

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Создание новых типов металлокомплексных систем на основе формазановых лигандов с управляемым координационным окружением и разнообразными формами координационного узла является одним из перспективных направлений координационной и супрамолекулярной химии. Потребность в материалах, полученных на их основе и обладающих практическими свойствами (каталитическими, флуоресцентными, биологическими, магнитными и т.д.), не ослабевает на протяжении десятилетий, а успехи в регулировании структуры и свойств комплексных соединений всегда были связаны с разработкой лигандов новой архитектуры. Направленный синтез подобных комплексных соединений связан, главным образом, с возможностью широкого варьирования тонкого строения формазановой лигандной системы (наличие различных по природе донорных атомов и координационно-активных заместителей), что существенно сказывается на структуре и физико-химических свойствах внутрикомплексных соединений (ВКС).

Перспективен способ конструирования металлокомплексов, заключающийся в связывании нескольких формазановых группировок разнообразными по своей природе линкерами и мостиками, что позволяет реализовать полидентатную формазановую молекулу с различной степенью геометрической свободы хелатирующих фрагментов. Подобная стратегия открывает широкие перспективы для создания на основе новых *бис*-формазанов моно- и полиядерных комплексных соединений, обладающих специфическим каталитическим поведением в окислительно-восстановительных процессах и в реакции олигомеризации α -олефинов. Современный опыт создания металлокомплексных катализаторов показывает, что многие каталитические процессы чрезвычайно чувствительны к изменению состава и строения металлохелатного узла, на особенности формирования которого оказывает влияние лигандное окружение.

Цель работы заключается в целенаправленном конструировании и установлении закономерностей между каталитическими свойствами и структурой реализующихся металлокомплексов в зависимости от природы металла-комплексообразователя и строения органических *бис*-бензтиазолилформазанов с различным типом сопряжения. Поставленная цель включала решение следующих задач:

- синтез металлокомплексов на основе новых *бис*-лигандов, содержащих в одной молекуле несколько центров координации, используя различные по своей природе линкеры (бензидин, тиоэтиленовые и оксиэтиленовые функциональные фрагменты) и изучение их состава и строения с помощью физико-химических методов исследования (элементный анализ, масс-спектрометрия, ИК-, электронная- и ЯМР-спектроскопия, магнетохимия, РСА);

- изучение строения и комплексообразующих свойств полученных *бис*-лигандов с ионами металлов (Ni(II), Pb(II), Cu(II), Fe(II), Pd(II)) в сравнении с соответствующими модельными *моно*-формазами;
- установление корреляции между составом и строением металлохелатного узла кристаллических бензтиазолилформазанатов и их каталитическими свойствами в окислительно-восстановительных реакциях и в реакции олигомеризации α -олефинов.

Научная новизна. Впервые синтезированы координационные соединения Ni(II) и Cu(II) с гетероциклическими *бис*-лигандами, сопряжение формазановых группировок в которых осуществлено при участии различных линкеров (бензидин, тиоэтиленовые и оксиэтиленовые фрагменты).

Экспериментально установлено, что природа и характер сопряжения в *бис*-формазамах оказывает влияние на комплексообразующее поведение лигандов в растворе с ионами Ni(II), Cu(II), Pb(II) и Pd(II). Степень стереоподвижности формазановых фрагментов в составе молекулы обуславливает различное строение полученных на их основе кристаллических металлокомплексов. Так, на основе *бис*-формазапов, сопряженных при помощи бензидинового фрагмента, синтезированы металлокомплексы Ni(II) и Cu(II) состава L_2M с координационным узлом NiN_6 октаэдрического строения. Использование тиоэтиленовых фрагментов в качестве линкера способствует образованию биядерных хелатов никеля(II) с координационным узлом NiN_6 сильно искаженно-октаэдрической формы, на основе оксиэтиленосодержащих *бис*-формазапов – биядерные комплексы никеля(II) и меди(II) с координационным узлом NiN_4 тетраэдрического строения.

Впервые методом РСА установлено строение монокристаллических 1-(2-хлорофенил)-3-(*n*-бутил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната никеля(II), 1-(2-хлорофенил)-3-(*n*-бутил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната железа(II), 1-(4-хлорофенил)-3-(*n*-бутил)-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната железа(II), 1,3-дифенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазаната палладия(II), а также 1-(2-метоксифенил)-3-(тиенил-2)-5-(бензтиазол-2-ил)формазапа и 1,5-бис-(бензальдегидокси)-3-оксопентана, служащего прекурсором для синтеза *бис*-формазапов.

Показано, что состав и строение синтезированных металлокомплексных соединений никеля(II) и меди(II) определяет их каталитическую активность и селективность в окислительно-восстановительных реакциях и в реакции олигомеризации α -олефинов. Установлено, что моноядерные хлорсодержащие формазанаты никеля(II) состава L_2Ni с координационным узлом NiN_6 октаэдрической формы обладают высокой активностью в окислительно-восстановительном катализе, а при олигомеризации этилена способствуют селективному образованию бутенов (95%). Использование в реакции олигомеризации этилена биядерных хелатов никеля(II) с координационным узлом NiN_6 сильно искаженно-октаэдрического строения на основе тиоэти-