

# ХЛОРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОМПЛЕКСАХ С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ ИЗОТРИТИОНДИТИОЛОМ

*Кошова А.Ю., Стародуб В.А.*

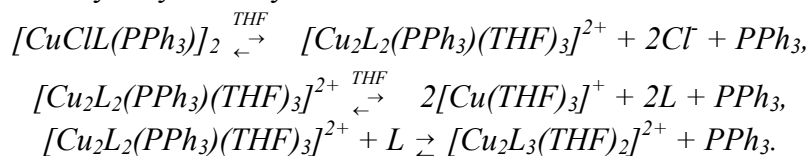
Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина  
anna.koshova@chemie.uni-karlsruhe.de

В последние годы возрастающий интерес исследователей направлен на комплексообразующие свойства 4,5-алкенилдитио-1,3-дитиол-2-тионов (*dmit*), тетракис(алкилтио)-тетратиофульваленов и бис(алкилендитио)-тетратиофульваленов. Интерес к комплексам *dmit* связан с их необычными электрофизическими свойствами – многие из них являются синтетическими металлами, а некоторые и сверхпроводниками.

Данная работа посвящена синтезу и всестороннему исследованию комплексов  $\text{CuCl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  с 5-пиридин-2-ил-5,6-дигидро-[1,3]дитиоло[4,5-b][1,4]дитиин-2-тионом (*L*).

*L* был синтезирован нами по реакции циклического присоединения 2-винилпиридина к *dmit* (аналогичной реакции Дильса-Альдера) и использован для синтеза новых комплексов хлоридов переходных металлов.

$\text{CuCl}$  образует с *L* и трифенилфосфином биядерный комплекс состава  $[\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$  (*I*). Исследование раствора комплекса *I* в *THF* методом электроспрей-ионизации (*ESI*) позволяет нам предположить следующую схему диссоциации:



На основании исследований методом *ESI* можно сделать важные выводы как о стабильности комплекса *I*, так и о возможности превращения его в димерный комплекс с мостиковым лигандом *L*.

Действительно, из насыщенного раствора комплекса *I* с течением времени образуются кристаллы биядерного комплекса  $[\text{CuCl}(\text{L})]_2$ . В данном комплексе лиганд координирован тридентатно и выполняет мостиковую функцию.

$\text{ZnCl}_2$  образует с *L* и трифенилфосфином комплекс состава  $[\text{ZnCl}_2(\text{L})(\text{PPh}_3)]$ , в растворе которого происходит постепенное гетеролитическое расщепление связей  $\text{C}-\text{S}$  в координированном лиганде, что приводит к образованию иона  $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$ , 2-этинилпиридина и иона трифенил-пиридилэтил-фосфония  $\text{PPh}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Py})^+$  ( $\text{P-N}$ )<sup>+</sup>. Далее образуется нейтральный комплекс с координированным по атому азота катионом:



С хлоридом никеля лиганд образует комплекс  $\text{NiCl}_2\text{L}_2$ . В этом комплексе *L* координирован бидентатно: по атому азота пиридинского фрагмента и атому серы тиольной группы.

Авторы выражают благодарность др. Александру Ротенбергеру за выполнение *РСА* и помощь в расшифровке структур, дипл.-хим. Ральфу Бургерту за проведение исследований методом *ESI* и проф. Дитеру Фенске за предоставленную возможность выполнения эксперимента в Институте неорганической химии университета г.Карлсруэ (Германия).