

На правах рукописи

СУХИХ Таисия Сергеевна

**КОМПЛЕКСЫ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ
С ФУНКЦИОНИЛИЗОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ
2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения РАН

Научный руководитель

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Конченко Сергей Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Пискунов Александр Владимирович
ФГБУН Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
Третьяков Евгений Викторович
ФГБУН «Институт Международный томографический центр» СО РАН,
г. Новосибирск

Ведущая организация

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

Защита диссертации состоится 26 февраля 2015 года в 12-00
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте <http://niic.nsc.ru/institute/councils/disser>

Автореферат разослан «16 » января 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Одним из актуальных направлений современной химии является создание материалов для органических светодиодов (**OLED**) и другой оптоэлектроники: телекоммуникационных систем, сенсоров, преобразователей солнечной энергии и др. Гетероциклические ароматические системы рассматриваются как наиболее перспективные компоненты таких материалов. В частности, производные 2,1,3-бензотиадиазола (**btd**) являются одними из наиболее активно исследуемых люминесцирующих соединений. Производные **btd** обладают рядом полезных свойств, необходимых для создания люминесцентных функциональных материалов: они проявляют электроноакцепторные свойства и могут выступать в качестве буфера электронов; являются эффективными флюорофорами; в твердом состоянии формируют супрамолекулярные структуры за счет образования гетероатомных контактов и π - π -взаимодействий в сопряженных системах.

В настоящее время для создания OLED-устройств, фотоэлементов и красителей в качестве люминесцентных материалов широко изучаются органические полимеры, в том числе на основе **btd**. Такие полимеры обладают ценными физико-химическими свойствами: способность к эффективному транспорту зарядов; высокая интенсивность фотолюминесценции; легкость управления цветом люминесценции путем варьирования молекулярной структуры полимера; хорошие пленкообразующие свойства; возможность покрывать большие площади различной конфигурации; достаточно простой (а, следовательно, дешевой) технологией производства. Однако полимерные светоизлучающие материалы имеют и определенные недостатки: они термически и фотохимически неустойчивы; имеют широкую полосу излучения (полуширина пика ~ 200 нм, невозможность получения чистых цветов); обладают нестабильной кристаллической структурой в некоторых температурных интервалах; трудно контролировать степень полимеризации; квантовый выход электролюминесценции теоретически может достигать только 25%.

Использование комплексов *d*-элементов с органическими лигандами помогает устранить некоторые недостатки сопряженных полимеров, например повысить стабильность работы светоизлучающих диодов за счет более высокой термической, химической и фотохимической устойчивости; снять ограничение на квантовую эффективность. В частности, ограничение на квантовую эффективность снимается в фосфоресцентных координационных соединениях *d*-элементов (Ir(III), Os(II), Pt(II), Ru(II), Re(I)) и лантаноидов. Кроме того, для комплексов лантаноидов характерна узкополосная люминесценция, обусловленная *f-f*-переходами, что решает проблему получения чистых цветов.

Некоторые комплексы с лигандами – производными **btd** обладают люминесцентными свойствами. Однако комплексы как *d*-металлов, так и *f*-металлов с производными **btd** в качестве лигандов являются малоизученным классом соединений, поэтому их синтез, выявление способов координации и исследование свойств, в первую очередь – люминесцентных, является актуальной задачей.

Цели работы. Разработка методов синтеза, установление состава и строения, исследование фотофизических свойств комплексов *d*- и *f*-элементов с функционализированными производными 2,1,3-бензотиадиазола.

Поставленная цель определила следующие **задачи**:

- разработка методов синтеза новых лигандов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола (**4-NH₂-btd**): кетоиминов и дииминов;
- разработка методов синтеза новых комплексов *d*-элементов (Zn, Ir, Ru) с btd, 4-NH₂-btd, 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолатом (**4-O-btd**)⁻ и 4-(2,1,3-бензотиадиазол-4-иламино)-пент-3-ен-2-онатом (**acnacbtbd**)⁻;
- разработка методов синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов редкоземельных элементов (**РЗЭ** = Y, Eu, Sm, Er и Yb) с (4-NH-btd)⁻, (4-O-btd)⁻ и (acnacbtbd)⁻;
- исследование состава и строения полученных соединений, определение способов координации исследуемых гетероциклических лигандов методами: элементного анализа, рентгеноструктурного анализа (**РСА**), рентгенофазового анализа (**РФА**), спектроскопии ЯМР, электронной спектроскопии поглощения;
- исследование фотолюминесцентных свойств полученных комплексов и лигандов в твердом состоянии и в растворе.

Научная новизна. Разработаны методики синтеза 27 новых гетеролигандных комплексов с производными btd. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено строение 19 комплексных соединений и 6 органических производных btd. Впервые исследованы фотолюминесцентные свойства полученных соединений.

Получен первый пример комплекса с переносом заряда (**КПЗ**), в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: 4-NO₂-btd-4-NH₂-btd, где **4-NO₂-btd** = 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол.

Разработана методика синтеза нового β-кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола – Насnacbtbd. Установлено, что в реакциях солей *d*- и *f*-элементов с этим соединением образуются комплексы состава [M(acnacbtbd)₂] (M = Zn, Co) и [M(acnacbtbd)₃] (M = Eu, Sm).

Впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы Zn с 4-NH₂-btd и Ir с btd, 4-NH₂-btd и (4-O-btd)⁻. Также впервые получен гетеролигандный комплекс Ru с бипиридином и (4-O-btd)⁻.

Установлено, что реакции Y(N(SiMe₃)₂)₃ с 4-OH-btd и 4-NH₂-btd приводят к депротонированию последних и образованию комплексов, в которых соотношение Y : R-btd равно 1 : 3. Методом РСА установлено строение комплекса [Y₂(4-NH-btd)₆(ТГФ)].

Впервые для получения гетеролигандных комплексов лантаноидов с дибензоилметанатом и (4-O-btd)⁻ предложены два разных подхода и определены условия, в которых образуются комплексы [Ln₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] (Ln = Er, Yb), [Ln₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] (Ln = Er, Yb, Dy, Sm, Eu, Y) и [Eu₃(dbm)₄(4-O-btd)₅].

Практическая значимость. Результаты рентгеноструктурного исследования включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSD). Получена фундаментальная информация о способах координации 4-NH₂-btd, (4-NH-btd)⁻, (4-O-btd)⁻ и (acnacbtd)⁻, которая может позволить проводить дальнейшие исследования комплексов с этими лигандами. Исследования эмиссионных свойств полученных соединений показали, что полученные комплексы [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] и [Zn(acnacbtd)₂] обладают эффективной фотолюминесценцией в видимой области, а комплексы [Er₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] и [Er₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] – в инфракрасной.

На защиту выносятся.

- Методики получения α-иминоальдегида, α-кетоимина и α-диимина на основе btd, а также β-кетоимина – Hacnacbtd;
- Методики получения комплексов Zn, Ir, Ru, Eu, Sm, Er и Yb с производными 2,1,3-бензотиадиазола: 4-NH₂-btd, (4-NH-btd)⁻, (4-O-btd)⁻ и (acnacbtd)⁻;
- Результаты рентгеноструктурного анализа 19 полученных комплексов, а также 6 органических производных 2,1,3-бензотиадиазола;
- Результаты исследования фотолюминесцентных свойств полученных комплексов и лигандов.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в разработке методик синтеза комплексов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения РСА, а также в анализе полученных кристаллических структур, обработке полученных данных по фотолюминесценции, ЯМР-спектроскопии, РФА и электронной спектроскопии поглощения. Планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация, подготовка научных статей к печати и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы. Основная часть работы представлена на следующих конференциях. XXV Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Суздаль, 2011); VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров (Новосибирск, 2012); XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013); Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects & International youth school-conference on organometallic and coordination chemistry (Nizhny Novgorod, 2013); IV International Workshop on Transition Metal Clusters (Novosibirsk, 2014).

Публикации. Материалы диссертационной работы опубликованы в 3 статьях в международных журналах и в тезисах 6 докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертация изложена на 162 страницах, содержит 56 рисунков, 28 схем и 8 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы (189 наименований).

Работа проводилась по плану НИР Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (Приоритетное направление V.44. Фундаментальные основы химии. Проект V.44.4.6. – Полиядерные комплексы металлов с функциональными лигандами: химическое конструирование прекурсоров новых катализаторов, магнитных и оптических материалов и терапевтических препаратов (номер гос. регистрации: 01201351861)). Исследования по теме диссертационной работы поддержаны грантами РФФИ 14-03-31466-мол_а и 13-03-01088-а.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы, изложены цель и задачи исследования, приведены положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит обзор литературы, в котором представлена информация об известных способах получения производных 1,2,5-тиадиазола, в частности, 2,1,3-бензотиадиазола. Также описан синтез и некоторые свойства комплексов *d*- и *f*-элементов с этими производными. На основании литературных данных обоснован выбор ключевых направлений исследования.

Вторая глава – экспериментальная часть. В ней описаны методики синтеза производных *btd*, а также комплексов *d*- и *f*-элементов с этими лигандами. Представлены результаты элементного анализа, РСА, РФА, ЯМР, ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии поглощения, а также данные по люминесценции полученных соединений.

В **третьей главе** (обсуждение результатов) приведены и проанализированы данные об условиях синтеза, строении и люминесцентных свойствах полученных соединений.

В качестве объектов исследования выбраны следующие тиадиазолы: 2,1,3-бензотиадиазол (**btd**), 4-амино-2,1,3-бензотиадиазол (**4-NH₂-btd**) и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол (**4-OH-btd**) (Рис. 1). Эти соединения представляют интерес в плане исследования их координационной способности, а также в плане изучения люминесцентных свойств комплексов с данными гетероциклами в качестве лигандов. Так, в 4-NH₂-btd и 4-OH-btd имеются три донорных атома, которые могут участвовать в координации к металлу. Благодаря этому возможно образование комплексов с различными способами координации данных гетероциклов. Кроме того, наличие функциональных групп –NH₂ и –ОН позволяет осуществить построение новых лигандов, например, путем конденсации 4-NH₂-btd с органическими карбонильными соединениями, что показано на примере синтеза неизвестного ранее 4-(2,1,3-бензотиадиазол-4-иламино)-пент-3-ен-2-она (**Нacnacbtd**) (Рис. 1).

Центральные атомы – Zn, Ir, Ru, Eu, Sm, Er, Yb – для синтеза комплексов выбраны как металлы, люминесцентные свойства которых в видимой и инфракрасной (Er и Yb) областях хорошо известны.

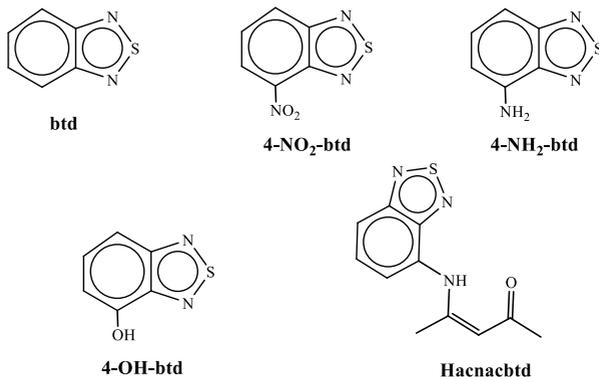


Рис. 1. Органические соединения, синтезированные и использованные в данной работе

Синтез производных btd

Для получения 4-NH₂-btd оптимизированы две известные методики [1, 2], и выбрана та, которая приводит к целевому продукту с наибольшим выходом. В процессе оптимизации методики восстановления 4-NO₂-btd обнаружено, что наряду с искомым 4-NH₂-btd образуется ранее не описанный побочный продукт. Установлено, что этот продукт является сокристаллизатом 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd, для которого разработана методика направленного синтеза. С помощью электронной спектроскопии и теоретических расчетов показано, что он является комплексом с переносом заряда (**КПЗ**): 4-NH₂-btd – донор электронов, а 4-NO₂-btd – акцептор. 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd – первый пример КПЗ, в котором в качестве и донора и акцептора электронов выступают производные btd. С помощью электронной спектроскопии поглощения показано, что это соединение существует только в твердой фазе.

С небольшими выходами (менее 10%) впервые получены α-имины на основе btd: α-аминоальдегид (Рис. 2а), α-кетоимин (Рис. 2б) и α-диимин (Рис. 2в). Также разработана методика синтеза нового β-кетоимина – Hacnacbtd (Рис. 1).

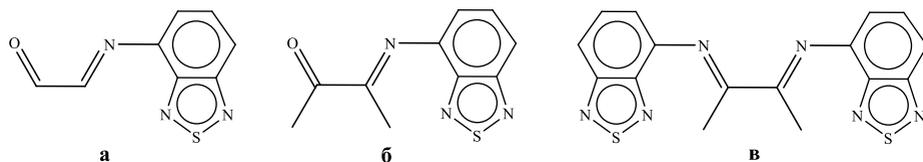


Рис. 2. α-имины на основе btd, впервые полученные в данной работе

[1] Эфрос Л.С., Левит Р.М. Структура и некоторые свойства пиазтиола. // Журн. общ. химии. – 1955. – Т. 25, № 1. – С. 199-209.

[2] Liu Y., Lu Y., Prashad M., Репіс О., Blacklock T.J. A practical and chemoselective reduction of nitroarenes to anilines using activated iron // Adv. Synth. Catal. – 2005. – V. 347, N 2-3. – P. 217-219.

Синтез и строение комплексов *d*-элементов с производными btd

Взаимодействие безводного или гидратированного $ZnCl_2$ с двумя эквивалентами $4-NH_2$ -btd приводит к образованию комплекса $[Zn(4-NH_2-btd)_2Cl_2]$, с помощью РСА определена его структура. Лиганд координируется к металлу атомом азота аминогруппы (Схема 1). С помощью ЯМР-спектроскопии установлено, что полученный комплекс разрушается в растворе. На данный момент это соединение является единственным структурно охарактеризованным комплексом с таким типом координации $4-NH_2$ -btd.

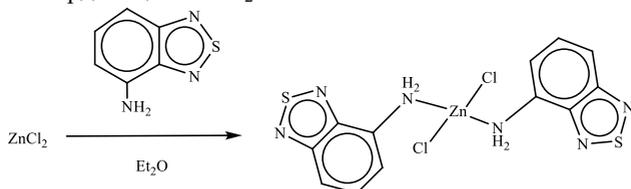


Схема 1. Получение комплекса цинка с $4-NH_2$ -btd

В отличие от хлорида цинка, комплекс иридия $[IrCp^*Cl_2]_2$ реагирует с $4-NH_2$ -btd с образованием $[Ir(4-NH_2-btd)Cp^*Cl_2]$ (Схема 2), в котором лиганд координируется к металлу азотом гетероцикла. Координация атомами азота гетероцикла реализуется также в биядерном комплексе $[Ir_2(btd)Cp^*_2Cl_4]$, образующемся в реакции $[IrCp^*Cl_2]_2$ с незамещенным btd. В данном случае гетероцикл выступает мостиковым бидентатным лигандом.

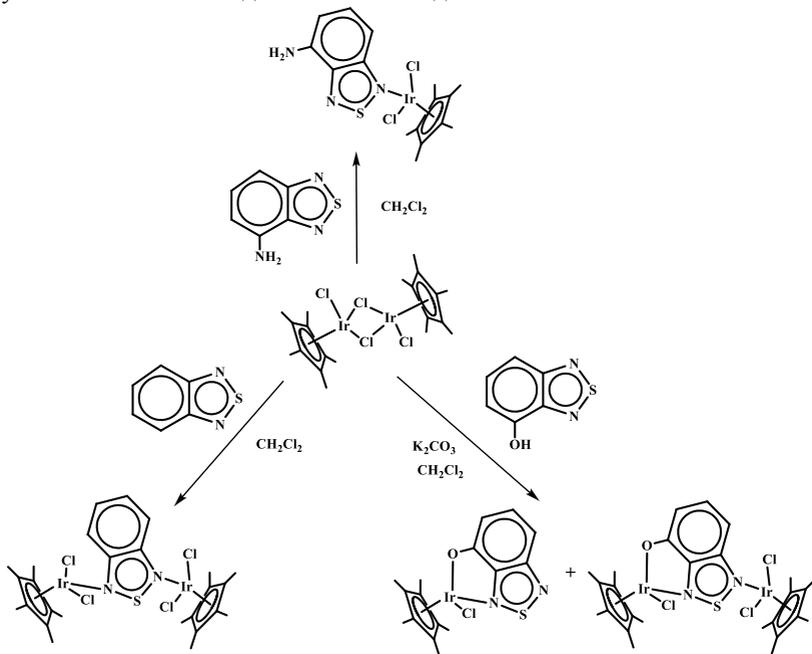


Схема 2. Получение комплексов иридия с производными btd

Другой замещенный тиадиазол – 4-ОН-btd – является достаточно сильной кислотой и способен депротонироваться под действием даже не очень сильных оснований. При проведении реакций 4-ОН-btd с $[\text{IrCrCl}_2]_2$ в качестве основания добавляли избыток K_2CO_3 . В зависимости от соотношения реагентов в этих реакциях могут быть получены мооядерный продукт $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cr}^*\text{Cl}]$ или биядерный $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cr}^*_2\text{Cl}_3]$. Все комплексы иридия охарактеризованы с помощью РСА и рядом физико-химических методов.

Для синтеза гетеролигандного комплекса рутения с 4-ОН-btd в качестве исходного реагента использован известный биядерный комплекс с метилатными лигандами $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$ [3]. Этот способ синтеза основан на кислотно-основном взаимодействии: в данном случае более сильная кислота – ОН-btd – вытесняет из координационной сферы рутения более слабую кислоту – метанол. Образовавшийся в результате реакции комплекс имеет состав $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{-O-btd})](\text{PF}_6)$ (Схема 3). Он охарактеризован с помощью РСА и других физико-химических методов.

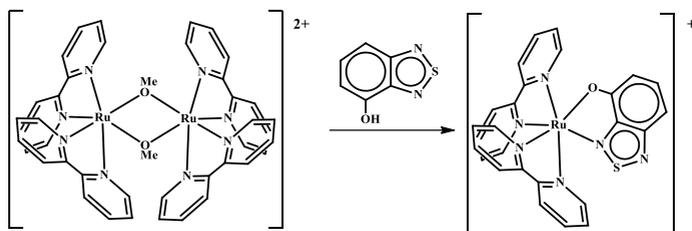


Схема 3. Получение комплекса рутения с 4-ОН-btd

Синтез и строение комплексов редкоземельных элементов с производными btd

Гомолигандные комплексы редкоземельных элементов

Удобными с синтетической точки зрения реагентами для получения комплексов РЗЭ являются их амиды $\text{M}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$: анион $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ выступает сильным основанием, способным депротонировать не только 4-ОН-btd, но и существенно более слабую кислоту 4- NH_2 -btd, а образующаяся протонированная форма $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ – очень слабо координирующийся амин, который практически инертен в условиях проведения последующих реакций.

Установлено, что взаимодействие $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ с 4- NH_2 -btd приводит к образованию продукта, содержащего депротонированную форму $(4\text{-NH-btd})^-$. Из смеси тетрагидрофуран (ТГФ) – диэтиловый эфир получена кристаллическая фаза комплекса $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot \text{ТГФ}$, а из смеси ТГФ – толуол – другой сольват – $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{ТГФ}$ (Рис. 3). Фазы содержат один и тот

[3] Bardwell D., Jeffery J.C., Joulie L., Ward M.D. Structural and spectroscopic properties of $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-OR})_2]^{2+}$ (R = Me or Et, bipy = 2,2'-bipyridine), a new class of strongly interacting bridged binuclear ruthenium complexes. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1993. – N 14. – P. 2255-2256.

же биядерный комплексный фрагмент, в котором к ионам иттрия координированы мостиковые и терминальные лиганды (4-NH-btd)⁻, а также молекула ТГФ. Данные соединения оказались чрезвычайно чувствительными к действию влаги и даже в твердом состоянии быстро гидролизуются.

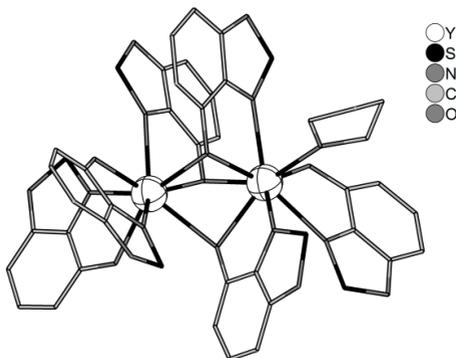


Рис. 3. Строение комплексов $[Y_2(4-NH-btd)_6(ТГФ)] \cdot ТГФ$ и $[Y_2(4-NH-btd)_6(ТГФ)] \cdot 2C_7H_8 \cdot ТГФ$.
Атомы Н и сольватные молекулы растворителей не показаны

Комплексы с 4-ОН-btd более устойчивы к гидролизу. С помощью ¹Н ЯМР-спектроскопии установлено, что в реакции $Y(N(SiMe_3)_2)_3$ с 4-ОН-btd тиadiaзольный лиганд оказывается в координированном состоянии. Для (4-О-btd)⁻ наблюдается только один набор сигналов, что указывает на магнитную эквивалентность гетероциклических лигандов. Кроме того, в спектре ¹Н ЯМР наблюдается единственный синглетный сигнал в сильном поле, соответствующий $H(N(SiMe_3)_2)$. Следовательно, в результате реакции происходит образование комплекса состава « $Y(4-O-btd)_3$ ». Также проведена реакция $Gd(N(SiMe_3)_2)_3$ с 4-ОН-btd; по аналогии с иттрием полученному продукту приписана формула « $Gd(4-O-btd)_3$ ».

Полиядерные гетеролигандные комплексы редкоземельных элементов

Для синтеза полиядерных гетеролигандных комплексов кроме 4-ОН-btd в качестве вспомогательного лиганда, скрепляющего полиметаллический остов, было решено использовать дибензоилметан (**Hdbm**), имеющий объемные фенильные заместители. Hdbm депротонируется при действии оснований и образует стабильный анион (dbm)⁻, с которым известны устойчивые хелатные комплексы лантаноидов различной нуклеарности. Благодаря наличию протяженной ароматической системы данный лиганд эффективно поглощает свет, что проявляется в появлении полос поглощения с высоким коэффициентом экстинкции. Его можно использовать в качестве «антенны» (эффект «антенны» заключается в переносе энергии электронного возбуждения с уровня лиганда-хромофора на излучающий ион). Для синтеза гетеролигандных комплексов с (dbm)⁻ и (4-О-btd)⁻ предложено два способа. *Первый способ* предполагает непосредственное взаимодействие водных хлоридов лантаноидов с лигандами в присутствии основания. *Второй способ* – реакция замещения лигандов на тиadiaзол в пятиядер-

ных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$. Последние устойчивы на воздухе и могут быть синтезированы из легкодоступных реагентов. Так, по известной методике получен $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ [4]. Эта методика была модифицирована и распространена на эрбий и иттербий. Соответствующие комплексы $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) выделены с выходами 80%. При их перекристаллизации из смеси CH_2Cl_2 -*n*-гексан получены новые кристаллические фазы $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (Рис. 4).

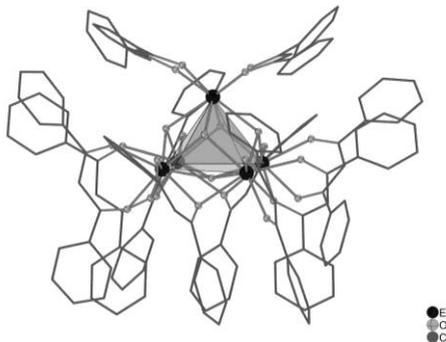


Рис. 4. Строение $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ на примере комплекса Er.
Атомы H и сольватные молекулы растворителя не показаны

Для реализации *первого способа* получения гетеролигандных комплексов проведена реакция 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1 : 1 : 1 в присутствии $\text{N}(\text{Et})_3$, в результате получена смесь комплексов эрбия. По данным элементного анализа этой смеси не удалось приписать какой-либо состав. Экстракция данной смеси толуолом и медленное упаривание полученного раствора привели к образованию кристаллической фазы $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ с выходом 10% (Схема 4). Строение комплекса установлено с помощью РСА (Рис. 5а). Интересно, что комплекс идентичного состава образуется при использовании *второго способа* синтеза. Изначально предполагалось, что реакция пятиядерного комплекса $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-ОН-btd приведет к замещению лигандов и сохранению нуклеарности комплекса. Был проведен ряд экспериментов по определению состава фаз, образующихся в результате реакций с различным соотношением реагентов. Оказалось, что при эквимольном соотношении пятиядерного комплекса и лиганда образуются только растворимые в CH_2Cl_2 формы. При медленной диффузии *n*-гексана в реакционную смесь образуется с выходом 15% (по Er) кристаллический продукт $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Состав и строение комплексного фрагмента в нем и фазе $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ идентичны. При соотношении реагентов 1 : 5 в реакции с выходом 70% образуется $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$. Изменение соотношения реа-

[4] Hauser C.P., Thielemann D.T., Adlung M., Wickleder C., Roesky P.W., Weiss C.K., Landfester K. Luminescent polymeric dispersions and films based on oligonuclear lanthanide clusters. // *Macromol. Chem. Phys.* – 2011. – V. 212. N 3. – P. 286-296.

гентов на 1 : 6 приводит к образованию этой же фазы как основного продукта и примеси неидентифицированных продуктов. Проведение реакции при соотношении реагентов 1 : 10 приводит к образованию осадка, которому по данным элементного анализа можно приписать формулу $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$. Таким образом, установлено, что для получения комплекса $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ оптимальным является соотношение 1 : 5.

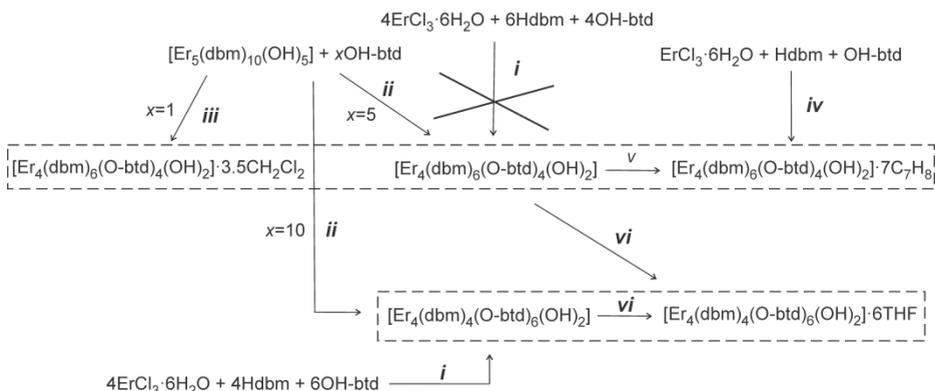


Схема 4. получение гетеролигандных комплексов эрбия. Условия реакций: (i) метанол, NEt_3 , (ii) CH_2Cl_2 ; (iii) 1) CH_2Cl_2 , 2) *n*-гексан; (iv) 1) метанол, NEt_3 , 2) толуол; (v) толуол; (vi) ТГФ

Для того чтобы проверить, будет ли происходить разрушение четырехъядерного остова в $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ при действии координирующих растворителей, этот комплекс растворили в кипящем ТГФ, а затем раствор медленно охладили до 2°C . Образовавшийся кристаллический продукт является комплексом $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$ (Рис. 5b). Таким образом, формально происходит замещение двух $(\text{dbm})^-$ лигандов на два лиганда $(4\text{-O-btd})^-$, а ядро Er_4 остается неизменным в процессе реакции. Можно предположить, что при растворении соединение $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ с соотношением лигандов 6 : 4 разрушается, и при кристаллизации образуется другой четырехъядерный комплекс с соотношением лигандов 4 : 6.

Для того, чтобы получить $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ с хорошим выходом, был использован *первый способ* со стехиометрическим соотношением реагентов 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 : 4 : 4). В результате реакции образуется целевой продукт с выходом 95%. Следует отметить, что при соотношении реагентов 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равном 4 : 6 : 4, реакция приводит не к образованию чистого $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$, а лишь к смеси комплексов неидентифицированного состава.

При использовании *первого способа* синтеза со стехиометрическим соотношением реагентов 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 : 4 : 4) получены комплексы других редкоземельных элементов $[\text{M}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ($\text{M} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Sm}, \text{Dy}$). С помощью *второго способа* синтеза с соотношением реагентов $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ и 4-ОН-btd 1 : 5 получен комплекс $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$.

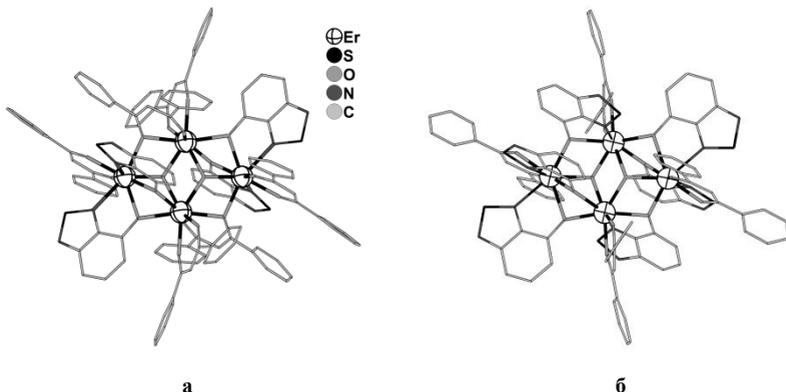


Рис. 5. Строение $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (а); строение $[\text{Ln}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{TГФ}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) (б) на примере комплексов Er. Атомы H и сольватные молекулы растворителей не показаны

Отдельно следует отметить синтеза гетеролигандных комплексов европия. При синтезе *первым способом* из 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 6 : 4 : 4 наряду с $[\text{Eu}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ образуется некоторое количество неорганических примесей. При изменении соотношения реагентов 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на 1 : 1 : 1 реакция приводит к ряду неидентифицированных продуктов. Последующая перекристаллизация этих продуктов из толуола приводит к образованию не четырехъядерного комплекса, как в случае эрбия, а трехъядерного $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ с небольшим выходом. Строение этого комплекса определено с помощью РСА (Рис. 6). Реакция $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Hdbm и OH-btd в стехиометрическом соотношении 3 : 4 : 5 приводит к образованию трехъядерного комплекса с выходом 90%.

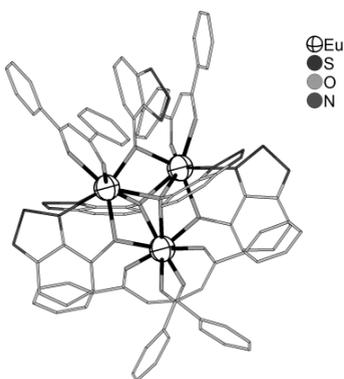


Рис. 6. Строение комплекса $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$. Атомы H не показаны

Синтез и строение комплексов с $(\text{асnacbtd})^-$

Иминные производные β -дикетонатов (β -диимины и β -кетоимины) являются важным классом лигандов, комплексы с которыми интенсивно изучаются в последние два десятилетия. Путем конденсации 4- NH_2 -btd с ацетилацетоном в данной работе получен гибридный лиганд Насnacbtd, который сочетает функциональные свойства btd и β -кетоимина. Депротонирование Насnacbtd приводит к делокализации электронной плотности и образованию сопряженной π -системы (Схема 5), что делает анион стабильным и структурно жестким. Хелатная координация такого анионного лиганда может обеспечивать устойчивость образующихся комплексов к действию других координирующих агентов. Кроме того, благодаря наличию бензотиадиазольного фрагмента данный лиганд обладает интересными фотофизическими свойствами, в частности, люминесцентными.

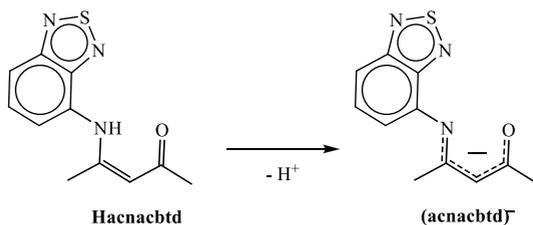


Схема 5. Депротонирование Насnacbtd

Для синтеза комплексов с $(\text{асnacbtd})^-$ предложены два подхода: 1) получение соли $\text{M}(\text{асnacbtd})$ депротонированием Насnacbtd сильным основанием и дальнейшее введение ее в реакцию с солью переходного металла; 2) непосредственное взаимодействие Насnacbtd и соединения переходного металла, имеющего основные лиганды. Преимуществом первого способа является возможность использования коммерчески доступных реагентов. Второй способ позволяет упростить процедуру выделения продукта реакции, что немаловажно в случае работы с очень чувствительными к влаге объектами. Эти два подхода апробированы при получении комплексов цинка и кобальта.

В первом случае обработкой Насnacbtd амидом калия $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ получена соль $\text{K}(\text{асnacbtd})$, которая далее была введена в реакцию с ZnCl_2 . Во втором случае в реакцию с Насnacbtd введен амид кобальта $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$. В результате реакций получены изоструктурные комплексы $[\text{Zn}(\text{асnacbtd})_2]$ и $[\text{Co}(\text{асnacbtd})_2]$.

Оба подхода оказались продуктивными и при синтезе комплексов лантаноидов с лигандом $(\text{асnacbtd})^-$. Взаимодействие Насnacbtd как с силилированным амидом $\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$, так и с EuCl_3 в присутствии $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ приводит к образованию $[\text{Ln}(\text{асnacbtd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}$), выделенных в кристаллическом виде и охарактеризованных РСА.

В изоструктурных комплексах кобальта и цинка два аниона $(\text{асnacbtd})^-$ координируются к атому металла, как и ожидалось, хелатным способом, тиадиазольные фрагменты в координации не участвуют (Рис. 7). В случае комплексов самария и европия кроме атомов N и O кетоиминного фрагмента в координации

участвует и атом N гетерокольца; таким образом, кетоимин в данных соединениях является тридентатным лигандом.

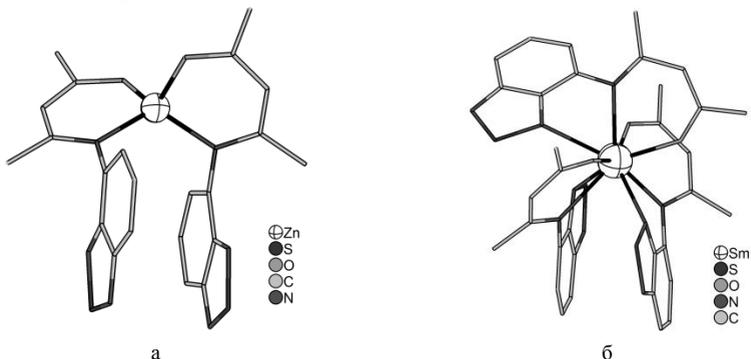


Рис. 7. Строение $[\text{Zn}(\text{acnacbtbd})_2]$ и $[\text{Co}(\text{acnacbtbd})_2]$ на примере комплекса Zn (а).
Строение $[\text{Sm}(\text{acnacbtbd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ и $[\text{Eu}(\text{acnacbtbd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ на примере комплекса Sm (б).
Атомы H и молекулы растворителя не показаны

Общие закономерности в структурах комплексов с R-btd

На основании структурных данных по полученным соединениям можно сделать несколько выводов. 4-NH₂-btd способен координироваться как атомом азота гетероцикла, так и аминогруппы (Рис. 8а). Кроме того, при депротонировании данный лиганд координируется хелатным или хелатно-мостиковым способом. 4-OH-btd во всех случаях депротонируется в процессе реакции и в основном также координируется хелатным или хелатно-мостиковым способом. Существует один пример соединения, в котором данный лиганд связан с металлом только одним атомом кислорода, а также один пример комплекса с координацией лиганда всеми атомами N и O (Рис. 8б). В случае комплексов с β-кетоиминном на основе бензотиадиазола лиганд находится в депротонированном состоянии. Координация (acnacbtbd)⁻ происходит хелатным способом с помощью атомов N и O кетоиминного фрагмента, а в комплексах лантаноидов лиганд дополнительно координирован атомом N гетероцикла.

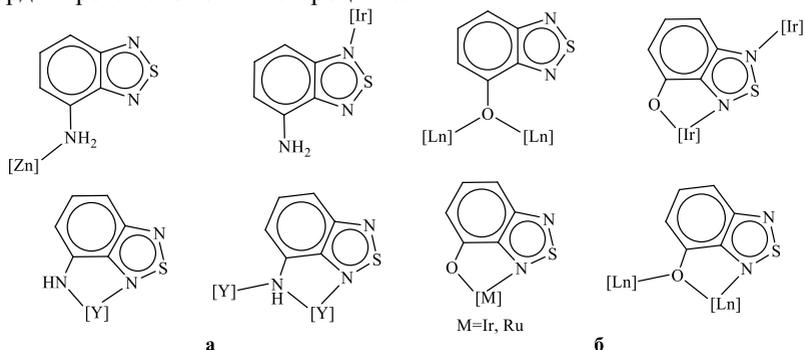


Рис. 8. Способы координации 4-NH₂-btd и (4-NH-btd)⁻ (а). Способы координации (4-O-btd)⁻ (б).

Фотофизические свойства комплексов

Для полученных комплексов и свободных гетероциклов записаны электронные спектры поглощения и спектры фотолюминесценции.

Установлено, что комплексы Iг и Ru в растворе проявляют люминесценцию, но их эмиссия носит интралигандный характер. В спектре люминесценции раствора комплекса $[\text{Zn}(\text{acnacbtbd})_2]$, как и ожидалось, также наблюдается интралигандная люминесценция. Оказалось, что усиления люминесценции лиганда при комплексообразовании не происходит.

В случае комплексов цинка $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Zn}(\text{acnacbtbd})_2]$ в твердом состоянии наоборот наблюдается более интенсивная фотолюминесценция по сравнению с 4-NH₂-btd и Hacnacbtd, соответственно. Кроме того, происходит гипсохромный сдвиг по сравнению с 4-NH₂-btd и Hacnacbtd (Рис. 9, Рис. 10). Следует также отметить, что по сравнению с 4-NH₂-btd в растворе длина волны эмиссии твердого соединения смещена в коротковолновую область на 50 нм. Данный факт указывает на существенное влияние межмолекулярных взаимодействий на фотолюминесценцию в этом соединении в твердом состоянии.

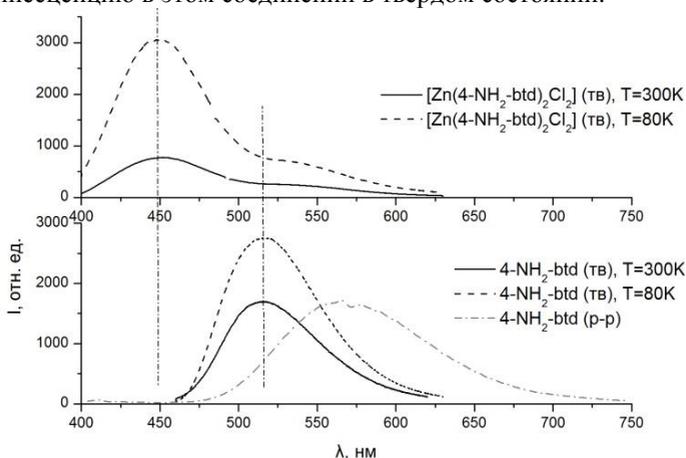


Рис. 9. Спектры люминесценции $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ и 4-NH₂-btd в твердом виде и раствора 4-NH₂-btd в CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм.

Спектры твердого 4-NH₂-btd при 300 К и раствора нормированы по интенсивности

Известно, что эффективность хромофора для сенсбилизации люминесценции Ln(III) зависит от энергии его триплетного уровня T_1 . Для оценки этой энергии используют данные спектра люминесценции комплекса Gd с исследуемым лигандом. Записан спектр люминесценции «Gd(4-O-btd)₃», и из этих данных оценена величина энергии T_1 для (4-O-btd)⁻ – $\sim 2 \cdot 10^4$ см⁻¹. Таким образом, потенциально уровень T_1 этого лиганда является подходящим для осуществления эффективного переноса энергии на уровни Eu(III) и Sm(III), излучающих в види-

мой области, а также для Er(III) и Yb(III), излучающих в ближней инфракрасной области.

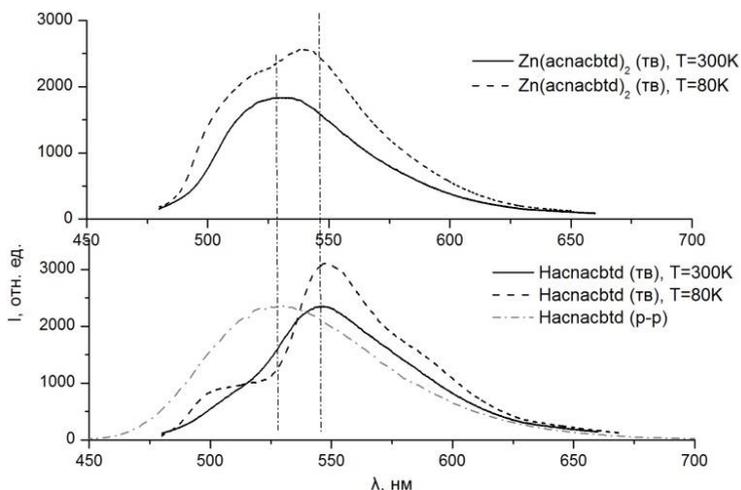


Рис. 10. Нормированные спектры люминесценции $[Zn(acnacbtbd)_2]$ и Hacnacbtbd в твердом виде и раствора Hacnacbtbd в CH_2Cl_2 , $\lambda_{возб} = 313$ нм.

Спектры твердого Hacnacbtbd при 300K и раствора нормированы по интенсивности

Установлено, что в случае комплексов $[Eu_3(dbm)_4(O-btd)_5]$ и $[Eu_4(dbm)_4(4-O-btd)_6(OH)_2]$ наблюдается лишь интралигандная люминесценция. Был проведен эксперимент, в котором к раствору $[Eu_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ в CH_2Cl_2 добавляли OH-btd. При одинаковой концентрации данных веществ 0,1 ммоль/л наблюдается тушение люминесценции Eu(III), что проявляется в уменьшении интенсивности эмиссии основного сигнала при 612 нм примерно в 10 раз по сравнению с исходным $[Eu_5(dbm)_{10}(OH)_5]$ (Рис. 11а). В случае $[Eu_3(dbm)_4(O-btd)_5]$ при замене растворителя с CH_2Cl_2 на ДМФА или ДМСО появляется полоса с максимумом при 612 нм (Рис. 11б), что вероятно связано с изменением координационного окружения центрального атома в растворе.

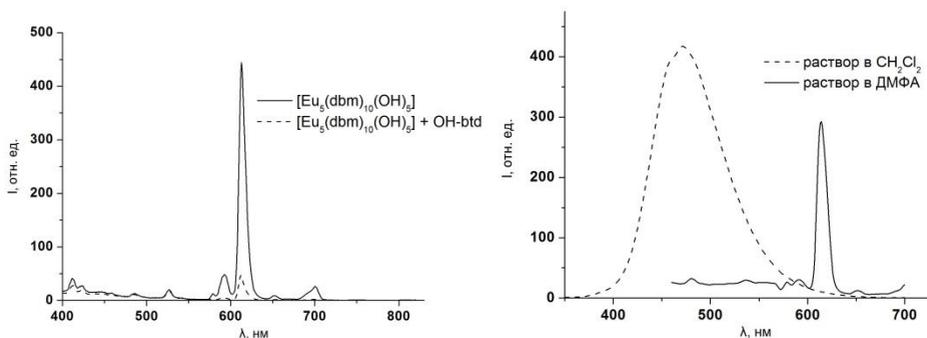


Рис. 11. Спектр люминесценции растворов $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ и смеси $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ и 4-ОН-btd в CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм (а).

Спектр люминесценции $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ в CH_2Cl_2 и в ДМФА, $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (б)

Также записаны спектры фотолюминесценции растворов полученных комплексов эрбия $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$, $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, который проявляет интенсивную эмиссию в ИК-области [5]. При возбуждении четырехъядерных комплексов светом с длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм наблюдается только интралигандная люминесценция. Возбуждение светом с $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм приводит к эффективной люминесценции четырехъядерных комплексов в ИК-области при 1520 нм (${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), характерной для Er(III) (Рис. 12). Интенсивность эмиссии в комплексе $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$, содержащем 6 тиadiaзольных лигандов, выше, чем таковая в комплексе $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$, содержащем 4 тиadiaзольных лиганда. При сравнении спектров четырехъядерных и пятиядерного комплексов, записанных в одинаковых условиях, установлено, что эмиссия $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ практически не проявляется (находится на уровне шума).

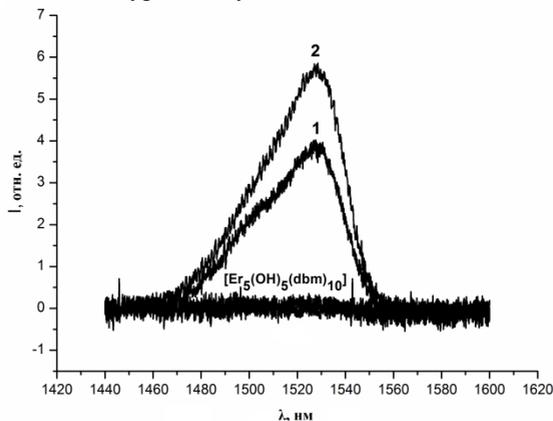


Рис. 12. Спектр люминесценции растворов комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1), $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (2), $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм в CH_2Cl_2

Предварительные эксперименты показали, что $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ проявляют интенсивную люминесценцию и в твердом виде. Максимум эмиссии обоих комплексов находится при ~ 1550 нм, а интенсивность эмиссии при облучении лазером с длиной волны 325 нм (Рис. 13а) напрямую коррелирует с содержанием тиadiaзольного лиганда. При облучении лазером с более длинноволновым излучением 532 нм интенсивности эмиссии комплексов становятся сравнимыми (Рис. 13б). Данный факт можно

[5] Chen X.-Y., Yang X., Holliday B.J. Metal-controlled assembly of near-infrared-emitting pentanuclear lanthanide β -diketone clusters. // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49. N 6. – P. 2583-2585.

объяснить тем, что при 325 нм комплексы имеют различные коэффициенты экстинкции, а при 532 нм – идентичные.

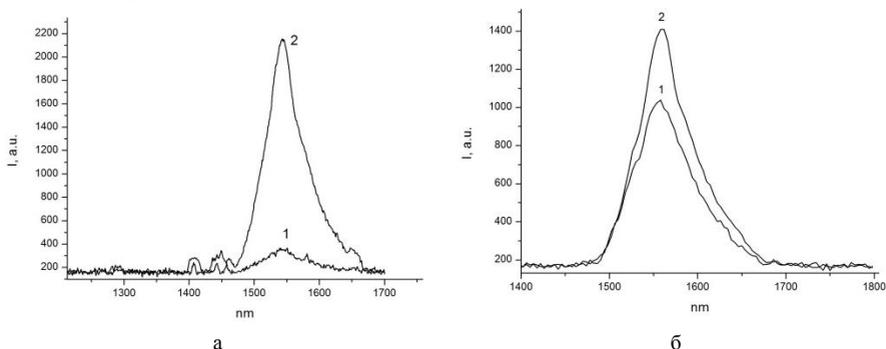


Рис. 13. Спектры люминесценции растворов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (1) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (2), $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм (а) и $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм (б).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганд $(4\text{-O-btd})^-$ не проявляет эффекта «антенны» в случае комплексов, люминесцирующих в видимой области, но является перспективным в качестве «антенны» в комплексах эрбия, люминесцирующих в ИК-области. Для оценки квантовых выходов комплексов необходимы дальнейшие исследования.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. В результате изучения реакций ряда соединений *d*- (Zn, Ir, Ru, Y) и *f*-элементов (Er, Yb, Sm, Dy, Eu) с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd) и 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом (4-OH-btd) синтезировано 22 новых гетеролигандных комплекса с этими лигандами, из них структурно охарактеризовано 14 соединений. Установлено, что депротонированные формы лигандов 4-NH₂-btd и 4-OH-btd координируются по хелатному или хелатно-мостиковому типу, в то время как нейтральный 4-NH₂-btd может координироваться монодентатно атомом азота гетероцикла или NH₂-группы.

2. Разработаны два синтетических подхода для получения гетеролигандных комплексов Ln с дибензоилметанатом (dbm)⁻ и (4-O-btd)⁻: взаимодействие $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ со смесью лигандов в присутствии основания и реакции $[\text{Ln}_3(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-OH-btd. Найденны условия, в которых образуются комплексы с разным соотношением лигандов: $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (Ln = Er, Yb) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (Ln = Er, Yb, Dy, Sm, Eu, Y).

3. Впервые получен и структурно охарактеризован комплекс с переносом заряда, в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: 4-NO₂-btd-4-NH₂-btd. С помощью электронной спектроскопии поглощения показано, что это соединение существует только в твердой фазе.

4. Разработана методика синтеза нового β-кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола – Hacnacbtd. Установлено, что с данным β-кетоиминном в анионной форме образуются комплексы состава $[\text{M}(\text{acnacbtd})_2]$ (M = Co, Zn) и

[M(acnacbtbd)₃] (M = Eu, Sm), в которых лиганд координирован бидентатно (в случае Co и Zn) или тридентатно (в случае Eu и Sm).

5. Изучены электронные спектры поглощения и люминесценции полученных комплексов в твердой фазе и растворах. Установлено, что:

а) люминесценция комплексов *d*-металлов в видимой области носит интралигандный характер;

б) в комплексах [Zn(acnacbtbd)₂] и [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] в твердом состоянии происходит увеличение интенсивности и гипсохромный сдвиг полос эмиссии по сравнению со свободными лигандами, что свидетельствует об изменении электронного строения лигандов при координации;

в) в случае комплексов [Eu₃(dbm)₄(O-btd)₅] и [Eu₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] лиганд (4-O-btd)⁻ вызывает тушение фотолюминесценции Eu(III);

г) интенсивность люминесценции комплексов [Er₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] и [Er₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(OH)₂] в ИК-области как в твердом состоянии, так и в растворе повышается с увеличением количества (4-O-btd)⁻ в их составе, что свидетельствует об эффективности в данном случае этого лиганда как «антенны» для поглощения и передачи энергии на металл.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V., Naumov D.Y., Konchenko S.N., Semenov N.A., Zibarev A.V. Iridium complexes with 2,1,3-benzothiadiazole and related ligands. // Polyhedron. – 2012. – V. 42, N 1. – P. 168-174.
2. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Kuratieva N.V., Chulanova E.A., Yushina I.V., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Zibarev A.V. Novel applications of functionalized 2,1,3-benzothiadiazoles for coordination chemistry and crystal engineering. // RSC Advances. – 2014. – V. 4.N 54. – P. 28309-28316.
3. Сухих Т.С., Баширов Д.А., Куратьева Н.В., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. Кристаллические структуры [Ln₅(dbm)₁₀(OH)₅]·nCH₂Cl₂ (Ln = Yb, n = 2, Ln = Er, n = 6). // Журн. структур. химии. – 2014. – Т. 55, приложение № 2. – С. S264-S267.
4. Баширов Д.А., Сухих Т.С., Конченко С.Н., Семенов Н.А., Зибарев А.В. Синтез, строение и некоторые свойства комплексов иридия с сера-азотными гетероциклами // XXV Международная Чугаевская Конференция по координационной химии: Тез. докл. Суздаль, 2011. С. 196.
5. Сухих Т.С., Баширов Д.А., Куратьева Н.В., Зибарев А.В., Порываев А.С., Конченко С.Н. Синтез, строение и свойства комплексов переходных металлов с бензотиадиазолом и его функционализированными производными // VII Всероссийская конференция по химии полиядерных соединений и кластеров: Тез. докл. Новосибирск, 2012. С. 239.

6. Сухих Т.С., Баширов Д.А., Муравьев В.В., Конченко С.Н., Зибарев А.В. Люминесцентные свойства комплексов платиновых металлов с производными 2,1,3-бензотиадиазола // XX Международная Черняевская конференция по химии, аналитике и технологии платиновых металлов: Тез. докл. Красноярск, 2013. С. 62.
7. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Zibarev A.V., Konchenko S.N., Mustafina A.R. Syntheses, structures and luminescent properties of the lanthanide complexes containing 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazole derivatives // International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects»: Book of abstracts. Nizhny Novgorod, 2013. P. Y35.
8. Bashirov D.A., Sukhikh T.S., Zibarev A.V., Konchenko S.N., Muravyov V.V., Mustafina A.R. Synthesis, structures and luminescent properties of the transition metal complexes containing 2,1,3-benzothiadiazole derivatives // International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Fundamental and Applied Aspects»: Book of abstracts. Nizhny Novgorod, 2013. P. Y5.
9. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Zibarev A.V., Konchenko S.N., Mustafina A.R. Syntheses, structures and luminescent properties of the lanthanide complexes containing 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazole // IVth International Workshop on Transition Metal Clusters: Book of abstracts. Novosibirsk, 2014. P. 130.

СУХИХ ТАИСИЯ СЕРГЕЕВНА

**КОМПЛЕКСЫ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ С ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННЫМИ
ПРОИЗВОДНЫМИ 2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

Автореферат диссертации на соискание степени
кандидата химических наук

Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 24.12.2014
Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 340
ФГБУН Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.
Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090