,2'-дипиридилем *biru* ([24], $\lambda_{\max}$ = 640 нм в растворе ТГФ, 1.94 эВ). С увеличением акцепторности фенантролинового лиганда (Phen < DPQ < DPPZ) происходит закономерное уменьшение энергии HСМО_{акцептор} и, соответственно, энергии фотоиндуцированного переноса заряда “лиганд–лиганд” в ряду комплексов Ni^{II} **1–3**. Аналогичная ситуация реализуется для производных Cu^{II} [40] с идентичным лигандным окружением (табл. 4).

Таблица 3. Межмолекулярные взаимодействия в кристаллических упаковках комплексов Ni^{II} **1–3**

1 · ТГФ		2 · CH_2Cl_2		2 · C_7H_8		3	
Контакт	Å	Контакт	Å	Контакт	Å	Контакт	Å
Взаимодействия в стопках молекул (для 1 · ТГФ, 2 · CH_2Cl_2 и 3)/между слоями (для 2 · C_7H_8)							
C(1A)···C(24)	3.366	Ni(1)···C(24)	3.310	C(6)···C(13)	3.388	H(13A)···C(29)	2.890
C(2A)···C(25)	3.243	Ni(1)···C(25)	3.270			H(8C)···N(4)	2.552
		O(1)···C(25)	3.214				
		C(15)···C(25)	3.362				
		N(3)···H(14A)	2.722				
Взаимодействия между молекулами соседних стопок (для 1 ·ТГФ, 2 · CH_2Cl_2 и 3)/в пределах слоя (для 2 · C_7H_8)							
H(12A)···H(25)	2.317	H(10A)···H(28)	2.399	H(9)···H(9)	2.282	C(4)···H(25)	2.865
H(20)···H(10F)	2.370					C(5)···H(25)	2.728
						H(12B)···H(12B)	2.266
Взаимодействия с молекулами растворителя							
H(17A)···C(2S)	2.851	C(5)···H(1B)	2.666	O(1)···H(5SA)	2.681		
H(17A)···H(2SA)	2.374	C(6)···H(1B)	2.779	C(1)···H(5SA)	2.808		
H(24A)···H(5SA)	2.394			C(6)···H(4S)	2.854		
				H(6)···H(4S)	2.250		
				H(13)···H(5SB)	2.357		

**Рис. 5.** Межмолекулярные взаимодействия между молекулами комплекса и растворителя в продукте **2** · C_7H_8 . Эллипсоиды тепловых смещений атомов приведены на уровне вероятности 50% (атомы водорода и *tert*-бутильные заместители не показаны).

Недавно на примере хромофоров (3,6-Cat) M^{II} (bipy^{*t*}Bu), где M^{II} = Cu^{II} и Ni^{II} , bipy^{*t*}Bu = 4,4'-ди-*tert*-бутил-2,2'-дипиридил, было показано [25], что природа металлоцентра при неизменности лигандного окружения и геометрии координационного узла также оказывает влияние на энергию электронного перехода

“лиганд–лиганд”. Так, батохромный сдвиг полосы поглощения, соответствующей процессу переноса заряда, при переходе от Cu^{II} -к Ni^{II} -дипиридилсодержащему производному составляет 34 нм, что соответствует 0.12 эВ. Сравнимое по величине уменьшение энергии переноса заряда наблюдается и в случае фенан-

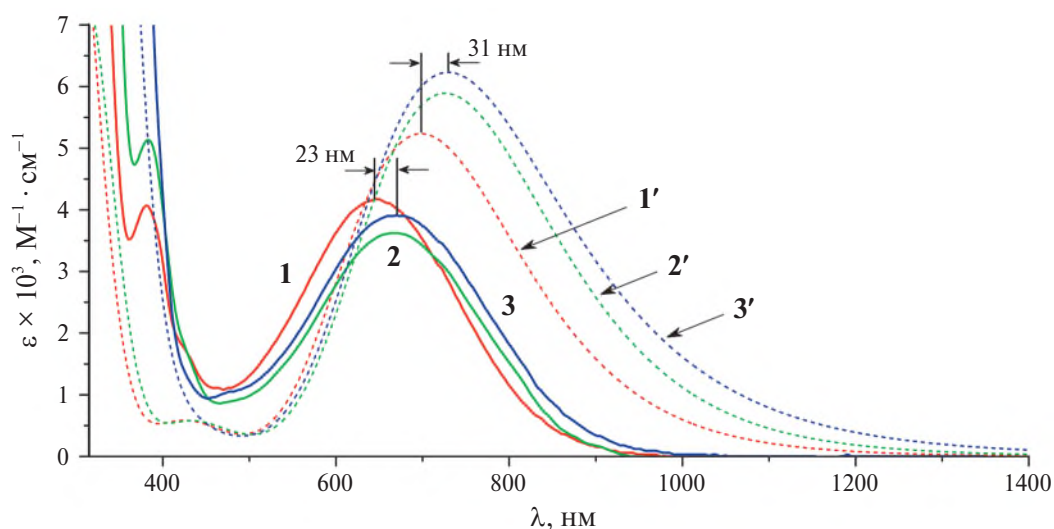


Рис. 6. Экспериментальные (1–3) и теоретически рассчитанные (1'–3') ЭСП комплексов Ni^{II} 1–3 в ТГФ.

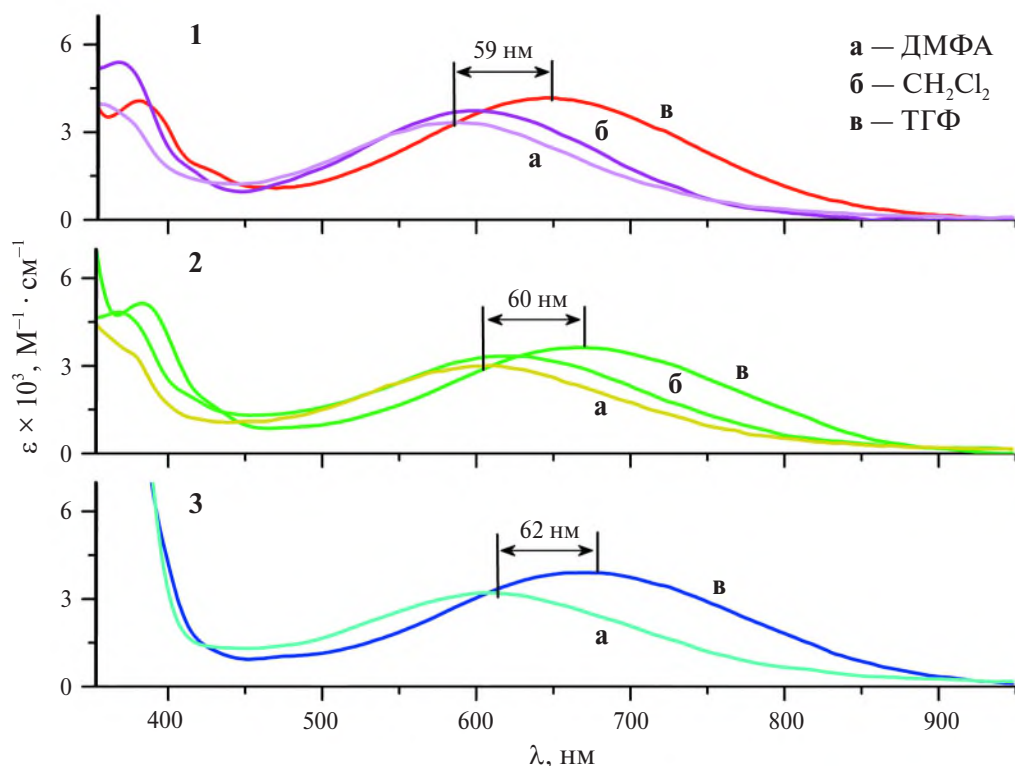


Рис. 7. Сольватохромный эффект полосы переноса заряда “лиганд–лиганд” в ЭСП комплексов Ni^{II} 1–3.

тролинсодержащих хромофоров Cu^{II} [40] и Ni^{II} 1–3: 0.09, 0.08 и 0.08 эВ для производных Phen, DPQ и DPPZ, что отвечает смещению максимума полосы поглощения в длинноволновую область спектра на 31, 25 и 26 нм соответственно (табл. 4, в растворе ТГФ).

ЭСП хромофоров 1–3 отличаются выраженным отрицательным сольватохромным эффектом (рис. 7), который заключается в гипсохромном смещении полосы переноса заряда “ли-

ганд–лиганд” при уменьшении полярности растворителя. Так, сольватохромный сдвиг для металлокомплексов 1–3 составляет ~60 нм (рис. 7, табл. 4) при переходе от ДМФА к ТГФ. Наблюдаемое понижение энергии переноса заряда при снижении полярности растворителя обусловлено уменьшением дипольного момента молекулы хромофора при фотоиндуцированном электронном переходе ВЗМО_{донор} → НСМО_{акцептор}. Сольватохромное поведение соединений 1–3 в

Таблица 4. Параметры полосы переноса заряда “лиганд—лиганд” в ЭСП комплексов Ni^{II} **1–3**. Сравнение с родственными комплексами Cu^{II} [40]

Растворитель	1		2		3	
	$\lambda(\epsilon)$	E	$\lambda(\epsilon)$	E	$\lambda(\epsilon)$	E
ДМФА	588 (3.33)	2.11	605 (3.00)	2.05	608 (3.22)	2.04
CH ₂ Cl ₂	600 (3.73)	2.07	618 (3.33)	2.01	н.р.	н.р.
ТГФ	647 (4.17)	1.92	665 (3.62)	1.86	670 (3.91)	1.85
$\Delta\lambda(\text{ТГФ-ДМФА})$	59		60		62	

Сравнение с фенантролинсодержащими аналогами Cu ^{II}						
Растворитель	(3,6-Cat)Cu(Phen)		(3,6-Cat)Cu(DPQ)		(3,6-Cat)Cu(DPPZ)	
	λ	E	λ	E	λ	E
ТГФ	616	2.01	640	1.94	644	1.93

Примечание. λ — положение максимума полосы поглощения, соответствующей процессу переноса заряда (нм); E — энергия переноса заряда (эВ); ϵ — коэффициент экстинкции ($10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$); $\Delta\lambda$ — сольватохромный сдвиг (нм); н.р. — соединение не растворяется в данном растворителе.

растворах ДМФА, дихлорметана и ТГФ успешно описывает линейная зависимость длины волны максимума полосы переноса заряда от нормализованного параметра E_T^N [45], характеризующего полярность растворителя (рис. S2).

Для соединений Ni^{II} **1–3** выполнены квантово-химические расчеты методом DFT основного синглетного спинового состояния на уровне B3LYP/6-311++G(2d,2p). Оптимизированная геометрия комплексов хорошо воспроизводит полученную в рамках рентгеноструктурного анализа, а именно: отклонение длин связей в оптимизированных молекулах не превышает 0.02 Å. Все три металлокомплекса имеют схожее строение граничных орбиталей. При этом ВЗМО и ВЗМО-1 формируются преимущественно за счет катехолатного фрагмента. Энергии, а также вклады никеля, катехолатного и дииминового лигандов в молекулярные орбитали комплекса **1** приведены на рис. 8 (для производных **2** и **3** на рис. S3 и S4 соответственно). Первые низколежащие три (четыре) свободные орбитали в комплексах с Phen и DPQ (DPPZ) принадлежат дииминовым лигандам. Вклад АО никеля в каждую из вышеописанных МО не превышает 4%. Ближайшими МО с преобладающим вкладом АО металла являются ВЗМО-2 и НСМО+3 (НСМО+4 для комплекса **3**).

Карта молекулярного электростатического потенциала, построенная на поверхности расчет-

ной электронной плотности для соединений Ni^{II} **1–3**, приведена на рис. 9. На представленных картах отчетливо наблюдается разделение заряда в молекулах хромофоров **1–3**. Синий цвет характеризует области высокого потенциала с недостатком электронов, а богатые электронами области с низким электростатическим потенциалом отмечены красным цветом. Очевидно, что катехолатные лиганды обладают избыточной электронной плотностью, в то время как фенантролин Phen (в комплексе **1**) и его аналоги DPQ и DPPZ (в комплексах **2** и **3**) обладают высоким потенциалом и играют роль акцепторов в этой паре. Таким образом, это позволяет утверждать, что комплексы **1–3** являются донорно-акцепторными хромофорами, в которых электронные свойства лигандов, координированных металлом, определяют электронные спектры соединений в длинноволновой области поглощения.

Характеристики электронных спектров поглощения для оптимизированных структур комплексов **1–3** были рассчитаны методом TD-DFT в приближении mPW1PW91/6-31+g(d) с учетом неспецифической сольватации в тетрагидрофуране. Рассчитанные спектры удовлетворительно воспроизводят экспериментальные (рис. 6), а ошибка в определении энергии в максимуме поглощения находится на уровне 0.15 эВ, что является приемлемой погрешностью для метода TD-

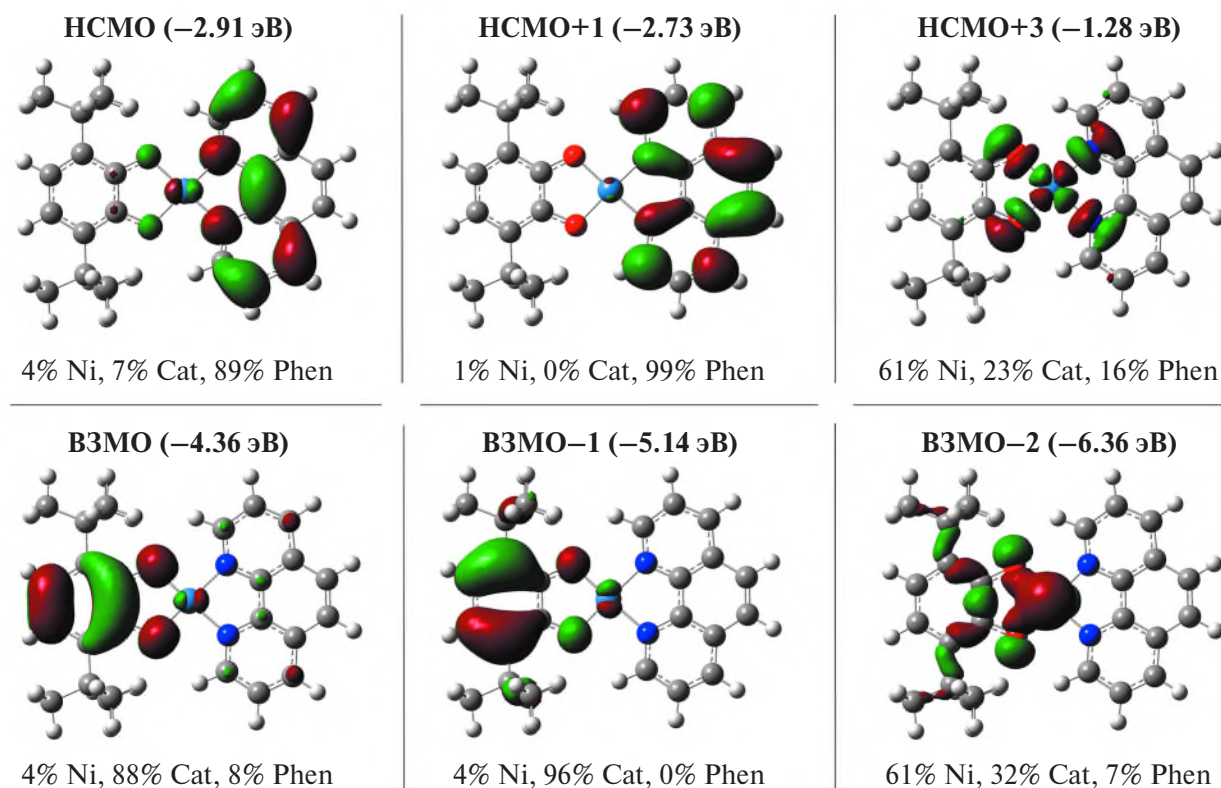


Рис. 8. Виды граничных орбиталей для комплекса **1** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.

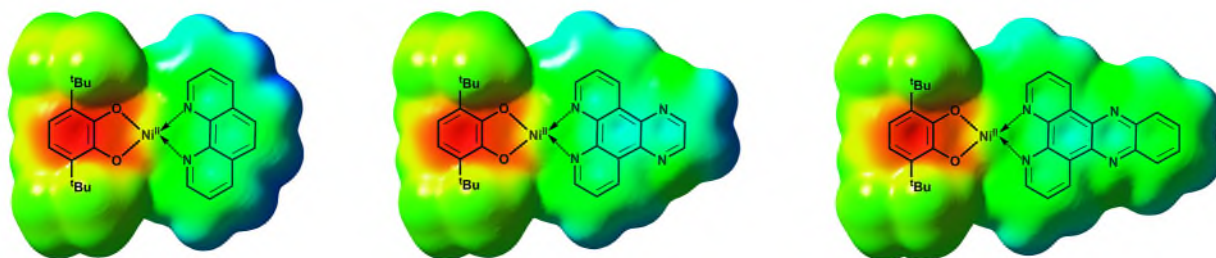


Рис. 9. Карта молекулярного электростатического потенциала для комплексов Ni^{II} **1–3** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.05 а.е.

DFT [60]. Все значимые вертикальные электронные переходы, наблюдаемые в видимой и БИК-области (таб. S2) спектров комплексов Ni^{II} **1–3**, обусловлены граничными орбиталями, располагающимися, как было показано выше, на донорном катехолатном и акцепторном дииминовом лигандах. Использование дииминов с расширенной π -системой приводит к некоторому bathochromному сдвигу длинноволнового максимума за счет появления в DPQ и DPPZ более низлежащих свободных орбиталей, формируемых за счет аннелированного к фенантролину пиразинового или хиноксалинового цикла соответ-

ственно. Необходимо также отметить, что структура электронных переходов в фенантролиновом комплексе **1** схожа с наблюдаемой в пятикоординатном комплексе цинка [61] и октаэдрических комплексах Si^{IV}, Ge^{IV} и Sn^{IV} [62], построенных в тех же лигандных системах. Однако интенсивность электронных переходов у комплекса никеля значительно выше, а их энергия снижается на ~0.8 эВ по сравнению с производными элементов 14-й группы. Эта особенность обусловлена плоскочисленной геометрией комплексов переходного металла, а также наличием у него заполненных d -орбиталей, которые дают ненуле-

Таблица 5. Данные ДСК для комплексов Ni^{II} **1–3** и сравнение их с литературными данными для хромофоров вида “ α -диимин– M^{II} –катехолат”

Комплекс	T , К	Процесс
1	679.95	Плавление с разложением
2	667.35	То же
3	689.15	»
Ni^{II} (3,6-Cat)(bipy) [24]	657.6	Плавление
Ni^{II} (3,6-Cat)(bipy' Bu) [25]	645.7	То же
Ni^{II} (3,6-Cat)(DADdipp) [26]	614.7	»

вой вклад в орбитали, лежащие на органических лигандах. Это способствует сближению граничных орбиталей и обеспечивает более эффективный перенос заряда “лиганд–лиганд”.

Изучены термические свойства хромофоров **1–3**, что необходимо для создания на их основе оптоэлектронных устройств по технологии “испарение–осаждение”. Металлокомплексы **1–3** обладают высокой термостабильностью и не претерпевают фазовых превращений до процесса плавления с разложением, протекающего при высокой температуре (табл. 5, рис. 10). Примечательно, что фенантролинсодержащие производные Ni^{II} **1–3** являются более высокоплавкими, чем изученные ранее хромофоры вида “ α -диимин– Ni^{II} –катехолат” [44] (табл. 5), это обусловлено наличием межмолекулярного связывания за счет расширенных π -систем фенантролиновых платформ, при этом значения температур плавления увеличиваются в порядке $2 < 1 < 3$.

Данные термогравиметрического анализа (рис. 11) находятся в хорошем согласии с данными ДСК, подтверждая высокую термическую стабильность металлокомплексов **1–3**, в ряде случаев превосходящую таковую для исследованных ранее хромофоров на основе производных Ni^{II} и Co^{III} [44, 63]. Заметные потери массы наблюдаются для комплекса **2** свыше 533 К, а соединения **1** и **3** начинают заметно разлагаться при температуре >619 и 646 К соответственно (табл. 6).

Состав паровой фазы хромофоров **1–3** был исследован посредством масс-спектрометрии с электронным ударом с использованием метода прямого ввода образца (давление $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст.). Данная методика [64] оптимальна для чистых образцов высоко- и труднолетучих

соединений, каковыми зачастую являются металлокомплексные соединения. Масс-спектры всех трех металлокомплексов характеризуются высоким содержанием молекулярного иона (100% для **1**, 89% для **2**, 70% для **3**; табл. S3) при температурах, близких к началу интервала плавления (ниже на 30 К), определенного методом ДСК. При более высоких температурах масс-спектрометрического эксперимента наиболее высокоинтенсивными являются пи-

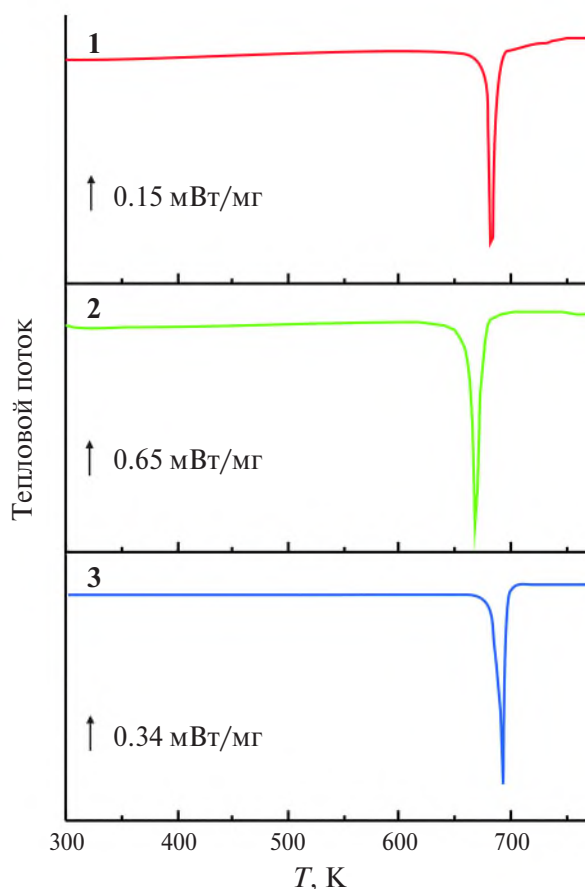
**Рис. 10.** ДСК-кривые для комплексов Ni^{II} **1–3**.

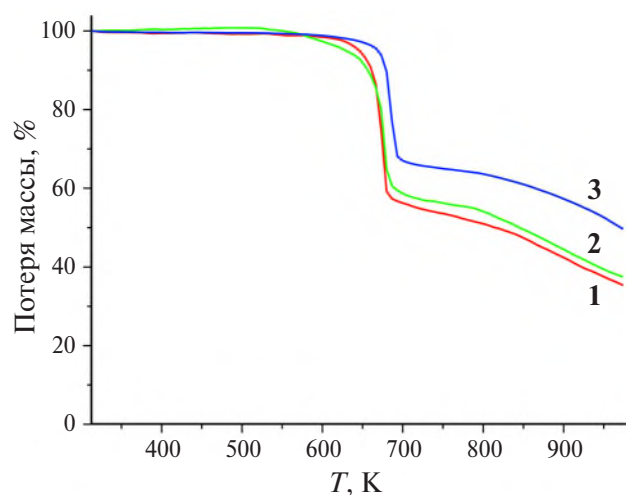
Таблица 6. Температурные характеристики термогравиметрических экспериментов и значения потери массы

Комплекс	T_n , К	T^* , К	$T_{1/2}$, К	T_k , К	Потеря массы, %
1	313	619	817	973	64.55
2	313	533	843	973	62.48
3	313	646	971	973	50.26

Примечания. T_n — температура начала эксперимента; T^* — температура начала заметной потери массы; $T_{1/2}$ — температура 50%-ной потери массы; T_k — конечная температура эксперимента.

Таблица 7. Параметры процесса сублимации комплекса Ni^{II} **1**

Комплекс	ΔT , К	A	B	$\Delta H_{\text{субл}}$, кДж/моль	$\Delta S_{\text{субл}}$, Дж/(моль К)
1	521–536	11.47 ± 1.04	20.99 ± 1.97	219.5 ± 8.6	346.6 ± 16.7

**Рис. 11.** ТГА-кривые для комплексов Ni^{II} **1–3**.

ки, соответствующие либо фенантролиновым лигандам, либо продуктам частичного распада исходной молекулы с отрывом одного из двух лигандов (как фенантролина, так и катехолата), либо осколкам лигандов (табл. S3).

Летучесть комплексов **1–3** как температурная зависимость давления насыщенного пара (рис. S5) была исследована эффузионным методом Кнудсена с весовой регистрацией сублимированного вещества. Для эксперимента был выбран температурный интервал ниже значений, при которых начинается фазовый переход (плавление с разложением, см. данные ДСК) и интенсивная потеря массы образца (см. данные ТГА). Установлено, что в указанном температурном диапазоне при давлении 10^{-3} мм рт. ст. (см. Экспериментальную часть) металлокомплексы **1–3** не сублимируют (не было отмечено потери массы образцов). Напротив, образец производного **1** без остатка перешел в паровую фазу в ходе процес-

са сублимации, параметры которого представлены в табл. 7. Очевидно, что наименьшая протяженность фенантролиновой π -системы (в ряду Phen < DPQ < DPPZ) в производном **1** при одной и той же стерической загруженности донорного катехолатного лиганда 3,6-Cat затрудняет реализацию стекинг-взаимодействий, облегчая переход вещества в паровую фазу.

Таким образом, термическое поведение хромофора **1** делает его подходящим кандидатом для дальнейшего тестирования фотофизических характеристик, в частности фотовольтаической активности, в лабораторных прототипах солнечных элементов — многослойных гетеропереходных устройствах, формируемых по технологии “испарение–осаждение”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований синтезирован и полностью охарактеризован ряд новых хромофоров вида “ α -диимин–Ni^{II}–катехолат”, обладающих интенсивным поглощением электромагнитного излучения в области видимого и ближнего ИК-спектра. Исследованы термические свойства соединений, что позволило рекомендовать катехолатный комплекс Ni^{II} с фенантролином для дальнейших исследований по его использованию в качестве рабочего компонента многослойных оптоэлектрических устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр ИМХ РАН”.

Структуры комплексов **1** · ТГФ, **2** · C₇H₈ и **3** исследованы на оборудовании ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Структура соединения **2** · CH₂Cl₂ изучена на рентгеновском пучке станции “Белок” Курчатовского центра синхротронного излучения в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” (Москва, Россия).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-00351).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Раздел содержит дополнительные данные рентгеноструктурных экспериментов, электронной спектроскопии поглощения в конденсированном состоянии, а также квантово-химических расчетов для исследованных соединений (табл. S1). Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного анализа комплексов **1–3**; табл. S2. Рассчитанные вертикальные электронные переходы в оптимизированных комплексах Ni^{II} **1–3** по данным TD-DFT mPW1PW91/6-31+g(d) в ТГФ; табл. S3. Данные масс-спектрометрии для комплексов Ni^{II} **1–3**, рис. S1. ЭСП суспензий комплексов Ni^{II} **1–3** в вазелиновом масле; рис. S2. $E_T^N(\lambda)$ зависимости комплексов Ni^{II} **1–3**. Фигурами показаны экспериментальные точки, прямыми линиями — линейная аппроксимация $E_T^N(\lambda)$; рис. S3. Виды граничных орбиталей для комплекса **2** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.; рис. S4. Виды граничных орбиталей для комплекса **3** по данным DFT-расчетов. Приведена изоповерхность 0.03 а.е.; рис. S5. Температурная зависимость давления насыщенного пара для фенантролин-содержащего комплекса Ni^{II} **1**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weil T., Vosch T., Hofkens J. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 48. P. 9068. <https://doi.org/10.1002/anie.200902532>
2. Christiansen P.L., Sorensen M.P., Scott A.C. *Nonlinear Science at the Dawn of the 21st Century*. Berlin: Springer Berlin, 2000. https://doi.org/10.1007/3-540-46629-0_9
3. Mitschke F. *Fiber optics*. Berlin: Springer Berlin, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52764-1>
4. Curreli S., Deplano P., Faulmann C. et al. // *Inorg. Chem.* 2004. V. 43. № 16. P. 5069. <https://doi.org/10.1021/ic0496469>
5. Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S. et al. // *Nat. Methods*. 2008. V. 5. P. 763. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1248>
6. Yam V.W.-W., Au V.K.-M., Leung S.Y.-L. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. № 15. P. 7589. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00074>
7. Baggaley E., Weinstein J.A., Williams J.G. // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. № 15–16. P. 1762. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.018>
8. Baise A., Teucher I., Labes M. // *Appl. Phys. Lett.* 1972. V. 21. P. 142. <https://doi.org/10.1063/1.1654317>
9. Krebs P., Sackmann E., Schwarz J. // *Chem. Phys. Lett.* 1971. V. 8. № 5. P. 417. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(71\)80416-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(71)80416-5)
10. Reinders A., Verlinden P., Van Sark W. et al. *Photovoltaic Solar Energy. From Fundamentals to Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017.
11. Giribabu L., Kanaparthi R.K., Velkannan V. // *TCR.* 2012. V. 12. № 3. P. 306. <https://doi.org/10.1002/tcr.201100044>
12. Sekar N., Gehlot V.Y. // *Resonance*. 2010. V. 15. P. 819. <https://doi.org/10.1007/s12045-010-0091-8>
13. Tyagi V., Rahim N.A.A., Rahim N.A. et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2013. V. 20. P. 443. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>
14. Смирнова Е.А., Беседина М.А., Карушев М.П. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 5. С. 808.
15. Ward M.D. // *J. Solid State Electrochem.* 2005. V. 9. P. 778. <https://doi.org/10.1007/s10008-005-0668-4>
16. Bange K., Gambke T. // *Adv. Mater.* 1990. V. 2. № 1. P. 10. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020103>
17. Mortimer R.J. // *Chem. Soc. Rev.* 1997. V. 26. P. 147. <https://doi.org/10.1039/CS9972600147>
18. Nejad M.A.F., Ranjbar S., Parolo C. et al. // *Mater. Today*. 2021. V. 50. P. 476. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.06.015>
19. Griffiths J. *Colour and Constitution of Organic Molecules*. Cambridge: Acad. Press, 1976.
20. Griffiths J. // *Color. Technol.* 1981. V. 11. № 1. P. 37. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1981.tb03714.x>
21. Waring D.R., Hallas G. *The Chemistry and Application of Dyes*. Boston: Springer, 1990.

22. *Kramer W.W., Cameron L.A., Zarkesh R.A. et al.* // Inorg. Chem. 2014. V. 53. № 16. P. 8825.
<https://doi.org/10.1021/ic5017214>
23. *Bubnov M.P., Teplova I.A., Druzhkov N.O. et al.* // Chem. Sci. J. 2015. V. 127. P. 527.
<https://doi.org/10.1007/s12039-015-0805-2>
24. *Pashanova K.I., Bitkina V.O., Yakushev I.A. et al.* // Molecules. 2021. V. 26. № 15. P. 4622.
<https://doi.org/10.3390/molecules26154622>
25. *Pashanova K.I., Ershova I.V., Trofimova O.Yu. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 23. P. 8175.
<https://doi.org/10.3390/molecules27238175>
26. *Pashanova K.I., Ershova I.V., Yakushev I.A. et al.* // Polyhedron. 2023. V. 243. P. 116527.
<https://doi.org/10.1016/j.poly.2023.116527>
27. *Cameron L.A., Ziller J.W., Heyduk A.F.* // Chem. Sci. 2016. V. 7. P. 1807.
<https://doi.org/10.1039/C5SC02703A>
28. *Yamada S., Matsumoto T., Chang H.-C.* // Chem. Eur. J. 2019. V. 25. № 35. P. 8268.
<https://doi.org/10.1002/chem.201900172>
29. *Romashev N.F., Abramov P.A., Bakaev I.V. et al.* // Inorg. Chem. 2022. V. 61. № 4. P. 2105.
<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c03314>
30. *BaniKhaled M.O., Becker J.D., Koppang M. et al.* // Cryst. Growth Des. 2016. V. 16. № 4. P. 1869.
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01291>
31. *Deibel N., Schweinfurth D., Fiedler J. et al.* // Dalton Trans. 2011. V. 40. № 38. P. 9925.
<https://doi.org/10.1039/C1DT10856E>
32. *Ghosh P., Begum A., Herebian D. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. № 5. P. 563.
<https://doi.org/10.1002/anie.200390162>
33. *Tahara K., Ashihara Y., Higashino T. et al.* // Dalton Trans. 2019. V. 48. № 28. P. 7367.
<https://doi.org/10.1039/C8DT05057K>
34. *Archer S., Weinstein J.A.* // Coord. Chem. Rev. 2012. V. 256. № 21–22. P. 2530.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.07.010>
35. *Sobotka S., Noßler M., Ostericher A.L. et al.* // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 6. P. 1314.
<https://doi.org/10.1002/chem.201903700>
36. *Brown D.G., Hughes W.J.* // Z. Naturforsch B. 1979. V. 34. № 10. P. 1408.
<https://doi.org/10.1515/znB-1979-1012>
37. *Brown D.G., Hughes W.J., Knerr G.* // Inorg. Chim. Acta. 1980. V. 46. P. 123.
[https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)84179-1](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)84179-1)
38. *Brown D.G., Reinprecht J.T., Vogel G.C.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1976. V. 12. № 5. P. 399.
[https://doi.org/10.1016/0020-1650\(76\)80050-5](https://doi.org/10.1016/0020-1650(76)80050-5)
39. *Buchanan R.M., Wilson-Blumenberg C., Trapp C. et al.* // Inorg. Chem. 1986. V. 25. № 17. P. 3070.
<https://doi.org/10.1021/ic00237a029>
40. *Трофимова О.Ю., Пашанова К.И., Ершова И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 9. С. 1154.
41. *Miao Q., Gao J., Wang Z. et al.* // Inorg. Chim. Acta. 2011. V. 376. № 1. P. 619.
<https://doi.org/10.1016/j.ica.2011.07.046>
42. *Davis C.C., Murphy T.E.* // IEEE Signal Process. Mag. 2011. V. 28. P. 147.
<https://doi.org/10.1109/MSP.2011.941096>
43. *Tahara K., Kadowaki T., Kikuchi J.-I. et al.* // BCSJ. 2018. V. 91. № 11. P. 1630.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.20180187>
44. *Pashanova K.I., Lazarev N.M., Zolotukhin A.A. et al.* // ChemistrySelect 2024. V. 9. № 15. P. e202304536.
<https://doi.org/10.1002/slct.202304536>
45. *Райхардт К.* Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 202.
46. *Fukin G.K., Cherkasov A.V., Shurygina M.P. et al.* // Struct. Chem. 2010. V. 21. P. 607.
<https://doi.org/10.1007/s11224-010-9590-1>
47. *van der Tol E.B., van Ramesdonk H.J., Verhoeven J.W. et al.* // Chem. Eur. J. 1998. V. 4. № 11. P. 2315. 3.0.CO;2-E
48. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A.* // Cryst. Res. Technol. 2020. V. 55. № 5. P. 1900184.
<https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
49. Bruker. APEX3, SAINT and SADABS. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2016.
50. *Krause L., Herbst-Irmer R., Sheldrick G.M. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2015. V. 48. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S1600576714022985>
51. *Kabsch W.* // Acta Crystallogr., Sect. D. 2010. V. 66. P. 125.
<https://doi.org/10.1107/S0907444909047337>
52. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
53. *Sheldrick G.M.* // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
54. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Crystallogr. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
55. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука, 1981.
56. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* // Revision D.01. Gaussian, Inc. Wallingford CT. 2013.
57. *O'Boyle N.M., Tenderholt A.L., Langner K.M.* // J. Comput. Chem. 2008. V. 29. № 5. P. 839.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20823>
58. *Laurent A.D., Jacquemin D.* // Int. J. Quant. Chem. 2013. V. 113. № 17. P. 2019.
<https://doi.org/10.1002/qua.24438>
59. *Poddel'sky A.I., Cherkasov V.K., Abakumov G.A.* // Coord. Chem. Rev. 2009. V. 253. № 3–4. P. 291.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2008.02.004>

60. Alkhatib Q., Helal W., Marashdeh A. // RSC Adv. 2022. V. 12. P. 1704.
<https://doi.org/10.1039/D1RA08795A>
61. Малеева А.В., Трофимова О.Ю., Якушев И.А. // Коорд. химия. 2023. Т. 49. № 7. С. 412.
62. Арсеньева К.В., Климашевская А.В., Арсеньев М.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2024. Т. 72. № 1. С. 117.
63. Pashanova K.I., Lazarev N.M., Kukinov A.A. et al. // ChemistrySelect. 2022. V. 7. № 10. P. e202104477.
<https://doi.org/10.1002/slct.202104477>
64. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Бином, 2015.

“DIIMINE–Ni^{II}–CATECHOLATE” CHROMOPHORES BASED ON PHENANTHROLINE- TYPE LIGAND SYSTEMS: MOLECULAR STRUCTURE, “LIGAND-TO-LIGAND” CHARGE TRANSFER, AND THERMAL BEHAVIOR

K. I. Pashanova^{a,*}, I. A. Yakushev^b, N. M. Lazarev^a, A. A. Zolotukhin^a, T. A. Kovylnina^a,
A. V. Klimashevskaya^a, M. V. Arsenyev^a, O. V. Sulimova^b, P. V. Dorovatovskii^c, A. V. Piskunov^a

^aRazuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, 603137 Russia

^bKurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

^cNational Research Centre “Kurchatov Institute”, Moscow, 123182 Russia

*e-mail: pashanova@iomc.ras.ru

A series of chromophoric complexes Ni^{II}(3,6-Cat)(Phen) (**1**), Ni^{II}(3,6-Cat)(DPQ) (**2**) and Ni^{II}(3,6-Cat)(DPPZ) (**3**) (where 3,6-Cat is 3,6-di-tert-butyl-catecholate dianion) has been synthesized using 1,10-phenanthroline (Phen), dipyrido[3,2-d:2',3'-f]quinoxaline (DPQ), and dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine (DPPZ). Chromophores **1–3** have a slightly distorted planar structure of the coordination environment and undergo photoinduced ligand-to-ligand intramolecular charge transfer (HOMO_{donor} → LUMO_{acceptor}), thus demonstrating strong light absorption in visible and near-IR regions. Complexes **1–3** are characterized by high thermostability and complete transition to the vapor phase under reduced pressure conditions. Compound **1** has high volatility, which makes it a suitable candidate for further testing in the fabrication of optoelectronic devices by “evaporation-deposition” technology.

Keywords: nickel(II), catecholate, phenanthroline, charge transfer, single crystal X-ray diffraction, thermochemical properties