

УДК 547.853.1 + 544.139

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ
ДИБЕНЗО[b,i]-1,4,8,11-ТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ
И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЕВОГО (II) КОМПЛЕКСА
5,7,12,14-ТЕТРАМЕТИЛ-6,13-ДИБЕНЗОИЛДИБЕНЗО[b,i]-
1,4,8,11-ТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА**

В.Д. Орлов¹, В.Г. Удовицкий², О.В. Шишкин³, Н.Н. Колос¹

Синтезирован никелевый комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-добензоилдобензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена, проанализированы особенности его пространственного строения с использованием рентгеноструктурного анализа.

Ключевые слова: органические полупроводники, никелевый комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-добензоилдобензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена, рентгеноструктурный анализ.

Органические полупроводники, обладающие макроциклическим строением молекул, в настоящее время находят все более широкое применение в технике, в частности, при создании различных устройств молекулярной электроники – полевых транзисторов, носителей информации, химических сенсоров и пр.[1-4].

Исследование газовых сенсоров на основе добензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена и его комплексов с металлами выявило их высокую чувствительность к токсичным газам акцепторной природы (Cl₂, NO_x, O₃) [3-5]. Эти вещества вследствие наличия прочного макроциклического каркаса обладают высокой химической и термической стабильностью, хорошо возгоняются и напыляются в вакууме, что дает возможность получать их тонкие пленки по современной и воспроизводимой технологии. Их сенсорные свойства, прежде всего, зависят от степени планарности молекул макроцикла, которая, в свою очередь, определяется такими факторами как координационное число и ковалентный радиус металла, размер, характер и расположение заместителей в макроциклическом лиганде.

Оптимальным для целей сенсорики является планарное строение комплекса, так как при этом достигается максимальная стабилизация всей π-электронной системы молекулы. По мере отклонения от копланарности эта система дестабилизируется [6], возрастает автономность отдельных фрагментов молекулы, и, как следствие, вероятность электрофильного замещения в бензольных ядрах при контакте макроциклического комплекса с вышеуказанными газами, что, в свою очередь, обуславливает необратимость процессов хемосорбции. А это приводит к деградации характеристик сенсоров. В то же время, незначительные нарушения планарности макромолекулы в сочетании со специфическими свойствами иона металла или заместителей в лиганде, могут оказать влияние на селективность сорбции тех или иных газов, что повышает перспективность таких комплексов.

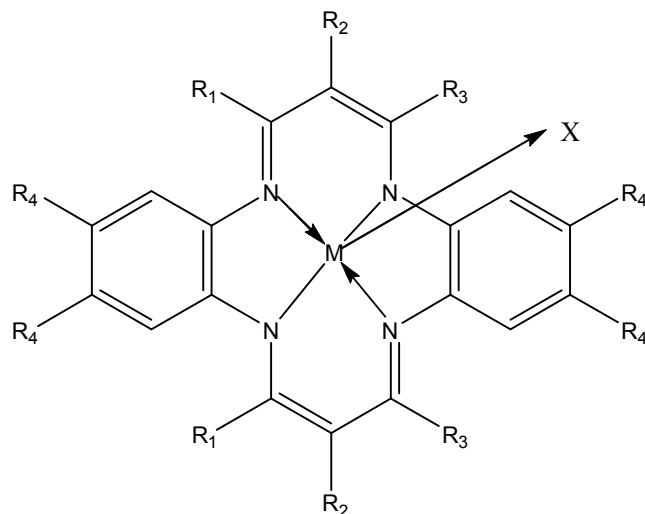
Следует также иметь в виду, что обсуждаемые комплексы представляют интерес и как катализаторы, сорбенты, пигменты, ингибиторы коррозии, биологически-активные соединения и пр.. В этих случаях частичное нарушение планарности общей π-электронной системы, обусловленное введением специфических заместителей, допустимо и может оказаться полезным для проявления этих свойств. Довольно подробно свойства и обусловленные ими различные применения веществ и материалов на основе дибензотетрааза[14]аннулена освещены в недавно опубликованном обзоре [7] и цитированных в нем публикациях.

¹ Харьковский национальный университет имени В.Н.Каразина. 61077, Харьков, пл. Свободы, 4.

² Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины. 61077, Харьков, пл. Свободы, 6.

³ Научно-технологический центр «Институт «Монокристаллов» НАН Украины. 61001, г. Харьков, пр. Ленина, 60

Примером соединения из ряда тетраазааннуленов, имеющего плоское строение, является его никелевый комплекс **I**, в котором максимальное отклонение атомов от средней плоскости не превышает 0,04 Å [8].



$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$ (**I**); $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = H$ (**II-VII**); $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = CH_3$ (**VIII**);
 $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = C_6H_4-CH_3-n$, $R_4 = H$ (**IX**); $R_1 = R_4 = H$, $R_2 = COCH_3$, $R_3 = CH_3$ (**X**);
 $R_1 = R_4 = H$, $R_2 = OCOC_2H_5$, $R_3 = CH_3$ (**XI**); $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = COC_6H_5$, $R_4 = H$ (**XII**);
 $M = Ni$ (**I, II, VIII-X, XII**), Co (**III, VI, XI**), Fe (**IV, VII**), Mn (**V**);
 $X =$ отсутствует (**I-V, VIII-X, XII**), $C \equiv N$ (**VI**), C_6H_5 (**VII**), NO (**XI**).

Увеличение ковалентного радиуса иона двухвалентного металла (**M**) приводит к его выходу из плоскости атомов азота и к существенному разуплощению лиганда. Так, в ряду соединений **II-V** наиболее планарным остается никелевый комплекс **II** [4], а увеличение размеров атома металла при переходе от Co к Mn (соединения **III-V**) приводит к увеличению эндоциклических торсионных углов в макроциклическом лиганде на величину до 14° .

Важную роль играет координационное число металла. Сравнение комплексов Co и Fe с координационными числами 4 и 5 (соединения **III** и **VI**, **IV** и **VII** соответственно) показало, что дополнительная координация металла приводит к уменьшению его отклонения от плоскости атомов азота с 0,23 Å до 0,20 Å для комплексов Co и с 0,60 Å до 0,23 Å для комплексов Fe . Можно ожидать, что для комплексов Ni , имеющего меньший ковалентный радиус, дополнительная координация не окажет существенного влияния на геометрию макромолекулы.

Сильное влияние на конформацию макроциклического лиганда оказывает наличие заместителей в аминоазопреновом фрагменте. Незамещенный комплекс **I**, как уже указывалось выше, имеет плоское строение. Введение метильных групп в положения 1, 4, 8 и 11 макроцикла (соединения **II-V**) приводит к тому, что лиганд принимает кресловидную конформацию [9] вследствие отталкивания между атомами водорода заместителей и бензольных ядер. Двугранные углы, образуемые координационной плоскостью атома металла с метильными группами, колеблются в интервале $30-50^\circ$, а с плоскостями ароматических ядер $21-24^\circ$. При этом отклонения двух фениленовых колец от плоскости атомов азота примерно одинаково. Аналогичное плоское строение имеет и соединение **VIII** [10], в котором отсутствуют неблагоприятные невалентные взаимодействия между метильными группами и бензольными ядрами.

Введение третьего объемного R_2 заместителя, такого как *n*-толильный радикал в аминоазопреновый фрагмент (комплекс **IX**) на структуре макроцикла отражается незначительно; вероятно, из-за того, что метильные группы уже выведены из плоскости π -системы.

Асимметричное расположение заместителей в соединении **X** [7] приводит к искажению кресловидной конформации лиганда. Неблагоприятные невалентные взаимодействия между метильными группами и одним из ароматических колец приводят к существенно большему отклонению последнего от координационной плоскости атома никеля по сравнению с другим

фениленовым фрагментом (соответствующие углы 25° и 12°). Аналогичная картина наблюдается и в комплексе Со (**XI**) с координационным числом металла 5 [11].

Нами проведено рентгеноструктурное исследование никелевого(II) комплекса 5,7,12,14-тетраметил-6,13-добензоилдибензо[*b,i*]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулена (**XII**). В кристалле (рис. 1, табл. 1-3) эта молекула находится в частном положении симметрии, проходящей через атом никеля и середины связей C_1-C_{1a} , C_3-C_{3a} , C_7-C_{7a} и C_9-C_{9a} . Атом N_1 имеет плоско-квадратную координацию. Отклонения атомов от среднеквадратичной плоскости Ni , N_1 , N_2 , N_{1a} , N_{2a} не превышает $0,01 \text{ \AA}$. Шестичленные хелатные циклы имеют конформацию неравномерно уплощенной ванны. Отклонения атомов Ni и C_5 от среднеквадратичной плоскости N_1 , C_4 , C_6 и N_2 составляют $0,48(1)$ и $0,09(1) \text{ \AA}$ соответственно. Пятичленные хелатные циклы имеют конформацию «конверт». Отклонение атома Ni от плоскостей остальных атомов обоих циклов составляют $-0,63(1)$ и $0,58(1) \text{ \AA}$ соответственно. В целом макроциклический лиганд имеет кресловидную форму, характерную для тетраметилзамещенных производных тетраазааннулена [7]. Сопряженная система лиганда неплоская (см. табл. 2), что обусловлено, по-видимому, укороченными внутримолекулярными контактами $H_{8a}\dots H_{18}$ $2,26(1) \text{ \AA}$ (тогда как сумма ван-дер-ваальсовых радиусов составляет $2,32 \text{ \AA}$), $H_{8a}\dots C_{18}$ $2,60(1) \text{ \AA}$ ($2,87 \text{ \AA}$), $C_8\dots C_{18}$ $3,04(1) \text{ \AA}$ ($3,42 \text{ \AA}$), $C_8\dots H_{18}$ $2,53(1) \text{ \AA}$, $H_{2a}\dots C_{10}$ $2,61(1) \text{ \AA}$, $C_2\dots H_{10a}$ $2,68(1) \text{ \AA}$, $C_2\dots C_{10}$ $3,07(1) \text{ \AA}$ и $H_{2a}\dots C_4$ $2,82(1) \text{ \AA}$. Однако длины связей в сопряженной системе в значительной степени выравнены (см. табл. 1), что свидетельствует о сильной делокализации π -электронной системы, характерной для комплексов металлов с тетраазааннуленовыми лигандами [7].

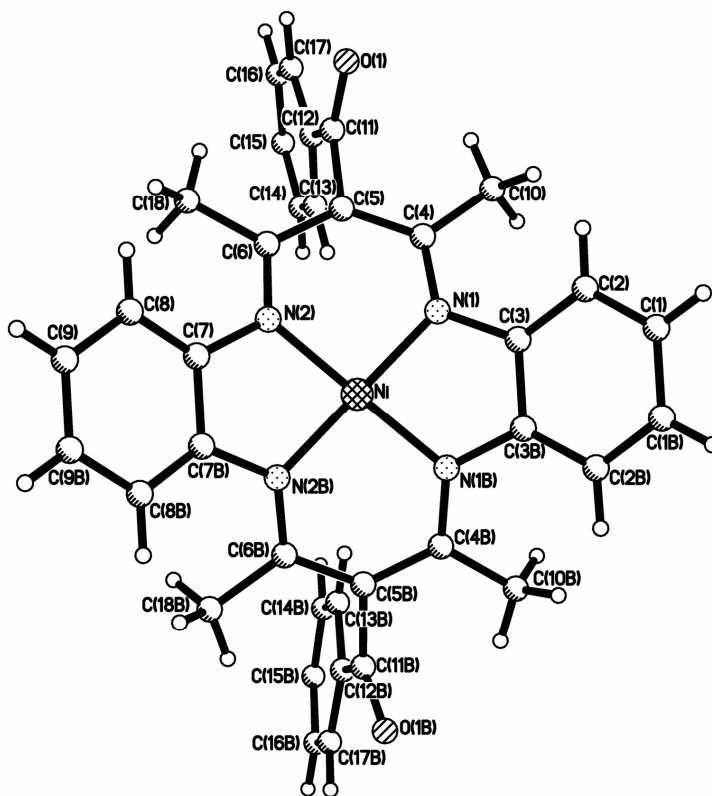


Рисунок 1. Строение комплекса XII по данным рентгеноструктурного исследования. Молекула кристаллизационного растворителя на рисунке не приведена. Атомы N_{1B} , N_{2B} , O_{2B} , $C_{1B}\dots C_{18B}$ – симметрические эквиваленты соответствующих атомов N_1 , N_2 , O_2 , $C\dots C_{18}$ (операция симметрии: $x, 1.5-y, z$).

Обращает на себя внимание некопланарность орто-фенилендиаминовых фрагментов N_1 , N_{1a} , $C_1\dots C_3$, $C_{1a}\dots C_{3a}$ и N_2 , N_{2a} , $C_7\dots C_9$, $C_{7a}\dots C_{9a}$. Отклонение симметрично связанных пар атомов азота от плоскостей ароматических колец составляет $-0,25(1)$ и $-0,17(1) \text{ \AA}$, соответственно.

Бензоильная группа при атоме C_5 повернута практически перпендикулярно относительно плоскости C_4, C_5, C_6 [торсионные углы $C_4-C_5-C_{11}-O_1 = 74,7(8)^\circ$, $C_6-C_5-C_{11}-C_{17} = 99,1(7)^\circ$] и слегка разуплощена; фенильное кольцо $C_{12}\dots C_{17}$ повернуто относительно карбонильной группы на $14(1)^\circ$ (торсионный угол $O_1-C_{11}-C_{12}-C_{17}$). Такое расположение бензоильного заместителя, вероятно, обусловлено неблагоприятными невалентными взаимодействиями между атомами C_{11} и H_{10b} , C_{12} и H_{18b} (расстояние 2,60(1) и 2,84(1) Å, соответственно; сумма вандерваальсовых радиусов равна 2,87 Å).

Укороченными внутримолекулярными контактами, приведенными выше, обусловлено, вероятно, и увеличение валентного угла $C_4-C_5-C_6$ до $125,9(5)^\circ$.

Фениленовые фрагменты отклоняются от координационной плоскости атома никеля в стороны, противоположные бензоильным заместителям. Углы между среднеквадратичными плоскостями $Ni, N_1, N_2, N_{1a}, N_{2a}$ и бензольных колец составляют $38,2(5)^\circ$ и $32,7(5)^\circ$ соответственно, что несколько выше, чем в других тетраметильных производных тетраазааннулена ($20-25^\circ$) [12]. Обращает на себя внимание различное отклонение фениленовых фрагментов лиганда от координационной плоскости никеля. Такое расхождение характерно только комплексам металлов с асимметрично замещенными тетраазааннуленами. Поскольку в данном соединении метильные и бензоильные группы расположены симметрично, то такое расхождение не может быть обусловлено внутримолекулярными факторами.

Таблица 1. Длины связей (в Å) в молекуле **XII**

$Ni - N_1$	1.846(5)	$Ni - N_2$	1.834(5)
$Ni - N_{1a}$	1.846(5)	$Ni - N_{2a}$	1.834(5)
$N_1 - C_3$	1.414(7)	$N_1 - C_4$	1.346(8)
$N_2 - C_6$	1.344(7)	$N_2 - C_7$	1.425(7)
$O_1 - C_{11}$	1.238(8)	$C_1 - C_2$	1.36(1)
$C_1 - C_{1a}$	1.37(2)	$C_2 - C_3$	1.405(9)
$C_3 - C_{3a}$	1.40(1)	$C_4 - C_5$	1.401(9)
$C_4 - C_{10}$	1.499(9)	$C_5 - C_6$	1.421(8)
$C_5 - C_{11}$	1.518(9)	$C_6 - C_{18}$	1.498(9)
$C_7 - C_8$	1.391(8)	$C_7 - C_{7a}$	1.40(1)
$C_8 - C_9$	1.407(9)	$C_9 - C_{9a}$	1.35(1)
$C_{11} - C_{12}$	1.492(9)	$C_{12} - C_{13}$	1.394(8)
$C_{12} - C_{17}$	1.388(9)	$C_{13} - C_{14}$	1.383(9)
$C_{14} - C_{15}$	1.37(1)	$C_{15} - C_{16}$	1.38(1)
$C_{16} - C_{17}$	1.38(1)	$C_{1b} - C_{2b}$	1.38(1)
$C_{1b} - C_{6b}$	1.33(2)	$C_{2b} - C_{3b}$	1.38(1)
$C_{3b} - C_{4b}$	1.36(2)	$C_{4b} - C_{5b}$	1.35(2)
$C_{5b} - C_{6b}$	1.36(1)		

В кристалле исследуемое соединение **XII** представляет собой кристаллосольват с бензолом в соотношении 1:1. Между молекулой комплекса и сольватной молекулой бензола имеются укороченные межмолекулярные контакты $C_7\dots H_{5ba}$ 2,68(1) Å, $C_3\dots H_{4ba}$ 2,70(1) Å и $Ni\dots H_{4ba}$ 2,80(1) Å (сумма вандерваальсовых радиусов 3,38 Å). Однако эти межмолекулярные контакты распределены по двум фрагментам и не могут быть причиной различного их положения. В кристалле есть и другие укороченные межмолекулярные контакты, в которых участвуют атомы водорода метильной группы: $H_{18c}\dots H_{15b}$ 2,29(1) Å (операция симметрии, связывающая базовую молекулу с другой 1-x, 1-y, 1-z), $H_{18b}\dots H_{10c}$ 2,01(1) Å (0,5-x, 1-y, 0,5-z). Для другой метильной группы подобные укороченные контакты не обнаружены. Расчет энергии межмолекулярных взаимодействий в кристалле методом атом-атомных потенциалов показал, что вклад атомов фениленовых колец в общую энергию межмолекулярных взаимодействий существенно отличается и составляет 20,5 ккал/моль для колец $C_1\dots C_3, C_{1a}\dots C_{3a}$ и 25,3 ккал/моль для колец $C_7\dots C_9, C_{7a}\dots C_{9a}$. Полученные данные показывают, что действие межмолекулярных сил в кристалле является уплощающим. Фениленовая группа $C_7\dots C_9, C_{7a}\dots C_{9a}$, атомы которой вносят больший

вклад в энергию межмолекулярных взаимодействий в кристалле, отклоняется на меньший угол от координационной плоскости никеля.

Таблица 2. Некоторые валентные (ω) и торсионные (τ) углы в молекуле **XII**

ω	градусы	τ	градусы
N ₁ -Ni-N ₂	94.4(2)	N ₂ -Ni-N ₁ -C ₄	-27.4(5)
N ₁ -Ni-N _{1a}	85.2(3)	Ni-N ₂ -C ₇ -C _{7a}	-19.8(3)
N ₂ -Ni-N _{1a}	179.1(2)	Ni-N ₁ -C ₄ -C ₅	13.0(7)
N ₁ -Ni-N _{2a}	179.1(2)	N ₂ -C ₇ -C _{7a} -N _{2a}	1.6(7)
N ₂ -Ni-N _{2a}	86.1(3)	N ₁ -C ₄ -C ₅ -C ₆	10.0(9)
N _{1a} -Ni-N _{2a}	94.4(2)	C ₇ -C _{7a} -N _{2a} -Ni	-19.8(3)
Ni-N ₁ -C ₃	109.9(4)	C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₂	-8.6(9)
Ni-N ₁ -C ₄	125.1(4)	C _{7a} -N _{2a} -Ni-N ₂	25.3(4)
C ₃ -N ₁ -C ₄	125.0(5)	C ₅ -C ₆ -N ₂ -Ni	-15.9(7)
Ni-N ₂ -C ₆	125.1(4)	N _{2a} -Ni-N ₂ -C ₇	25.3(4)
Ni-N ₂ -C ₇	110.1(3)	C ₆ -N ₂ -Ni-N ₁	-27.4(5)
C ₆ -N ₂ -C ₇	124.7(5)	C ₄ -N ₁ -C ₃ -C ₂	34.3(9)
C ₂ -C ₁ -C _{1a}	121.0(4)	Ni-N ₁ -C ₃ -C _{3a}	21.3(3)
C ₁ -C ₂ -C ₃	119.7(7)	C ₃ -N ₁ -C ₄ -C ₅	-168.3(5)
N ₁ -C ₃ -C ₂	126.9(6)	N ₁ -C ₃ -C _{3a} -N _{1a}	1.3(7)
N ₁ -C ₃ -C _{3a}	112.7(3)	N ₁ -C ₄ -C ₅ -C ₆	10.0(9)
C ₂ -C ₃ -C _{3a}	119.3(4)	C ₃ -C _{3a} -N _{1a} -Ni	21.3(3)
N ₁ -C ₄ -C ₅	120.8(5)	C ₄ -C ₅ -C ₆ -N ₂	-8.6(9)
N ₁ -C ₄ -C ₁₀	120.3(5)	C _{3a} -N _{1a} -Ni-N ₁	-27.0(4)
C ₅ -C ₄ -C ₁₀	118.5(5)	C ₅ -C ₆ -N ₂ -C ₇	168.9(5)
C ₄ -C ₅ -C ₆	125.9(5)	N _{1a} -Ni-N ₁ -C ₃	-27.0(4)
C ₄ -C ₅ -C ₁₁	117.3(5)	C ₆ -N ₂ -C ₇ -C ₈	-32.5(9)
C ₆ -C ₅ -C ₁₁	116.4(5)		
N ₂ -C ₆ -C ₅	120.5(5)		
N ₂ -C ₆ -C ₁₈	121.8(5)		
C ₅ -C ₆ -C ₁₈	117.6(5)		
N ₂ -C ₇ -C ₈	127.2(5)		
N ₂ -C ₇ -C _{7a}	112.7(3)		

Экспериментальная часть

5,7,12,14-Тетраметил-6,13-дibenзоилдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]аннулен (XII) получен на основе никелевого комплекса **II**, синтезированного нами по методике [6] из ацетил-ацетона, о-ФДА и хлорида никеля.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют 0.80 г (2 ммоль) соединения **II** в 15 мл сухого метиленхлорида, добавляют 5.7 г (4.2 ммоль) хлорида алюминия и в колбу при перемешивании постепенно прикапывают 2.3 мл (2 ммоль) бензоилхлорида. Далее реакционную смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения хлорида водорода. После охлаждения смесь выливают на лед, подкисляют конц. HCl, прибавляют 5 мл CH₂Cl₂ и отделяют органический слой. Водный слой экстрагируют двумя порциями (по 3-5 мл) метиленхлорида. Объединенные экстракты промывают 5 мл 5% раствора гидроксида натрия, водой и сушат хлоридом кальция. Растворитель отгоняют на роторном испарителе, а выделенные кристаллы темного цвета с металлическим блеском кристаллизуют из бензола и сушат на воздухе. Получают 0.93 г (68%) соединения **XII** (сольват с молекулой бензола) с т. пл. 296-298°C (с разложением). Найдено, %: С 73.51; Н 5.67; N 8.55. C₃₈H₃₆N₄NiO₂·C₆H₆. Вычислено, %: С 73.38; Н 5.28; N 8.15.

Рентгеноструктурный анализ соединения XII. Кристаллы ромбические. При 20° С а = 15,834(4), b = 19,173(4), c = 11,064(2) Å, V = 3359(2) Å³, d_{выч} = 1,233 г/см³, пространственная группа Pnma, Z = 4.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности 1612 отражений с $F > 6\sigma(F)$ измерены на автоматическом четырехкружном дифрактометре Syntex P2₁ (λ MoK $_{\alpha}$, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ сканирование, $2\theta_{\max} = 60^\circ$). Поглощение не учитывалось.

Структура расшифрована прямым методом с использованием комплекса программ SHELX-TLPLUS. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и в дальнейшем уточнялись по модели «наездника» с $U_{\text{изо}} = 0,08$. Уточнение для неводородных атомов полноматричным методом наименьших квадратов проведено до $R = 0,069$ ($R_w = 0,066$, $s = 2,11$). Координаты неводородных атомов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Координаты неводородных атомов ($\text{Å} \times 10^4$) молекулы **XII**

АТОМ	x	y	z	АТОМ	x	y	z
Ni	2736 (1)	7500 (1)	1678 (1)	C ₁₁	3649 (5)	5203 (4)	2006 (6)
N ₁	3020 (3)	6849 (3)	419 (4)	C ₁₂	4493 (4)	5136 (3)	2594 (6)
N ₂	2472 (3)	6847 (2)	2728 (4)	C ₁₃	5002 (4)	5720 (3)	2776 (6)
O ₁	3281 (3)	4678 (2)	1622 (5)	C ₁₄	5797 (4)	5649 (4)	3276 (6)
C ₁	2399 (4)	7141 (4)	-2789 (6)	C ₁₅	6090 (5)	5003 (4)	3600 (6)
C ₂	2647 (4)	6775 (4)	-1794 (6)	C ₁₆	5584 (5)	4423 (4)	3453 (7)
C ₃	2901 (3)	7134 (3)	-748 (5)	C ₁₇	4785 (4)	4487 (3)	2959 (7)
C ₄	3312 (3)	6203 (3)	648 (6)	C ₁₈	2781 (5)	5791 (3)	3950 (7)
C ₅	3265 (3)	5919 (3)	1813 (5)	C _{1b}	-978 (6)	7500	-17 (10)
C ₆	2815 (3)	6207 (3)	2806 (5)	C _{2b}	-540 (6)	7500	-1099 (9)
C ₇	1894 (4)	7134 (3)	3582 (5)	C _{3b}	3321 (6)	7500	-1069 (10)
C ₈	1293 (4)	6776 (4)	4258 (5)	C _{4b}	741 (6)	7500	14 (11)
C ₉	696 (4)	7147 (3)	4947 (6)	C _{5b}	313 (6)	7500	1073 (10)
C ₁₀	3781 (5)	5805 (3)	-306 (6)	C _{6b}	-545 (7)	7500	1013 (10)

Литература

1. Whyte A.M., Shuku Y., Nichol G.S., Matsushita M.M., Avaga K., Robertson N. // J. Mater. Chem.- 2012. - Vol. 22. - P. 17967-17975.
2. Bin Y., Zhao F., Huang L., Li Z., Zhang F. // Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography – SPIE - 2007.- Vol. 6827.- P. 12-(1-4).
3. Yamana M., Shinozaki H., Kashiwazaki N. // Sensors and Actuators B, Chemical. -2000. - Vol. 66. - P. 299-302.
4. Slipchenko N.I., Udovitskiy V.G., Orlov V.D. // Functional Materials.- 2003. - Vol. 10. – P. 559-564.
5. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. Физико-химические исследования некоторых фталоцианинов и тетраазааннуленов – газочувствительных компонентов химических сенсоров. Тезисы Международной конференции «Sensor-Techno-93», Санкт-Петербург, 1993, С. 283.
6. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. К.: Наукова думка, 1985. - 256 с.
7. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. // Физическая инженерия поверхности.- 2014. - т. 12. - С. 372-385.
8. Weiss M.C., Bursten B., Peng S-M., Goedken V.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. -Vol. 98. - P. 8021-8031.
9. Hashemnia S., Mehranpour A.M., Rezvani S., Rad J.A. // Synthetic Metals.- 2014.-Vol. 187.- P. 68–74.
10. Куликов О.В., Павловский В.И., Андронати С.А. // Химия гетеро-циклических соединений.- 2005.- №12. - с. 1763-1795.
11. Zhao P., Zhong C., Hunag L., Niu L., Zhang F. // Corrosion science.- 2008.-Vol. 50. - P. 2166–2171.
12. Weiss M.C., Gordon G., Goedken V.L. // Inorg. Chem. – 1977.- Vol. 16. - P.305-310.

References

1. Whyte A.M., Shuku Y., Nichol G.S., Matsushita M.M., Avaga K., Robertson N. // J. Mater. Chem.- 2012. - Vol. 22. - P. 17967-17975.
2. Bin Y., Zhao F., Huang L., Li Z., Zhang F.//Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography – SPIE - 2007.- Vol. 6827.- P. 12-(1-4).
3. Yamana M., Shinozaki H., Kashiwazaki N. // Sensors and Actuators B, Chemical. -2000. - Vol. 66. - P. 299-302.
4. Slipchenko N.I., Udovitskiy V.G., Orlov V.D. // Functional Materials.- 2003. - Vol. 10. – P. 559-564.
5. Orlov V.D., Udovitskiy V.G. Physico-chemical researches of several ftalocyaninesv and tetraazaannulenes – gazzsensitive component of chemical sensors. «SENSOR-TECHNO 93», Sankt-Peterburg, 1993, S. 283.
6. Yacimirskij K.B., Lampeka Ya.D. Physico-chemistry of metal-complexes with macrocyclic ligands. Kiev: Naukova dumka, 1985. - 256 s.
7. Orlov V.D., Udovitskiy V.G. //Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti.- 2014.- t.12.- t 3.- S. 372-385.
8. Weiss M.C., Bursten B., Peng S-M., Goedken V.L. // J. Am. Chem. Soc. – 1976. -Vol. 98. - P. 8021-8031.
9. Hashemnia S., Mehranpour A.M., Rezvani S., Rad J.A. // Synthetic Metals.- 2014.-Vol. 187.- P. 68–74.
10. Kulikov O.V., Pavlovskij V.I., Andronati S.A. // Khim. Geterotsikl. Soedin.-2005.-№ 12.- P.1763-1795.
11. Zhao P., Zhong C., Hunag L., Niu L., Zhang F.// Corrosion science.- 2008.-Vol. 50. - P. 2166–2171.
12. Weiss M.C., Gordon G., Goedken V.L. // Inorg. Chem. – 1977.- Vol. 16. - P.305-310.

Поступила в редакцию 15 августа 2014 г.

В.Д. Орлов, В.Г. Удовицкий, **О.В. Шишкин**, Н.Н. Колос. Особливості будови комплексів на основі дибензо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену. Кристалічна і молекулярна структура нікелевого (II) комплексу 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену.

Синтезовано нікелевий комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену, проаналізовано особливості просторової будови комплексу з використанням рентгеноструктурного аналізу.

Ключові слова: органічні напівпровідники, нікелевий комплекс 5,7,12,14-тетраметил-6,13-дibenзоїлдibenзо[b,i]-1,4,8,11-тетрааза[14]анулену, рентгеноструктурний аналіз.

V.D. Orlov, V.G. Udovitskiy, **O.V. Shishkin**, N.N. Kolos. Peculiarities of complexes based on dibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene. The crystal and molecular structure of nickel(II) complex 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene.

A new nickel(II) complex 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene has been Synthesized. Peculiarities of the spatial structure of the complex have been analyzed by RSA.

Key words: Organic semiconductors, 5,7,12,14-tetramethyl-6,13-dibenzoyldibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza[14]annulene, RSA.

Kharkov University Bulletin. 2014. № 1136. Chemical Series. Issue 24 (47).