

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А.В. НИКОЛАЕВА СО РАН

На правах рукописи

СУХИХ Таисия Сергеевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
С.Н. Конченко

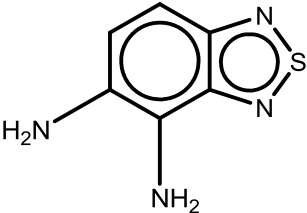
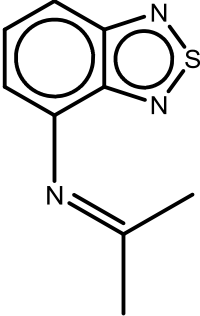
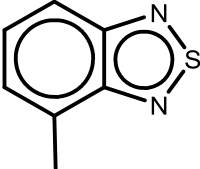
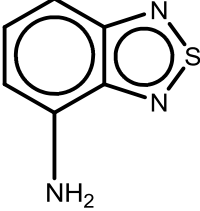
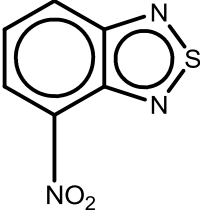
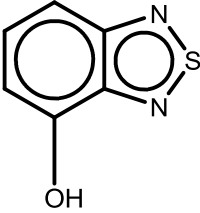
Новосибирск 2014

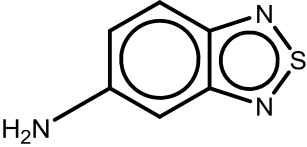
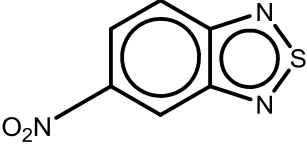
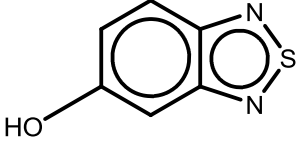
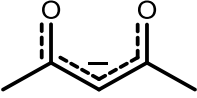
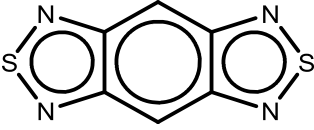
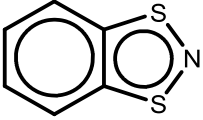
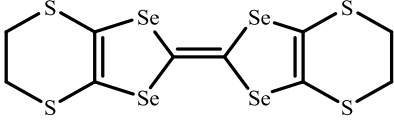
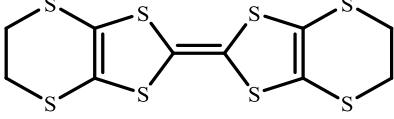
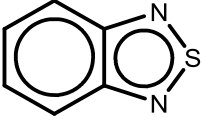
Оглавление

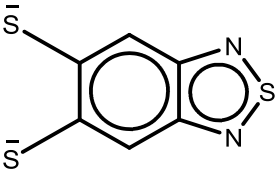
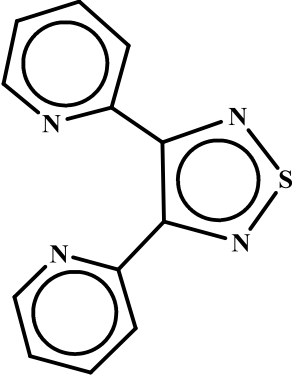
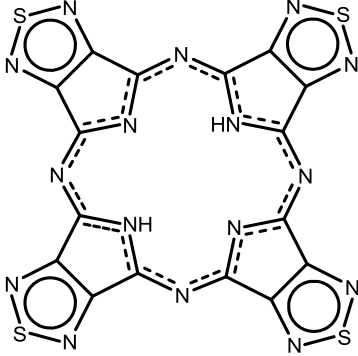
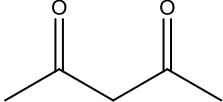
Введение.....	10
1 Обзор литературы.....	15
1.1 Получение и свойства некоторых 1,2,5-тиадиазолов.....	15
1.1.1 Получение производных 1,2,5-тиадиазола	16
1.1.2 Получение 2,1,3-бензотиадиазола, способы получения его функционализированных производных	18
1.1.3 Строение 2,1,3-бензотиадиазола и его производных	19
1.1.4 Свойства 1,2,5-тиадиазолов	20
1.1.4.1 Кислотно-основные свойства 1,2,5-тиадиазолов	20
1.1.4.2 Окислительно-восстановительные свойства 1,2,5-тиадиазолов.....	21
1.1.4.3 Анион-радикалы 1,2,5-тиадиазолов	22
1.1.4.4 Люминесцентные свойства 1,2,5-тиадиазолов	22
1.2 Получение и свойства комплексов металлов с 1,2,5-тиадиазолами	23
1.2.1 Получение и свойства комплексов с 3,4-дитиолат-1,2,5-тиадиазолом	23
1.2.2 Получение и свойства комплексов с другими производными 1,2,5- тиадиазолов	30
1.2.3 Получение и свойства комплексов металлов с тетракис(тиадиазол)порфиразином	33
1.2.4 Получение и свойства комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола ..	35
1.2.4.1 Получение комплексов с 2,1,3-бензотиадиазолом.....	35
1.2.4.2 Получение комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола	38
1.2.4.3 Методы определения состава и строения комплексов металлов с 2,1,3- бензотиадиазолом и его производными	43
1.2.5 Некоторые свойства комплексов с производными 1,2,5-тиадиазола.....	60
1.3 Заключение	63
2 Экспериментальная часть	65
3 Результаты и их обсуждение	87
3.1 Синтез и свойства R-btd	88
3.1.1 Синтез и свойства btd и 4-R-btd	88
3.1.2 Синтез и свойства иминов на основе btd.....	90
3.1.3 Строение и свойства сокристаллизата 4-NO ₂ -btd·4-NH ₂ -btd.....	92
3.1.4 Строение Наспачbtd.....	95
3.2 Синтез, строение и свойства комплексов d-элементов с R-btd	96
3.2.1 Синтез, строение и свойства комплекса [Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂].....	96
3.2.2 Синтез, строение и свойства комплексов Ir с R-btd	98
3.2.3 Синтез, строение и свойства бипиридильного комплекса Ru с (4-O-btd) ⁻	103
3.3 Синтез, строение и свойства комплексов редкоземельных элементов с R-btd	104

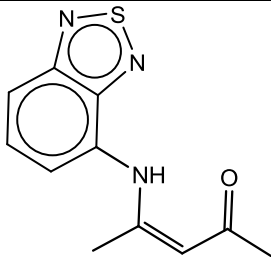
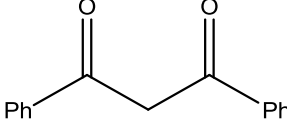
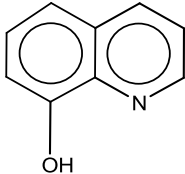
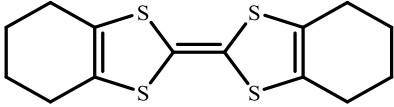
3.3.1	Гомолигандные комплексы редкоземельных элементов с (4-O-btd) ⁻ и (4-NH-btd) ⁻	104
3.3.2	Гетеролигандные комплексы редкоземельных элементов с (4-O-btd) ⁻	107
3.3.2.1	Синтез и строение комплексов лантаноидов с дибензоилметанатом	109
3.3.2.2	Получение [Er ₄ (dbm) ₆ (4-O-btd) ₄ (OH) ₂]	113
3.3.2.3	Получение [Er ₄ (dbm) ₄ (4-O-btd) ₆ (OH) ₂]	114
3.3.2.4	Получение гетеролигандных комплексов с другими редкоземельными элементами	116
3.3.2.5	Строение гетеролигандных комплексов лантаноидов	117
3.3.2.6	Свойства комплексов [Ln ₄ (dbm) ₄ (4-O-btd) ₆ (OH) ₂] и [Ln ₄ (dbm) ₆ (4-O-btd) ₄ (OH) ₂]	120
3.4	Синтез, строение и свойства комплексов с (аснаcbtd) ⁻	121
3.5	Общие закономерности в структурах комплексов с R-btd	124
3.6	Фотофизические свойства комплексов	126
3.6.1	Электронные спектры поглощения комплексов	126
3.6.2	Спектры фотолюминесценции комплексов	129
3.6.2.1	Спектры фотолюминесценции комплексов Ir, Zn, Ru	129
3.6.2.2	Спектры фотолюминесценции комплексов Ln	132
4	Основные результаты и выводы	137
	Список литературы	139

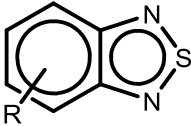
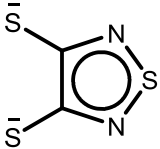
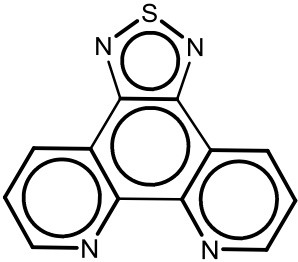
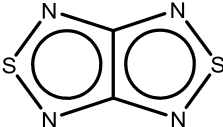
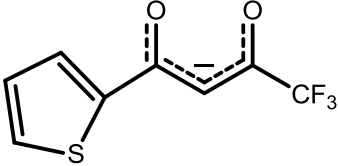
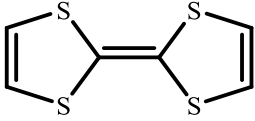
Список сокращений

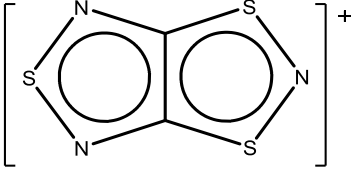
4,5-NH ₂ -btd	4,5-диамино-2,1,3-бензотиадиазол	
4-C ₃ H ₆ N-btd	4-изопропиленамино-2,1,3-бензотиадиазол	
4-Me-btd	4-метил-2,1,3-бензотиадиазол	
4-NH ₂ -btd	4-амино-2,1,3-бензотиадиазол	
4-NO ₂ -btd	4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол	
4-OH-btd	4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол	

5-NH ₂ -btd	5-амино-2,1,3-бензотиадиазол	
5-NO ₂ -btd	5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол	
5-OH-btd	5-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол	
Acac	ацетилацетонат	
Ar	арил	
BBDTA	бензо-бис(1,3,2-дитиазолил)	
BDTA	бензо-1,3,2-дитиазолил	
BETTSF	бис(этилендитиа)тетрасел енафульвален	
BETTTF	бис(этилендитиа)тетратиа фульвален	
Btd	2,1,3-бензотиадиазол	

btdas	2,1,3-бензотиадиазоло- 5,6-дитиолат	
C ₆ H ₁₂	циклогексан	
C ₇ H ₈	Толуол	
Cp	циклопентадиенил	
Cp*	пентаметилциклопентади енил	
dpt	3,4-дипиридил-1,2,5- тиадиазол	
Et	этил	
H ₂ TTDPz	тетракис(тиадиазол)порф иразин	
Насас	Ацетилацетон	

Hacnacbtd	4-(2,1,3-бензотиадиазол-4-иламино)-пент-3-ен-2-он	
Hdbm	Дибензоилметан	
HQ	Гидроксихинолин	
ⁱ Pr	изо-пропил	
M	металл	
Me	метил	
MeCN	ацетонитрил	
MeCOMe	ацетон	
Mes	мезитил	
NEt ₃	триэтиламин	
OETPP	2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин	
OMTTF	октаметилентетратиафульвален	
Ph	фенил	
PhCN	бензонитрил	
Py	пиридин	

R	если не указано, под R понимается произвольный заместитель. Для уточнения см. ссылки в тексте	
R-btd	замещенный по атому C 2,1,3-бензотиадиазол	
^t Bu	<i>трет</i> -бутил	
tdas	3,4-дитиолато-1,2,5-тиадиазол	
tdphen	[1,2,5]тиадиазоло[3,4-f][1,10]фенантролин	
tdtd	[1,2,5]тиадиазоло[3,4-c][1,2,5]тиадиазол	
THF, ТГФ	тетрагидрофуран	
TTA	2-теноилтрифторацетонат	
TTF	тетратиафульвален	

ttta	1,3,5-триа-2,4,6- триазапенталенил	
ВЗМО	Высшая занятая молекулярная орбиталь	
ДМСО	диметилсульфоксид	
ДМФА	диметилформамид	
КПЗ	комплекс с переносом заряда	
НВМО	низшая вакантная молекулярная орбиталь	
РСА	рентгеноструктурный анализ	
РФА	Рентгенофазовый анализ	
РЭС	рентгеноэлектронная спектроскопия	
ТГА	термогравиметрический анализ	
ЭДС	Энергодисперсионная спектроскопия	
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс	
ЭСП	электронный спектр поглощения	

Введение

Актуальность. На сегодняшний день одним из актуальных направлений современной химии является создание материалов для органических светодиодов (OLED) и другой оптоэлектроники: телекоммуникационных систем, сенсоров, преобразователей солнечной энергии и др. Для этих приложений как наиболее перспективные компоненты рассматриваются некоторые сопряженные ароматические системы. В частности, одними из наиболее активно исследуемых фрагментов в химии люминесцентных соединений являются производные 2,1,3-бензотиадиазола (btd). Такие системы обладают рядом полезных свойств, необходимых для создания люминесцентных функциональных материалов: 1) проявляют электроноакцепторные свойства и могут выступать в качестве буферов электронов; 2) являются эффективными флюорофорами; 3) в твердом состоянии формируют супрамолекулярные структуры вследствие 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 на основе btd. Данные полимеры обладают ценными физико-химическими свойствами: 1) способность к эффективной инжекции, транспорту зарядов; 2) высокая интенсивность фотолюминесценции; 3) легкость управления цветом люминесценции путем варьирования молекулярной структуры полимера; 4) хорошие пленкообразующие свойства; 5) возможность покрывать большие площади различной конфигурации; 6) достаточно простой (а, следовательно, дешевой) технологией изготовления. Однако полимерные светоизлучающие материалы имеют и определенные недостатки: 1) термически и фотохимически неустойчивы; 2) имеют широкую полосу излучения (полуширина пика ~ 200 нм, невозможность получения «чистых» цветов); 3) обладают нестабильной кристаллической структурой в некоторых температурных интервалах; 5) трудно контролировать степень полимеризации; 6) квантовый выход электролюминесценции теоретически может достигать только 25%.

Использование комплексов d-элементов с органическими лигандами помогает устранить некоторые недостатки сопряженных полимеров, например: 1) повысить стабильность работы светоизлучающих диодов за счет более высокой термической,

химической и фотохимической устойчивости; 2) 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 лантанидов. Кроме того, для комплексов лантанидов характерна узкополосная люминесценция, обусловленная f–f переходами, что решает проблему получения «чистых» цветов.

На примере некоторых комплексов с лигандами-производными btd было показано, что они обладают люминесцентными свойствами. Однако, комплексы как d- 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- NH_2 -btd: кетоиминов и дииминов;
- разработка методов синтеза новых комплексов d-элементов (Zn, Ir, Ru) с полученными лигандами;
- разработка методов синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов редкоземельных элементов (Y, Eu, Sm, Er и Yb) с функционализированными производными btd;
- исследование состава и строения полученных соединений, определение способов координации исследуемых гетероциклических лигандов методами: элементного анализа, рентгеноструктурного анализа (РСА), рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопия ЯМР, электронной спектроскопии поглощения;
- исследование фотолюминесцентных свойств полученных комплексов и лигандов в твердом состоянии и в растворе.

Научная новизна. Получен первый пример комплекса с переносом заряда (КПЗ), в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов

выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: $(4\text{-NO}_2\text{-btd}) \cdot (4\text{-NH}_2\text{-btd})$, где $4\text{-NO}_2\text{-btd}$ = 4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол.

Разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 2,1,3-бензотиадиазола – 4-(2,1,3-бензотиадиазол-4-иламино)-пент-3-ен-2-она (Hacnacbtd). Установлено, что в реакциях солей d- и f-элементов с этим лигандом образуются комплексы состава $[\text{M}(\text{acnacbtd})_2]$ и $[\text{M}(\text{acnacbtd})_3]$.

Впервые получены и структурно охарактеризованы комплексы Zn с 4-NH₂-btd и Ir с btd, 4-NH₂-btd и $(4\text{-O-btd})^-$ ($(4\text{-O-btd})^-$ – 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолат). Также впервые получен гетеролигандный комплекс Ru с бипиридином и $(4\text{-O-btd})^-$.

Установлено, что реакции $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ 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 PCA установлено строение комплекса $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})]$.

Впервые для получения гетеролигандных комплексов лантаноидов с дибензоилметанатом и $(4\text{-O-btd})^-$ были предложены два разных подхода и определены условия, в которых образуются комплексы $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (Ln = Er, Yb), $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (Ln = Er, Yb, Dy, Sm, Eu, Y) и $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$.

Строение 21 полученного комплекса, а также строение 6 органических производных 2,1,3-бензотиадиазола было определено с помощью PCA.

Впервые исследованы фотолюминесцентные свойства полученных в данной работе комплексов и лигандов

Практическая значимость. Результаты рентгеноструктурного исследования включены в Кембриджскую кристаллографическую базу данных (CSDb). Получена фундаментальная информация о способах координации 4-NH₂-btd, $(4\text{-NH-btd})^-$, $(4\text{-O-btd})^-$ и $(\text{acnacbtd})^-$, которая может позволить проводить дальнейшие исследования комплексов с этими лигандами. Исследования эмиссионных свойств полученных соединений показали, что полученные комплексы Zn обладают эффективной фотолюминесценцией в видимой области, а комплексы Er – 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-OH-btd и Hacnacbtd
- 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, записи электронных спектров поглощения, а также в анализе полученных кристаллических структур, обработке полученных данных по фотолюминесценции, ЯМР спектроскопии, РФА и электронной спектроскопии поглощения. Планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем и соавторами публикаций. Подготовка публикаций по теме диссертации осуществлялась совместно с соавторами.

Апробация работы. Основная часть работы была 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,

основных результатов и 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 были поддержаны грантами РФФИ № 14-03-31466-мол_а и № 13-03-01088-а.

1 Обзор литературы

В данной части диссертации рассмотрены методы синтеза известных на сегодняшний день различных производных 1,2,5-тиадиазолов, представляющих интерес в плане их использования в качестве лигандов в комплексах переходных металлов. Также описаны примеры 1,2,5-тиадиазолов, являющихся анион-радикалами. В первой части данного обзора литературы описаны способы получения производных 1,2,5-тиадиазолов и некоторые их свойства. Основная часть обзора литературы посвящена описанию способов получения комплексов переходных металлов с 1,2,5-тиадиазолами и свойств этих комплексов. Большое внимание уделяется координационным соединениям с замещенными 2,1,3-бензотиадиазолами.

Помимо упомянутых в этом обзоре гетероциклов существуют и другие производные 1,2,5-тиадиазолов, но для них либо не известно соответствующих комплексов, либо они содержат сложные функциональные группы, посредством которых координируются к атомам металлов. Такие соединения не описаны в данном обзоре литературы, поскольку не относятся непосредственно к теме данной работы.

1.1 *Получение и свойства некоторых 1,2,5-тиадиазолов*

В настоящее время известно большое количество различных производных 1,2,5-тиадиазолов, но выступать в качестве лигандов в комплексах переходных металлов могут лишь некоторые из них. На Схеме 1 приведены основные типы рассматриваемых в обзоре литературы гетероциклов. Простейшим примером является гетероцикл, в котором два заместителя R находятся в положениях 3,4 (Схема 1a. Нумерацию атомов здесь и далее см. на данной схеме). Несмотря на то, что в случае [1,2,5]тиадиазоло[3,4-с][1,2,5]тиадиазола (tdtd, Схема 1b) и нет примеров координации к металлу, этот гетероцикл обладает интересными окислительно-восстановительными свойствами. В частности, он способен восстанавливаться до анион-радикала и образовывать соли с другими комплексами в качестве противоионов. Еще одним примером стабильного радикального производного 1,2,5-тиадиазола является 1,3,5-тритиа-2,4,6-триазапенталенил (ttta, Схема 1c), который не только имеет интересные магнитные свойства, но и

способен выступать в качестве лиганда в координационных полимерах. В литературе также описан тетраakis(тиадиазол)порфиразин (H_2TTDPz , Схема 1d), подобный фталоцианину, и известны его комплексы с различными металлами. Большая часть работ посвящена синтезу комплексов с 2,1,3-бензотиадиазолом (Схема 1e) и с его производными.

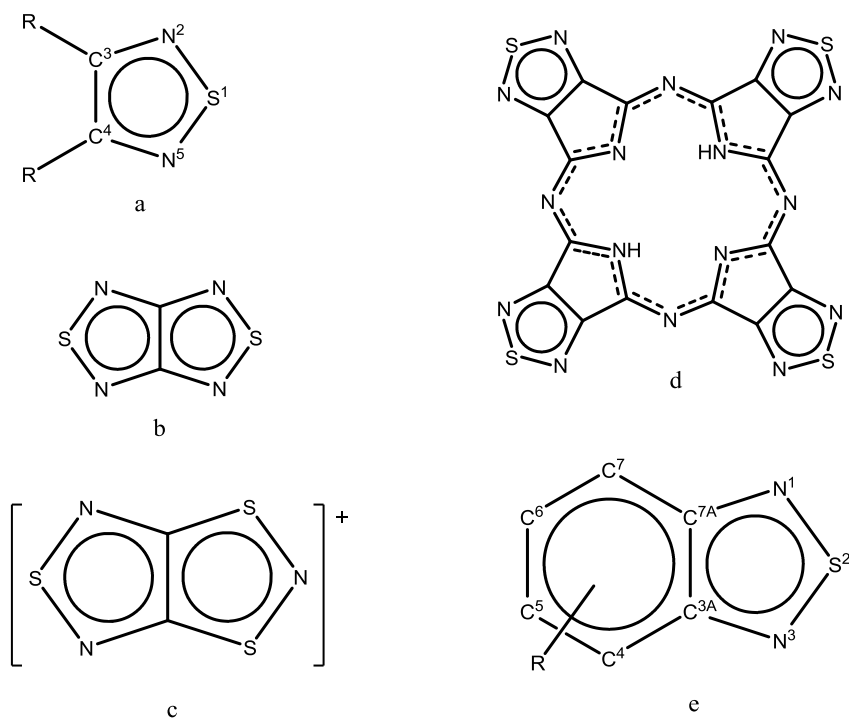


Схема 1. Производные 1,2,5-тиадиазола

1.1.1 Получение производных 1,2,5-тиадиазола

Производные 1,2,5-тиадиазола могут быть получены различными способами. Так, например, в литературе описана реакция коммерчески доступного 3,4-дихлор-1,2,5-тиадиазола с дисульфидом натрия, в результате которой образуется соответствующий дитиолат натрия (Na_2tdas) [1] (Схема 2). Описаны и другие производные 1,2,5-тиадиазола, полученные замещением атомов хлора, например соответствующие аминзамещенные и эфиры [2, 3].

Другой способ получения данных соединений – замыкание цикла в предшественниках с нужными заместителями, например, такими как 2-пиридилными. В этом случае был предложен 1,2-дипиридилэтен в качестве исходного реагента, а источником серы и азота для образования тиадиазольного фрагмента послужил $S_3N_3Cl_3$ [4]. Альтернативным методом образования

гетероцикла является присоединение серы к атомам азота α -диамина. Этот метод применим для получения многих производных 1,2,5-тиадиазола. В частности, 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазол [5] и [1,2,5]тиадиазоло[3,4-f][1,10]фенантролин [6] могут быть синтезированы именно таким способом: в реакции соответствующего диамина с SOCl_2 в качестве источника серы. Было установлено, что при действии KOH на 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазол образуется соответствующий дикарбоксилат [7].

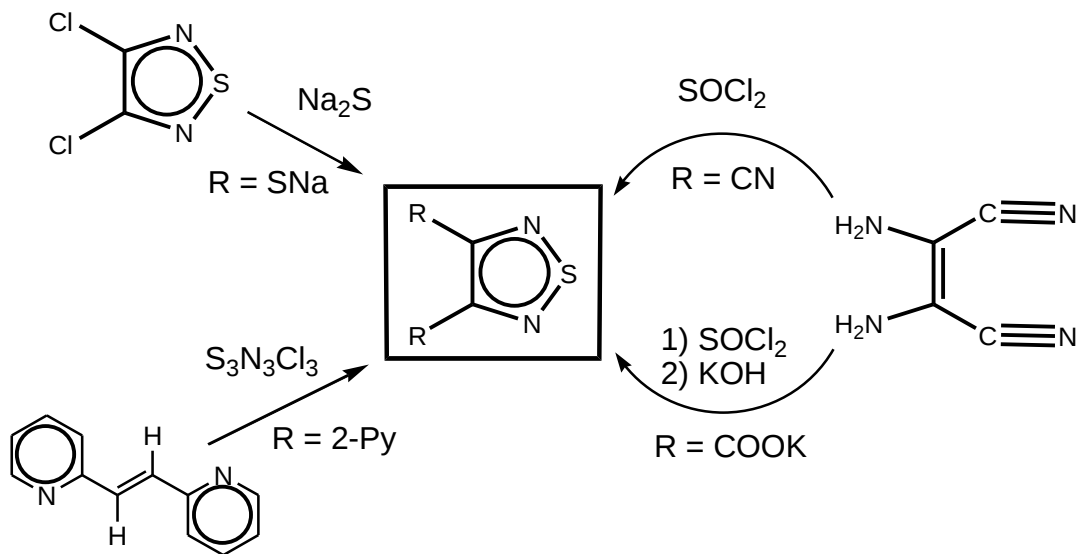


Схема 2. Способы получения 3,4-замещенных 1,2,5-тиадиазола

Для получения *tdtd* используют 3,4-дифтор-1,2,5-тиадиазол: его взаимодействие с $((\text{Me})_3\text{SiN})_2\text{S}$ в присутствии CsF приводит к образованию целевого продукта [8] (Схема 3). Кроме того, удобным способом синтеза *tdtd* является реакция 3,4-диамино-1,2,5-оксодиазола с S_2Cl_2 [9]. Полученный гетероцикл может легко восстанавливаться различными агентами до анион-радикала [8, 10, 11]. Подробнее химические и физико-химические свойства этого радикала описаны в разделе 1.1.4.

Другой тиадиазольный радикал – *ttta* – был получен в реакции 3,4-дитиолата-1,2,5-тиадиазола с Cl_2 и $(\text{Me})_3\text{SiN}_3$ с последующим химическим восстановлением [1, 12]. Этот радикал устойчив в растворе в течение нескольких дней даже в присутствии воздуха.

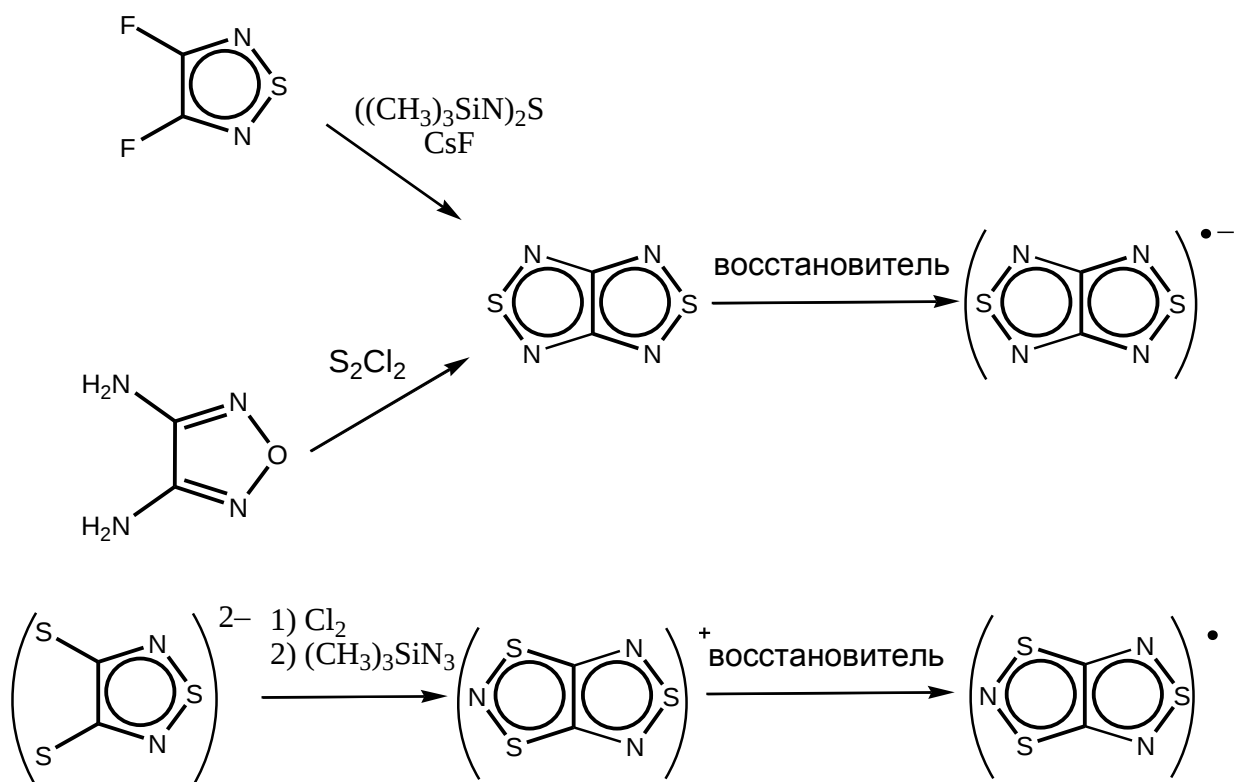


Схема 3. Получение нейтральных анион-радикалов производных 1,2,5-тиадиазола

HTTDPz получается в темплатной реакции 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола с избытком солей Mg или Cu [13] (подробнее об этом описано в разделе 1.2.3).

1.1.2 Получение 2,1,3-бензотиадиазола, способы получения его функционализированных производных

2,1,3-бензотиадиазол легко доступен, и его можно функционализировать, получая различные замещенные (R-btd). В обзорной статье [14] описан синтез, химические и физико-химические свойства R-btd, а также некоторые примеры использования их в фотовольтаике. btd и его производные легко получают из соответствующих диаминов обработкой их SOCl_2 . Таким способом был получен незамещенный btd, а также его 4- и 5-нитропроизводные [15-17] (Схема 4). Кроме того, 4- NO_2 -btd легко можно синтезировать из btd действием нитрующей смеси [17]. В этом случае образуется исключительно 4-замещенный btd, и его выделение не требует сложных и длительных методов очистки. В связи с этим целесообразнее получать 4- NO_2 -производное именно из btd. Восстановление нитропроизводных приводит к образованию соответствующих аминов [18]. Затем по реакции Бухерера можно получить и гидроксопроизводные [19, 20].

Еще один из возможных способов функционализации производных btd – реакции замещения атомов брома в 4,7-Br-btd. Таким способом можно получить диаминопроизводные [21-24] и соединения с другими функциональными группами [25-27].

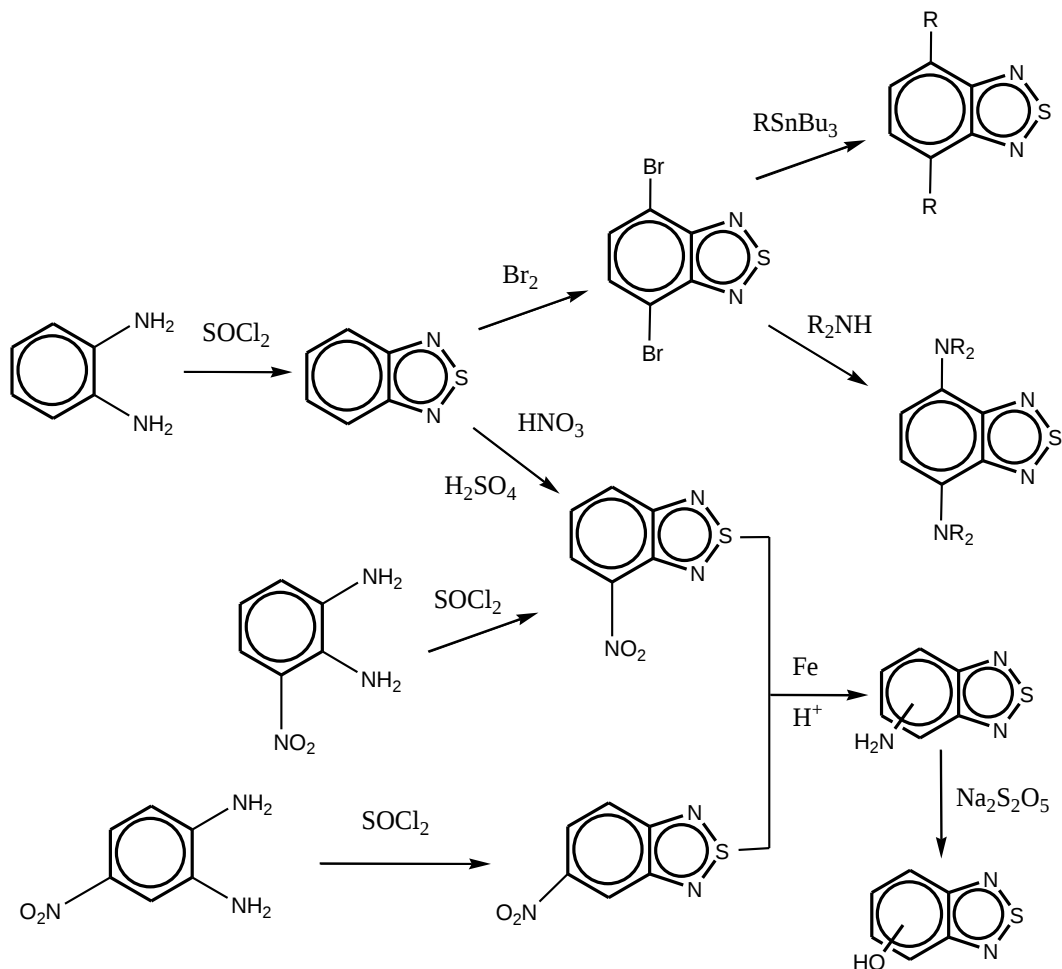


Схема 4. Получение 2,1,3-бензотиадиазола и его производных

1.1.3 Строение 2,1,3-бензотиадиазола и его производных

Кристаллическая структура btd была опубликована в 1951 г. в работе [28] и позднее в работе [29]. Известны также структуры различных 4,7-замещенных btd, таких как 4,7,-дииодо- [30], 4,7-бис(этинил)- [27, 31, 32] и других производных [29, 32, 33]. Бензотиадиазольные фрагменты в этих соединениях плоские, максимальное отклонение от среднеквадратичной плоскости не больше 0,15 Å. В этих соединениях соответствующие длины связей тиадиазольного фрагмента близки и находятся в пределах 1.608–1.620 Å (S–N), 1.331–1.348 Å (C–N) и 1.432–1.446 Å (C–C).

В литературе обсуждаются два возможных таутомера btd (Схема 5), причем чаще встречается запись гетероцикла в виде формы II. Была оценена кратность связей в молекулах btd и его производных. По этим данным, действительно, больший вклад дает форма II [29]. Молекула гетероцикла плоская, атомы С и N находятся в sp^2 гибридном состоянии. В случае 4-ОН-btd доказательств наличия кето-енольной таутомерии не получено; существование его в енольной форме подтверждается как отсутствием полос в областях $1630\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ и $3300\text{--}3500\text{ см}^{-1}$ в ИК спектре, так и аналогией электронных спектров поглощения (ЭСП) гетероцикла и его О-метильного аналога [34].



Схема 5. Таутомерные формы 2,1,3-бензотиадиазола

Установлено, что в 4-ОН-btd в твердом виде и в растворах образуются водородные связи. По данным ИК-спектроскопии в кристаллическом состоянии они имеют межмолекулярный характер, а в растворе могут образовываться как внутримолекулярные, так и межмолекулярные водородные связи в зависимости от растворителя [34]. В случае 4-NH₂-btd приведены ИК спектры в CCl₄ и CHCl₃; их анализ показал наличие слабой внутримолекулярной водородной связи [35].

1.1.4 Свойства 1,2,5-тиадиазолов

1.1.4.1 *Кисотно-основные свойства 1,2,5-тиадиазолов*

В литературе упоминается о кислотных и основных свойствах 4-ОН-btd ($pK_a = 7.50\text{--}7.86$). При добавлении 30–45% раствора H₂SO₄ происходит протонирование гетероцикла, то есть последний является основанием. В то же время, в растворе 0,25 М NaOH 4-ОН-btd выступает в качестве кислоты, и образуется (4-О-btd)[−]. Оба этих процесса (протонирование и депротонирование) сопровождаются сдвигом полосы в ЭСП в длинноволновую область [34]. Также основными свойствами обладает 4-NH₂-btd: взаимодействие с газообразным HCl в CHCl₃ приводит к исчезновению полос валентных колебаний аминогруппы и

появлению широких полос в области $2600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, характерных для протонированной аминогруппы [35].

1.1.4.2 Окислительно-восстановительные свойства 1,2,5-тиадиазолов

Известно, что 1,2,5-тиадиазолы обладают окислительно-восстановительными свойствами. Большой интерес исследователей представляет их восстановление; данных по окислению тиадиазолов немного [29]. В апротонных растворителях одноэлектронное электрохимическое восстановление таких соединений приводит к образованию анион-радикалов, а в протонных растворителях восстановление сопровождается раскрытием гетероцикла, в конечном итоге приводя к получению соответствующих диаминов. В работах [2, 3] приведены данные окислительно-восстановительных потенциалов ряда моно- и дизамещенных 1,2,5-тиадиазолов, а также предложена схема их восстановительных превращений.

Большое количество работ посвящено изучению окислительно-восстановительных свойств именно производных btd. В большинстве случаев восстановление производных 2,1,3-бензотиадиазола протекает так же, как и для моноциклических 1,2,5-тиадиазолов – постадийно: сначала происходит обратимый перенос электрона на гетероцикл с образованием анион-радикала, а дальнейшее восстановление приводит к раскрытию гетерокольца [26, 36-39]. Исключением являются 4- и 5- NO_2 -btd: в этом случае восстановление нитрогруппы происходит раньше, чем восстановление гетерокольца [37]. Описано полярографическое восстановление btd в присутствии солей кадмия и меди в водных растворах. По предположениям авторов, в данных системах происходит разрушение гетероцикла, что приводит к образованию сульфидов металлов и комплексов с *орто*-фенилендиамином [40].

При взаимодействии 1,2,5-тиадиазолов с восстановителями перенос электрона на гетероцикл может быть как полным, так и неполным. В последнем случае могут образовываться стабильные комплексы с переносом заряда. Описаны результаты взаимодействия различных электроноакцепторных гетероциклов, в частности, 4- NO_2 -btd с тетратиафульваленом (TTF), обладающим электронодонорной способностью. Однако в случае этого нитропроизводного переноса заряда не наблюдается [36]. Для tdtд известно образование комплекса с переносом заряда, в

котором в качестве π -донора выступает TTF. Такой комплекс обладает полупроводящими свойствами с шириной запрещенной зоны 0,34 эВ [9].

1.1.4.3 Анион-радикалы 1,2,5-тиадиазолов

Как было сказано ранее, анион-радикалы 1,2,5-тиадиазолов получают путем одноэлектронного восстановления соответствующих 1,2,5-тиадиазолов.

Анион-радикал btd были зарегистрирован в растворе методом ЭПР при восстановлении btd металлическим натрием или калием [41-43]. Продукт восстановления $(K(tg\phi))^+(btd)^{\bullet-}$ был выделен в твердом виде, и определена его структура [44].

В случае tdtд восстановление щелочными металлами также приводит к образованию анион-радикала, регистрируемого методом ЭПР [45]. Кроме того, было установлено, что данный анион-радикал образуется при восстановлении другими агентами, такими как $CoCr_2$ [11], $CrCr^*_2$ [46], $Cat(PhS)$ ($Cat = Li(12\text{-краун-}4)$, $Na(15\text{-краун-}5)$, $K(18\text{-краун-}6)$, $(Me_2N)_3S$) [10]. Кристаллическая соль калия также была получена при спонтанном разложении $(K(18\text{-краун-}6))(PhSNSN)$ в ацетонитриле [8]. Строение данных анион-радикальных солей было установлено методом РСА.

1.1.4.4 Люминесцентные свойства 1,2,5-тиадиазолов

Производные btd – один из самых перспективных классов люминофоров в химии органических соединений. Большое число работ разных научных групп посвящено получению этих производных и изучению их фото- и электролюминесцентных свойств (например, в [14, 31, 47-52]). В частности, было показано, что соединения с 4,7-дитиофеновыми и 4,7-дифенильным заместителями характеризуются высокими квантовыми выходами (в среднем 0,75), что важно для разработки органических светодиодов (OLED) [48]. Высокие квантовые выходы имеют и 4,7-дипиридилные производные btd [31]. Был также получен ряд пералкинилированных производных btd. В твердом виде данные производные проявляют фотолюминесценцию в зеленой области, а в растворах в зависимости от заместителей наблюдается люминесценция в синей или желтой областях [49]. При изменении количества ароматических циклов в конденсированных производных

btd возможно варьирование длины волны люминесценции. В частности, для некоторых таких производных наблюдается фотолюминесценция в красной области, что встречается редко по сравнению с люминесценцией в зеленой и синей областях [50]. Было также показано, что люминесценция бисиндольных замещенных имеет высокую чистоту красного света [51]. В случае флюоресцентных 4-фениламин-замещенных btd были проведены эксперименты по использованию их для выявления раковых клеток. Было показано, что они окрашивают клетки эффективнее, чем коммерчески доступный маркер (MitoTracker-red) [53]. Кроме того, на основе btd были получены жидкокристаллические полимеры, проявляющие люминесценцию и перспективные в плане использования их для получения OLED-устройств [52]. По тематике люминесцентных производных btd имеется обзорная статья [14].

1.2 *Получение и свойства комплексов металлов с 1,2,5-тиадиазолами*

В данной части литературного обзора рассмотрены методы синтеза известных на сегодняшний день комплексов переходных металлов с различными производными 1,2,5-тиадиазолов. Комплексы переходных металлов с такими гетероциклами образуются в основном за счет донорных групп заместителей в положении 3, 4. В случае производных 2,1,3-бензотиадиазола координация может осуществляться как донорными атомами гетерокольца, так и атомами других донорных групп.

1.2.1 Получение и свойства комплексов с 3,4-дитиолат-1,2,5-тиадиазолом

Большое количество работ посвящено комплексам с лигандами 3,4-дитиолат-1,2,5-тиадиазола (tdas)²⁻. Впервые комплексы состава $[M(tdas)_2]^{x-}$ (M = Fe, x = 1; M = Ni, Pd, Pt, Cu, x = 2) были описаны Андерхиллом. Они были получены при взаимодействии Na₂tdas с хлоридами соответствующих металлов в виде солей с (Ph₄P)⁺ и (Bu₄P)⁺ и охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии [54] (Схема 6). В этой же работе было показано, что $[Ni(tdas)_2]^{2-}$ окисляется с помощью I₂ до $[Ni(tdas)_2]^-$, при этом электроокисление тетратиофульвалена (TTF) в присутствии (Bu₄P)[Ni(tdas)₂] приводит к образованию комплекса с переносом заряда (TTF)₂[Ni(tdas)₂].

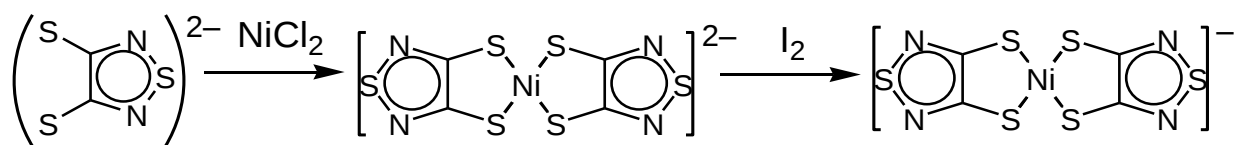


Схема 6. Получение комплексов Ni с $(\text{tdas})^{2-}$

Позднее были получены структурные данные для комплексов $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Au}, \text{Cu}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}$, $x = 2$) с различными противоионами [55-71]. Было установлено, что в комплексах $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ ($\text{R} = n\text{-Bu}, \text{Et}$) анион имеет плоское строение, в котором атом Ni связан с четырьмя атомами S [65] (Рис. 1). В окисленных комплексах $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{tdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$) анион представляет собой димер $[\text{M}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$, в котором два фрагмента $\{\text{M}(\text{tdas})_2\}^-$ связаны друг с другом, и атомы металла имеют квадратно-пирамидальное окружение из атомов серы [66, 67]. В отличие от них, моноанионные комплексы $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{tdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$) и $(\text{PPh}_4)[\text{Au}(\text{tdas})_2]$ являются моноядерными [57]. Теоретические расчеты $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{x-}$ ($x = 0, 1, 2$) показали, что tdas проявляет себя как «нон-инносцентный» лиганд [72], то есть он не позволяет определить степень окисления металла в комплексе.

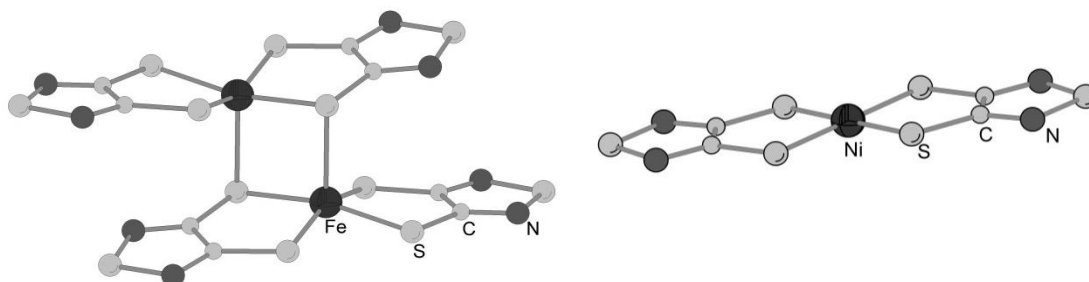


Рис. 1. Примеры мономерного и димерного строения комплексов $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$ ($x = 1, 2$)

Дальнейшие работы были в основном посвящены получению солей $(\text{TTF})_x[\text{M}(\text{tdas})_2]$ ($x = 1, 2, 3/2$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) с производными TTF и изучению их магнитных и электропроводящих свойств [56, 57, 62, 63, 73-75]. Основной подход к получению таких соединений заключается в электрокристаллизации $(\text{Bu}_4\text{N})_x[\text{M}(\text{tdas})_2]$ ($x = 1, 2$; $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) с соответствующими производными TTF. Так, в зависимости от силы тока образуется $(\text{TTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ (1–2 μA) или $(\text{TTF})_{3/2}[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ (5–10 μA) [73].

Анализ литературных данных показал, что комплексы железа с tdas склонны к образованию димеров $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Структурно охарактеризованных соединений с

мономерным анионом $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ в настоящее время не известно. Димеры $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$ упаковываются в стопки с короткими расстояниями $\text{Fe} \cdots \text{S}$ между соседними анионами. Частично окисленные производные TTF также образуют стопки. Вклад в магнитную восприимчивость $(\text{TTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ вносит как катионная часть, так и анионная, вследствие чего авторам [74] не удалось полностью интерпретировать данные магнитной восприимчивости. Характер этой кривой позволил им лишь подтвердить наличие антиферромагнитных димеров $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$. Измерения проводимости показали, что данный комплекс является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,18 эВ [74]. В случае бис(этилендитио)тетраселенафульвалена (BETTSF) катионы в $(\text{BETTSF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ образуют димеры посредством коротких контактов $\text{S} \cdots \text{Se}$ ($\sim 3,7 \text{ \AA}$) [56]. Комплекс с бис(этилендитио)тетратиафульваленом (BETTTTF) $(\text{BETTTTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ имеет другую упаковку катионов. Они образуют стопки, но в отличие от предыдущих комплексов коротких контактов сера-халькоген ($< 3,65 \text{ \AA}$) между катионами в слое нет. Для анализа кривой магнитной восприимчивости этого комплекса были предложены различные модели спинового обменного взаимодействия катионов и анионов. Было показано, что лучше всего с экспериментальными данными согласуется модель прерывистой цепи анионов с $S = 3/2$ (то есть взаимодействующих димеров $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$) и однородной цепи взаимодействующих катионов с $S = 1/2$, хотя для изолированных цепей BETTTTF также наблюдается хорошее соответствие. Проводимость $(\text{BETTTTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ при комнатной температуре на два порядка выше таковой для $(\text{TTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$, оба комплекса являются полупроводниками. Увеличенная проводимость $(\text{BETTTTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ объясняется наличием двумерной проводящей сети, образованной за счет коротких контактов $\text{S} \cdots \text{S}$ [63].

До настоящего времени комплекс $(\text{TTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ не был структурно охарактеризован. Известно лишь, что этот комплекс является полупроводником с шириной запрещенной зоны 0,34 эВ [54]. Аналогичный комплекс $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ (OMTTF – октаметилтетратиафульвален), как было показано, имеет упаковку, которая отличается от таковой для соли с $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$. В структуре содержатся плоские дианионы $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ и радикал-катионы OMTTF, которые образуют димеры с короткими контактами $\text{S} \cdots \text{S}$ ($\sim 3,4 \text{ \AA}$). Как и в

предыдущих случаях, ионы упаковываются в стопки, но в этом комплексе нет отдельных стопок катионов и анионов, а в каждой цепи катионные димеры чередуются с анионами, причем плоскости катионов и анионов взаимоперпендикулярны. По данным ЭПР комплекс диамагнитен, что объясняется сильным спин-спариванием электронов в димерных катион-радикалах OMTTF. Были сделаны выводы об электронном строении $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ на основе квантово-химических расчетов, анализа электронных спектров, а также при сравнении окислительно-восстановительных потенциалов OMTTF и $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ [62].

Единственным примером структурно охарактеризованного мономерного моноанионного комплекса $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^-$ является его соль $(\text{BETTTTF})[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$. В комплексе содержатся ионы BETTTTF и анионы $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^-$, которые располагаются таким же образом, как в случае $(\text{OMTTF})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$, но, в отличие от последнего, присутствуют и дополнительные изолированные анионы $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^-$. Кроме того, в $(\text{BETTTTF})[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ нет коротких контактов $\text{S} \cdots \text{S}$ внутри димеров BETTTTF. Анализ данных магнитной восприимчивости и ЭПР показал, что заряд аниона $\text{Ni}(\text{tdas})_2$ действительно равен -1 : комплекс является парамагнитным с $S = 1/2$, и неспаренный электрон локализован на $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^-$. Катионы BETTTTF не вносят вклада в магнитную восприимчивость, поскольку образуют димеры $(\text{BETTTTF})_2^{2+}$. Данный комплекс проявляет полупроводниковые свойства. Обнаружено также, что при $T \sim 200\text{K}$ происходит переход полупроводник-полупроводник; это объясняется упорядочением этиленового фрагмента в BETTTTF [75].

Комплекс $(\text{TTF})_2[\text{Au}(\text{tdas})_2]_2$ был получен путем обменной реакции $(\text{PPh}_4)[\text{Au}(\text{tdas})_2]$ с $(\text{TTF})_3(\text{BF}_4)_2$. Анализ структурных данных позволяет предположить, что $\text{Au}(\text{tdas})_2$ имеет заряд -1 . В кристаллической упаковке содержатся анионы $[\text{Au}(\text{tdas})_2]^-$ и катионы TTF^+ , которые образуют димеры. Вследствие малых количеств продукта авторам не удалось охарактеризовать комплекс другими методами [57].

Для варьирования кристаллической упаковки в солях с $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$ и изучения ее влияния на свойства комплексов подбирались также и другие противоионы. В частности, было показано, что такими противоионами в солях с $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ могут

служить различные объемные бензилпиридиниевые [55, 58, 60, 61, 76] и бензилтрифенилфосфониевые [59, 70, 77] производные (Схема 7). Получают их прямым синтезом из $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_2tdas и соответствующего бромида бензилпиридиниевого или бензилтрифенилфосфониевого замещенного в соотношении 1:2:2 в метаноле. Геометрия фрагмента $\text{Ni}(\text{tdas})_2$ в данных комплексах отличается незначительно от таковой для других обсуждаемых в обзоре соединений $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$. В структурах анионы $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ чередуются с катионами, последние обычно упаковываются попарно. Исключение составляет комплекс с 1-(2'-фтор-4'-бромбензил)пиридином [61], в структуре которого можно выделить отдельные стопки катионов и анионов. Характер упаковки в описанных комплексах определяется наличием π - π и σ - π взаимодействий между катионами и анионами, а также водородных связей. К сожалению, ни в одной из этих статей [55, 58-61, 70, 76, 77] не описаны магнитные свойства данных комплексов, все работы посвящены их структурному исследованию.

В качестве противоиона к комплексу $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ были также предложены производные 1-метилпиридиния, содержащие заместитель нитронилнитроксильный радикал. Соединения были выделены в результате реакции $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ с соответствующим иодидом пиридиния. Было показано, что эти комплексы являются диэлектриками [69].

В качестве плоских ароматичных серусодержащих катионов, способных образовывать протяженные структуры, были предложены бензо-1,3,2-дитиазолил $(\text{BDTA})^+$ и бензо-бис-1,3,2-дитиазолил $(\text{BBDTA})^+$. Реакция солей $(\text{BDTA})^+$ и $(\text{BBDTA})^+$ с $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{Ni}$, $x = 2$) привела к образованию комплексов $(\text{BDTA})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2\text{Cl}]$, $(\text{BDTA})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ и $(\text{BBDTA})[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$. Для соединений с противоионом $(\text{BDTA})^+$ методом PCA были определены кристаллические структуры, но для комплекса с $(\text{BBDTA})^+$ структуру установить не удалось. Примечательно, что в случае $(\text{BDTA})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2\text{Cl}]$ фрагмент $\{\text{Fe}(\text{tdas})_2\}^-$ не димеризуется (см. выше), а пирамидальное окружение центрального атома достигается за счет координации Cl^- . Таким образом, это первый пример соединения с недимеризованным $\{\text{Fe}(\text{tdas})_2\}^-$ с открытой d оболочкой. Все кольца сопряженных систем параллельны друг другу, и между ними, а также между атомами S в $\text{Fe}(\text{tdas})_2\text{Cl}$ соседних цепей существуют короткие контакты.

Магнитные измерения $(\text{BDTA})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2\text{Cl}]$ показали, что в данном комплексе антиферромагнитное взаимодействие очень слабое. В структуре диамагнитного $(\text{BDTA})_2[\text{Ni}(\text{tdas})_2]$ анионы чередуются парами катионов, которые располагаются друг над другом. Кристаллы $(\text{BBDTA})[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$, пригодные для PCA, получить не удалось, поэтому исследователями были сделаны лишь предположения об его структуре. Поскольку в подавляющем большинстве структур подобных комплексов анионы димеризуются, для $(\text{BBDTA})[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ также было предложено димерное строение фрагмента $\{\text{Fe}(\text{tdas})_2\}^-$. Зависимость магнитной восприимчивости для $(\text{BBDTA})[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ имеет более сложный вид, чем в случае $(\text{BDTA})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2\text{Cl}]$, поскольку как $(\text{BBDTA})^+$, так и $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ являются радикалами. Проанализировав полученные данные, авторы предположили, что катионы BBDTA изолированы, и их поведение описывается законом Кюри-Вейса, а $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]^-$ образуют димеры с сильным антиферромагнитным спиновым взаимодействием [64].

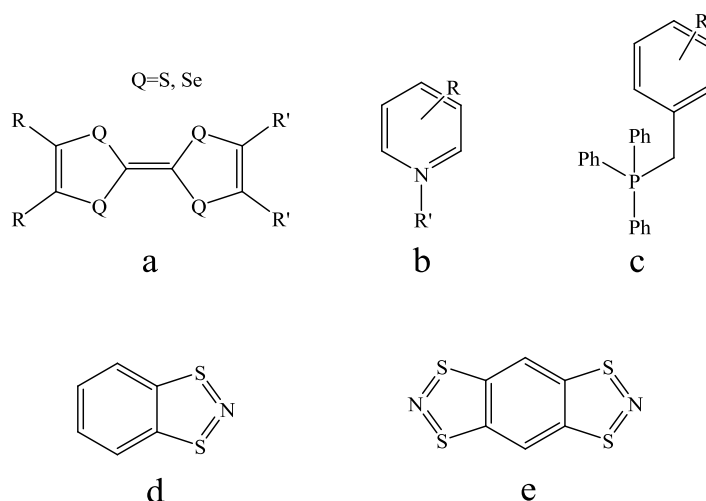


Схема 7. Примеры противоионов в солях комплексов $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$ ($\text{M} = \text{Fe}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{Ni}$, $x = 2$): производные тетратиафульвалена (TTF) (a), пиридиния (b), бензилтрифенилфосфония (c), а также бензо-1,3,2-дитиазолил (BDTA) (d) и бензо-бис-1,3,2-дитиазолил (BBDTA) (e)

Таким образом, природа противоионов существенно влияет на характер упаковки и магнитные свойства в комплексах $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{x-}$.

$[\text{M}(\text{tdas})_2]^{2-}$ может дважды протонироваться с образованием нейтрального $[\text{M}(\text{Htdas})_2]$. Такая возможность действительно была продемонстрирована на примере комплекса $[\text{Ni}(\text{tdas})_2]^{2-}$ [78]. Авторам удалось селективно получить как монопротонированный, так и дипротонированный комплекс. $[\text{Ni}(\text{Htdas})_2]$ был

выделен в результате обменной реакции $(Et_4N)_2[Ni(tdas)_2]$ в MeCN или H_2O с трифторуксусной кислотой или азотной кислотой соответственно. $(n-Bu_4N)[Ni(Htdas)(tdas)]$ был получен при действии трифторуксусной кислоты на раствор $(n-Bu_4N)_2[Ni(tdas)_2]$ в MeCN. Селективное образование монопротонированного комплекса объясняется меньшей растворимостью $(n-Bu_4N)[Ni(Htdas)(tdas)]$ по сравнению с $[Ni(Htdas)_2]$ в MeCN. Для этих комплексов были определены кристаллические структуры. В отличие от плоских $[Ni(tdas)_2]^{2-}$ [55, 58, 59, 61, 62, 64, 66, 69, 70] и $[Ni(Htdas)(tdas)]^-$ комплекс $[Ni(Htdas)_2]$ имеет изогнутую форму: двухгранный угол между плоскостями тиадиазольного и NiS_4 фрагментов равен 12° (Рис. 2). Предполагается, что комплексы $(n-Bu_4N)[Ni(Htdas)(tdas)]$ и $[Ni(Htdas)_2]$ могут быть эффективными донорами протонов, но на данный момент авторам не удалось определить pKa этих соединений [78].

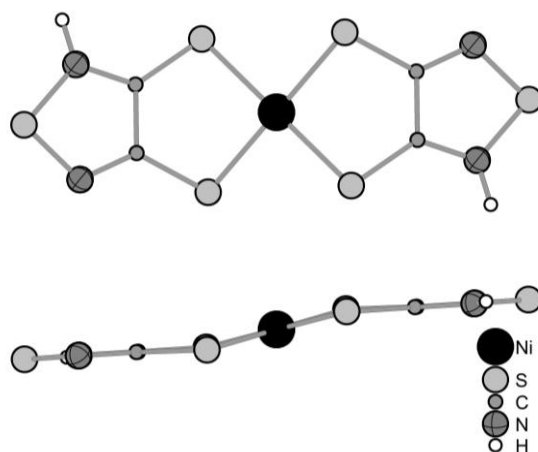


Рис. 2. Строение комплекса $[Ni(Htdas)_2]$

Помимо гомолигандных $[M(tdas)_2]^{x-}$ известны комплексы с данным тиадиазолом другого состава. В частности, описан комплекс $[Ru(tdas)Cp^*(NO)]$, полученный при взаимодействии $[RuCp^*(NO)Cl_2]$ с Na_2tdas (Рис. 3). Было показано, что $[Ru(tdas)Cp^*(NO)]$ способен к квазиобратимому одноэлектронному восстановлению и окислению, образуя анион-радикальный и катион-радикальный комплексы соответственно [68].

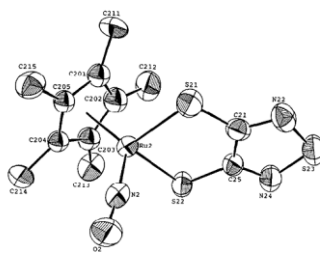


Рис. 3. Строение комплекса $[\text{Ru}(\text{tdas})\text{Cp}^*(\text{NO})]$

Существует пример tdas-содержащего молибденового кластера $(n\text{-Bu}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$, выделенного в результате реакции бромированного $(n\text{-Bu}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ с $(n\text{-Bu}_4)_2[\text{Zn}(\text{tdas})_2]^{2-}$. Определена кристаллическая структура полученного кластера (Рис. 4), а также структура его соли с TTF [71].

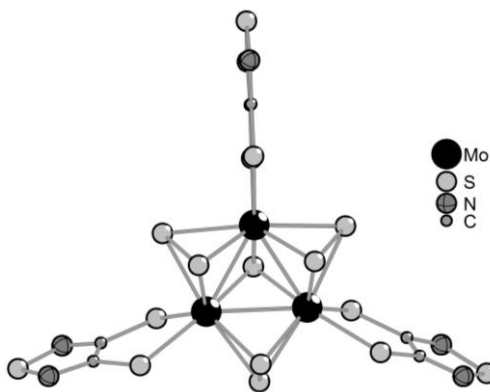


Рис. 4. Строение комплекса $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$

1.2.2 Получение и свойства комплексов с другими производными 1,2,5-тиадиазолов

Комплексов с другими 3,4-замещенными 1,2,5-тиадиазолов немного. Так, примеров комплексообразования 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола на сегодняшний день нет; в литературе описан лишь пример реакции этого производного с MCl_2 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) в щелочной среде. В этом случае 3,4-дициано-производное превращается в соответствующий дикарбоксилат, и образуется $[\text{M}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{L} = 3,4$ -дикарбокси-1,2,5-тиадиазол, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$). Данный гетероциклический лиганд координируется бидентатным и мостиковым способом посредством атомов N тиadiaзольного фрагмента и атомов O карбоксильных групп, формируя трехмерный каркас (Рис. 5). Для данных комплексов были изучены магнитные свойства; как оказалось, они существенно различаются. Тогда как в случае $[\text{Ni}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ при понижении температуры наблюдается тривиальное

антиферромагнитное взаимодействие двух ионов Ni, для соответствующего комплекса Co обнаружен кантинг спинов. По-видимому, причина таких различий состоит в том, что в изоморфных комплексах ионы Co^{II} более анизотропны, чем ионы Ni^{II} [79].

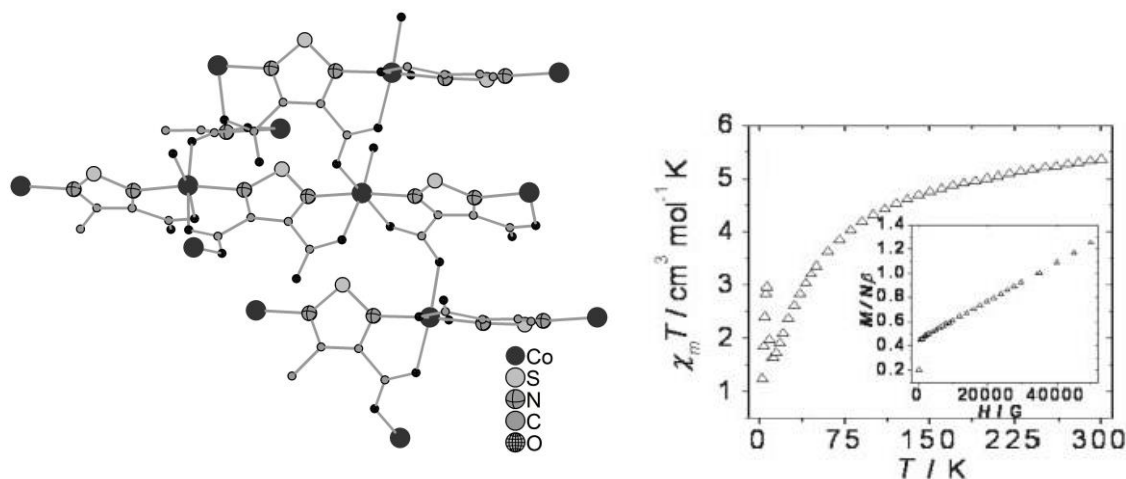


Рис. 5. Строение $[\text{M}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) и зависимость магнитной восприимчивости $[\text{Co}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$

Другой лиганд – 3,4-дипиридил-1,2,5-тиадиазол (dpt) – интересен тем, что он способен координироваться к металлам множеством различных способов. Эта особенность была продемонстрирована на примере комплексов Cu, Ag, Ru, Pt, Pd. Данные комплексы получали взаимодействием dpt с различными солями металлов. Как видно из Схемы 8, данный тиadiaзол может координироваться бидентатно с помощью двух атомов N пиридильного фрагмента в полимерном $[\text{Ag}(\text{dpt})(\text{NO}_3)]_n$. Бидентатная хелатная координация лиганда посредством атомов N двух пиридильных фрагментов осуществляется комплексах $[\text{Cu}(\text{dpt})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(\text{dpt})(\text{NO}_3)_2]$. Второй возможный способ хелатной координации атомами N пиридильного и тиadiaзольного фрагмента наблюдается в $[\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2]^{2+}$. Кроме того, был получен биядерный комплекс $[\text{Ru}_2(\text{dpt})(\text{bpy})_4]^{4+}$, в котором dpt координируется всеми четырьмя атомами азота. Стоит отметить, что был синтезирован и гомолигандный $[\text{Ru}(\text{dpt})_3]^{2+}$. Для полученных соединений были определены кристаллические структуры за исключением $[\text{Pd}(\text{dpt})(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2]^{2+}$ и $[\text{Ru}(\text{dpt})_3]^{2+}$. Строение последних было установлено с помощью спектроскопических методов анализа. Также были синтезированы и гетерометаллические биядерные комплексы $[\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2\text{MLCl}_2]^{2+}$ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{L} =$

PhCN; M = Pt, L = ДМСО) из предшественника $[\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2]^{2+}$ (Схема 9). По предположениям, сделанным на основе анализа спектров ^1H ЯМР, в этих комплексах фрагмент $\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2$ остается неизменным в процессе реакции; тиадиазол в зависимости от условий синтеза может координироваться ко второму гетерометаллу атомом N как пиридиньного фрагмента, так и тиадиазольного. Исследователям удалось получить и комплекс $[\text{Ru}(\text{dpt})(\text{bpy})_2\text{PdCl}_2]^{2+}$, не содержащий координированных молекул ДМСО. По всей видимости, в этом случае происходит бидентатная координация dpt к атому Pd [4].

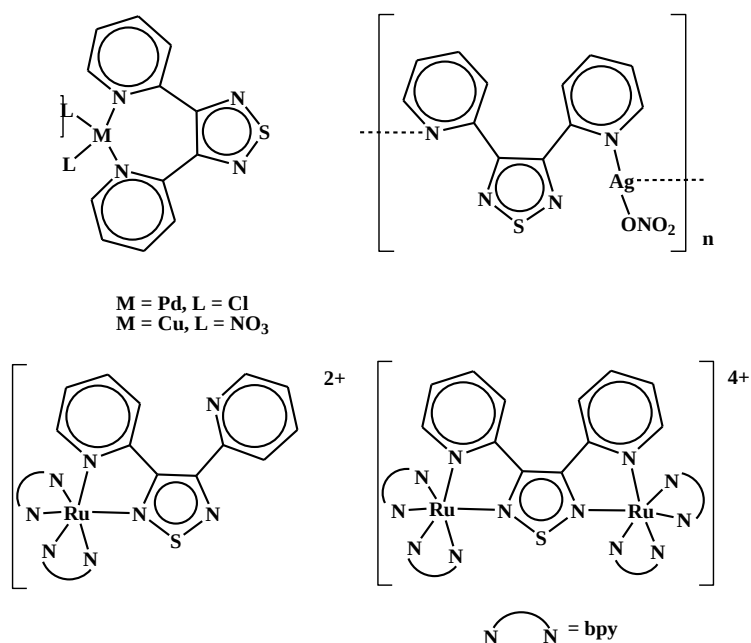


Схема 8. Возможные способы координации 3,4-дипиридил-1,2,5-тиадиазола

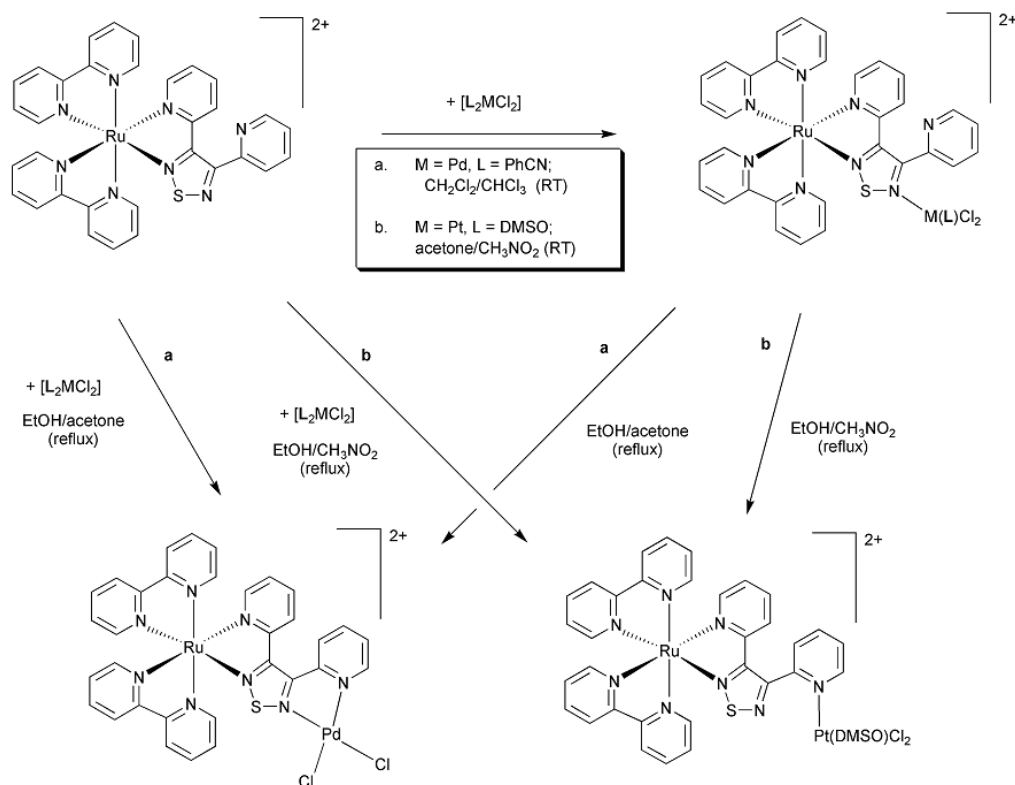


Схема 9. Получение гетеробиядерных комплексов Ru и Pt с 3,4-дипиридил-1,2,5-тиадиазолом

1.2.3 Получение и свойства комплексов металлов с тетраakis(тиадиазол)порфиразином

Как уже отмечалось ранее, 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазол не образует координационных соединений. Тем не менее, этот гетероцикл, так же как и фталонитрил, способен конденсироваться в присутствии темплата с образованием макроцикла, который может выступать в качестве четырехдентатного лиганда в комплексах металлов. Реакция 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола с пропилатом магния с последующим подкислением уксусной и трифторуксусной кислотами приводит к образованию H_2TTDPz (Схема 10). При кипячении H_2TTDPz с солями переходных металлов в ДМСО были получены аддукты соответствующего макроцикла $[\text{M}(\text{TTDPz})]$ ($M = \text{Mn(II)}$, Fe(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Zn(II)) в виде сольватов с ДМСО и водой. Состав полученных комплексов был установлен по данным элементного и термогравиметрического анализов [80]. Позднее строение комплексов было подтверждено методом PCA [81]. В последующих работах было показано, что темплатный синтез из 3,4-дициано-1,2,5-тиадиазола возможен также в присутствии безводных галогенидов Al и Ga, в то время как прямой синтез с

солями переходных металлов 3d-ряда в таких условиях практически невозможен [82].

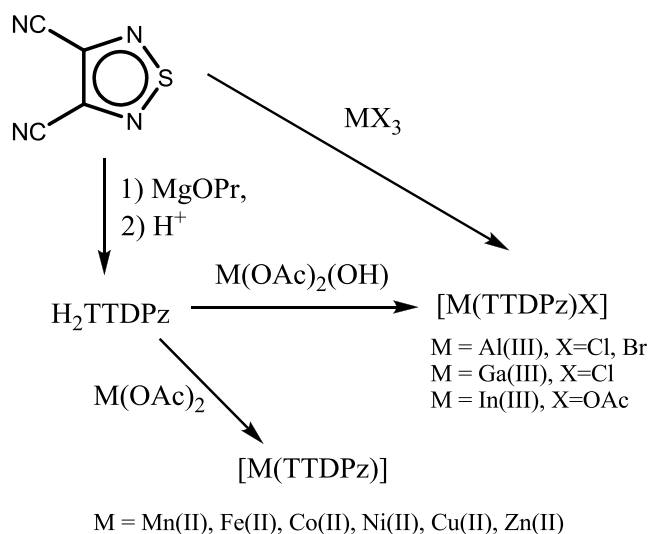


Схема 10. Получение комплексов с TTDPz

Было установлено, что молекулы комплексов $[\text{M}(\text{TTDPZ})]$ в кристаллической фазе очень близки по своему строению, но характер упаковки этих соединений существенно зависит от металла. В свободном H_2TTDPZ , а также в комплексах $[\text{Ni}(\text{TTDPZ})]$ и $[\text{Cu}(\text{TTDPZ})]$ (α - и γ -тип структур), содержащих металлы, для которых нехарактерна дополнительная аксиальная координация лигандов, упаковка определяется только контактами $\text{S} \cdots \text{N}$ и π - π взаимодействиями. В случае Co , Fe и Zn образуются комплексы (β -тип структур), характер упаковки которых определяется также наличием аксиального взаимодействия металла с атомом азота соседней молекулы. Для парамагнитных $[\text{Fe}(\text{TTDPZ})]$, $[\text{Co}(\text{TTDPZ})]$ и $[\text{Cu}(\text{TTDPZ})]$ были записаны кривые магнитной восприимчивости. Несмотря на наличие коротких контактов между молекулами этих комплексов, приводящих к образованию трехмерного каркаса, по данным магнитной восприимчивости спиновое взаимодействие очень слабое, что объясняется большими расстояниями между ионами металлов [81].

В реакции VCl_3 с TTDPz был получен соответствующий комплекс ванадила $[\text{VO}(\text{TTDPZ})]$. Этот комплекс имеет две полиморфные модификации: одна из них (α -форма) образована цепями из молекул комплекса, связанных π - π взаимодействиями, а вторая (β -форма) образована двумерной сетью из этих молекул. Магнитные свойства этих форм различаются. Значение χ_T для α -формы

постепенно увеличивается при уменьшении температуры, что указывает на ферромагнитное межмолекулярное взаимодействие. В случае β -формы увеличение χT наблюдается лишь при понижении температуры до 50 К. Это явление согласуется с данными РСА для данных форм: для β -формы расстояния между магнитными центрами больше [83].

1.2.4 Получение и свойства комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола

Большая часть работ по 1,2,5-тиадиазолам посвящена синтезу комплексов с 2,1,3-бензотиадиазолом (btd) и с его производными; в данных работах, в свою очередь, основное внимание уделяется именно комплексам с незамещенным btd.

1.2.4.1 *Получение комплексов с 2,1,3-бензотиадиазолом*

Почти все комплексы с btd были синтезированы по одинаковой схеме – это реакция солей переходных металлов с гетероциклом в органических растворителях, в результате чего btd замещает координированные молекулы растворителя (*первый способ* получения). Кроме этого способа получения предлагались методы, в которых гетероцикл замещает легко уходящие лиганды (не являющиеся молекулами растворителя) в комплексах-предшественниках (*второй способ* получения). Описание этих способов приведено в данном разделе.

Для получения комплексов с btd по *первому способу* были использованы следующие галогениды металлов: CuCl_2 , CuCl , CoHal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$), GaCl_3 , PdCl_2 , CdBr_2 , HgCl_2 (Схема 11), а также AgClO_4 [34, 84-96]. В случае соединений Cu, Co, Cd, Ag и Hg были выделены комплексные соединения с составом металл-лиганд 1:1, тогда как в случае Pd и Ga образуются комплексы с соотношением 1:2: $[\text{PdCl}_2(\text{btd})_2]$ [34] и $[\text{GaCl}_3(\text{btd})_2]$ [94]. Стоит отметить, что комплекс с Cu^{I} кроме описанного способа получения напрямую из хлорида может быть выделен при восстановлении $[\text{CuCl}_2(\text{btd})]$ медной проволокой [87].

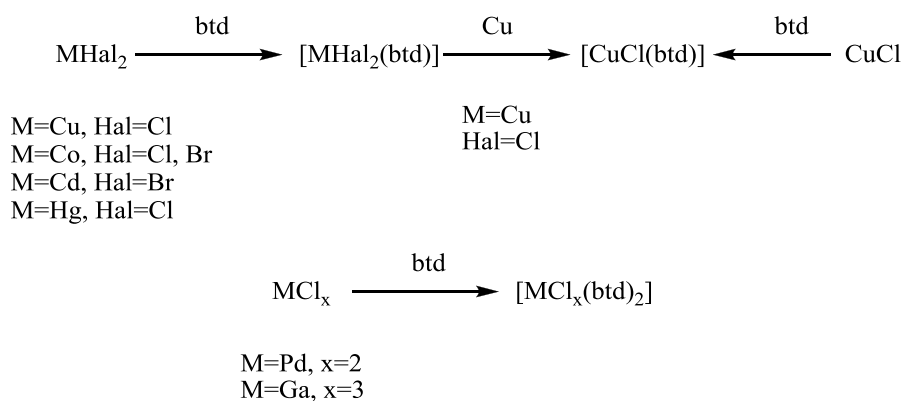


Схема 11. Схема получения комплексов с btd из галогенидов металлов

В одной из работ [85] утверждается, что наличие воды в реакционной смеси при получении комплекса $[\text{CuCl}_2(\text{btd})]$ приводит к его разрушению до исходных реагентов, поэтому синтез проводили в абсолютном этаноле и с использованием безводного CuCl_2 . Однако в другой работе [96] при получении данного комплекса в качестве растворителя используется водно-этанольная смесь (хотя в ней не указывается содержание воды в смеси, и нет данных о выходе продукта). Данные кондуктометрического титрования раствора CuCl_2 раствором лиганда, а также данные ИК-спектроскопии и ТГА выделенного $[\text{CuCl}_2(\text{btd})]$ свидетельствуют о существовании комплекса как в растворе (снова не указано, в каком), так и в твердом виде [96]. По поводу устойчивости комплексов $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Hal}]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) отмечается в [97]: хлоридный комплекс существует только в твердом виде и разрушается при растворении, наиболее устойчивым является иодидный комплекс.

Согласно *второму способу* получения комплексов с btd замещением CO или ТГФ в соответствующих карбонилах металлов $\text{M}(\text{CO})_6$ или $\text{M}(\text{CO})_5(\text{ТГФ})$ были получены комплексы Cr, Mo, W [98-100]. Состав этих комплексов $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{btd})]$, при упаривании их раствора в ТГФ, а затем перекристаллизации из толуола образуются биядерные $[(\text{M}(\text{CO})_5)_2(\text{btd})]$. Стоит отметить, что комплексы с анион-радикалом btd^- $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{btd})]$ получают по аналогичной схеме [99]. По второму способу были также получены комплексы Ru и Os в работах Хилла, только в качестве уходящей группы использовали трифенилфосфин. В этом случае исходным реагентом служит $[\text{MClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$, а образующийся продукт – $[\text{M}(\text{btd})\text{ClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$) [101, 102]. Также btd способен замещать координированную воду – это было продемонстрировано на примере комплекса

$[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$. Взаимодействие этого комплекса с избытком btd приводит к полному замещению H_2O и образованию $[\text{Cu}_2(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$. Если же btd берется в недостатке, то реакция замещения в метаноле происходит не полностью, приводя к выпадению полимерного $[\text{Cu}_6(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4]_n$ [103]. Существуют примеры замещения воды на btd в гидратах солей Cu, таких как $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. В присутствии металлической Cu в качестве восстановителя группы Мунакаты удалось выделить полимерные комплексы состава $[\text{Cu}(\text{NO}_3)(\text{btd})]_n$ и $([\text{Cu}_2(\text{btd})_3(\text{ClO}_4)](\text{ClO}_4))_n$ [95]. Кроме того, в качестве уходящей группы для получения комплекса Cu может выступать и ацетонитрил. Комплекс $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)$ в присутствии btd и ацетона превращается в полимерный $[\text{Cu}(\text{HPO}_3\text{F})(\text{btd})]_n$ [95]. Существуют даже примеры комплексов, в которых btd замещает хлориды во внутренней сфере $\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ [104] и $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ [84], что приводит к образованию $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{btd})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{Cl}_3]$ соответственно. Стоит отметить, что соединение с Rh плохо растворимо в воде и органических растворителях, за исключением ДМСО и ДМФА, но в результате реакции родий не выделяется количественно из раствора. Это объясняется дальнейшим замещением хлоридов и образованием более растворимых форм [84]. Взаимодействие $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6]$ в условиях, аналогичных хлоридному аналогу, приводит к образованию продукта $[\text{Rh}_2(\text{btd})_4\text{Br}_6]$ с меньшим содержанием btd (Схема 12). Комплекс $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{Br}_3]$ получается по-другому: в этом случае используется $\text{Na}[\text{Rh}(\text{ДМСО})_2\text{Br}_4]$ и избыток btd [88]. Имеются данные о термической устойчивости $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{Hal}_3]$ (Hal = Cl, Br). Эти комплексы при нагревании разлагаются в три стадии, причем продукты разложения первой стадии представляют собой индивидуальные соединения состава $[\text{Rh}_2(\text{btd})_4\text{Hal}_6]$ (Hal = Cl, Br). По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии комплексы $[\text{Rh}_2(\text{btd})_4\text{Br}_6]$, полученные двумя различными способами, идентичны. Еще один пример комплекса родия – $[\text{Rh}(\text{btd})(\text{CO})_2\text{Cl}]$, который был выделен в результате реакции $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с btd [91].

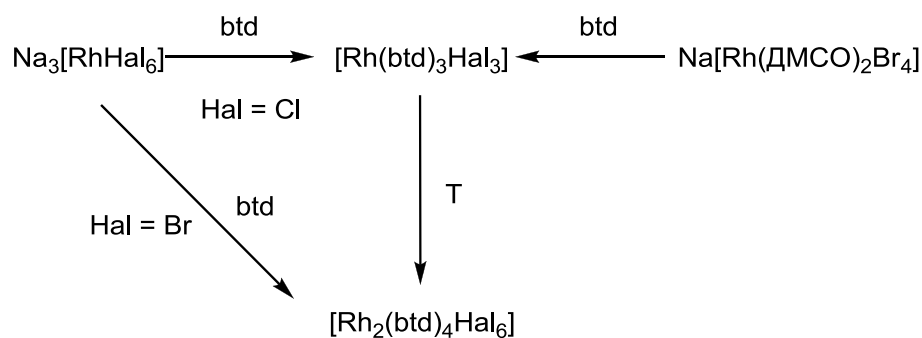


Схема 12. Получение комплексов Rh с btd

1.2.4.2 Получение комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола

Кроме соединений с 2,1,3-бензотиадиазолом описаны комплексы металлов и с его производными. Наличие бензольного кольца позволяет вводить заместители, содержащие различные группы, в разные положения и влиять, таким образом, на геометрию молекул и их свойства. Для реакций комплексообразования выбирались как лиганды, содержащие как некоординирующие (метильные), так и координирующие группы (амино- и гидроксогруппы). Подавляющее большинство комплексов переходных металлов с производными 2,1,3-бензотиадиазола (R-btd) описано в период с 1970-х по 1980-е гг. и охарактеризовано лишь с помощью элементного анализа, ИК- и электронной спектроскопии. Некоторые методики синтеза, относящиеся к этому времени, не достаточно подробны и плохо воспроизводимы [34].

Известные методы синтеза комплексов с R-btd мало чем отличаются от описанных выше. Подавляющее большинство комплексов получается из галогенидов металлов с соответствующими гетероциклами в органических растворителях. В таблице 1 приведены описанные в литературе координационные соединения состава $[\text{M}(\text{R-btd})_x\text{Hal}_2]$ (R-btd = замещенный 2,1,3-бензотиадиазол, $x = 1, 2, 3$; Hal = Cl, Br), из которых большинство – комплексы Cu и Pd. Соединение подобного состава образуется и в кислой среде: реакция PdCl_2 и 4- NH_2 -btd в разбавленной соляной кислоте приводит к образованию $\text{PdCl}_2 \cdot 2(4\text{-NH}_2\text{-btd}) \cdot 2\text{HCl}$ [35]. Стоит отметить, что присутствие воды в растворах комплексов с btd и его нитропроизводными приводит к разрушению этих комплексов в отличие от таковых с аминопроизводными [85].

Часто в результате реакций выделяются соединения с соотношением М : R-btd 1:1, но известны примеры комплексов с соотношением М : R-btd 1:2 [35, 85, 105-107]. Например, в зависимости от условий проведения реакций, можно получать как $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$, так и $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ [85] (последний термодинамически менее устойчив, и в растворе при комнатной температуре [85], а также в твердом виде при нагревании [107] превращается в $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$). Более того, в некоторых случаях было установлено, что в результате реакции галогенида металла и соответствующего гетероцикла при различных соотношениях всегда образуется единственный продукт состава $[\text{M}(\text{R-btd})_2\text{Hal}_2]$; например это было продемонстрировано для $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ [85]. Палладий, стоит отметить, в основном склонен образовывать именно комплексы с соотношением металл : лиганд 1 : 2 [105].

Кроме описанного выше способа получения галогенидных комплексов с производными btd на примере комплексов Cu описан еще один метод, в котором происходит спекание безводного CuCl_2 и соответствующего лиганда. При использовании этого метода с различными соотношениями реагентов образуются продукты разного состава: $[\text{Cu}(\text{R-btd})\text{Cl}_2]$ ($\text{R-btd} = 4\text{-NH}_2\text{-btd}$ и $4,5\text{-NH}_2\text{-btd}$) и $[\text{Cu}_2(4,5\text{-NH}_2\text{-btd})_3\text{Cl}_2]$. Отметим, что в последнем продукте соотношение металл:лиганд равно 2:3 [85]. Способом, аналогичным получению комплекса с незамещенным btd, был синтезирован $[\text{Rh}(\text{R-btd})_3\text{Cl}_3]$ ($\text{R} = 4\text{-метил-}, 5\text{-метил-}, 5\text{-оксиэтил}$ и 5-амино-) [84].

Таблица 1. Примеры комплексов металлов с производными btd состава $[\text{M}(\text{btd})_x\text{Hal}_2]$ ($x = 1, 2, 3$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$).

лиганд	М	ссылка
4-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[107]
	Rh	[84]
5-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[107]
	Pd	[105]

	Rh	[84]
5,6-диметил-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[107]
4-амино-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[35, 85, 89, 108]
	Cd	[35, 89, 108]
	Pd	[35, 89, 105]
	Ag	[35]
4-амино-5-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Pd	[105]
5-амино-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[85]
	Rh	[84]
4,5-диамино-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[85]
4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[85, 107]
5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[85, 107]
4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[106]
	Pd	[34, 89, 105]
4-гидроксо-5-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[106]
	Pd	[105]
4-метокси-2,1,3-бензотиадиазол	Pd	[105]
5-метокси-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[107]

	Rh	[84]
5-этокси-2,1,3-бензотиадиазол	Rh	[84]
4-ацетиламино-2,1,3-бензотиадиазол	Pd	[105]
4-диоксидиэтиламино-5-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Pd	[105]

Примеры описанных в литературе комплексов с производными btd не ограничиваются таковыми с составом $[M(R-btd)_xHal_2]$. В случае гидроксопроизводных btd, являющихся слабыми кислотами (например, $pK_a(4-OH-btd) = 7,50-7,86$ [34]) (Схема 13), возможно замещение хлоридов и образование комплексов состава $[M(O-btd)Hal]$, $[M(O-btd)_2]$ и $[M(O-btd)_3]$ ($O-btd^-$ – депротонированное производное гидроксо-2,1,3-бензотиадиазола), представленных в таблице 2. Для получения большинства комплексов к соответствующему лиганду добавляли 1% водный раствор $MeCOONa$, а затем раствор $MHal_2$ ($M = Cd, Cu, Co$; $Hal = Cl, Br$) или $FeSO_4$. Образовавшиеся труднорастворимые осадки являются комплексами состава $[M(O-btd)_x]$ ($M = Cd, Cu, Co, x = 2$; $M = Co, Fe, x = 3$), в которых все лиганды депротонированы [34, 106]. В одной из работ [109] отмечено, что в реакции $CuCl_2$ с 4-OH-btd наряду с искомым комплексом образуется побочный продукт; по мнению авторов, происходит каталитическое разложение лиганда. Тем же коллективом установлено, что в реакциях с некоторыми гидроксопроизводными происходит окисление Co^{II} до Co^{III} . Стоит отметить, что 4-гидроксо-5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол плохо растворим в воде и спирте, а в смеси ДМФА-вода реагирует только с $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. В этих же условиях он не реагирует с солями Cd, Co и Fe . Реакция $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ с 4-гидроксо-5-нитро-2,1,3-бензотиадиазолом идет только при подщелачивании смеси 1н. $NaOH$ с образованием комплекса состава $[Co(R-btd)(OH)_2]_2$. 4-нитрозо-5-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол в нейтральной среде также не образует комплексных соединений с Co и Fe , хотя при добавлении эквивалентного количества $NaOH$ реакция с $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ приводит к образованию $[Co(R-btd)_3]$. Соединения с нитрозопроизводными хорошо растворимы в хлороформе, и их растворы имеют

интенсивную окраску, поэтому авторы предложили использовать соответствующие лиганды в качестве реагентов для качественного определения Co и Fe [106]. Соединение $[\text{Pd}(\text{O-btd})_2]$ было получено взаимодействием K_2PdCl_4 с солью NaO-btd . Неполного замещения бромид-ионов в CdBr_2 на 4-O-btd^- удалось достичь, используя концентрированный водный раствор NH_3 : реакция в этих условиях приводит к образованию $[\text{Cd}(4\text{-O-btd})\text{Br}]$ [34].

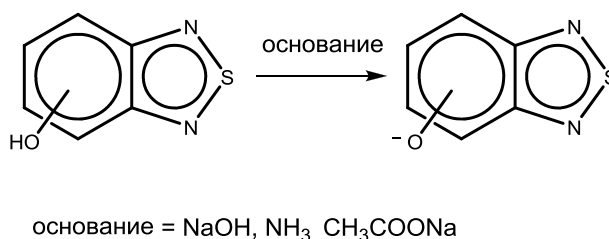


Схема 13. Депротонирование гидроксопроизводных 2,1,3-бензотиадиазола.

Таблица 2. Примеры комплексов металлов состава $[\text{M}(\text{O-btd})_x]$ (O-btd^- – депротонированное производное замещенного гидроксо-2,1,3-бензотиадиазола; $x = 2, 3$)

лиганд	М	ссылка
4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол	Cd	[34, 106]
	Cu	[34, 106]
	Co	[106]
	Pd	[34, 105]
4-гидроксо-5-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Co	[106]
4-гидроксо-5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол	Cu	[106]
4-гидроксо-5-нитрозо-2,1,3-бензотиадиазол	Co	[106]
	Fe	[106]
4-гидроксо-5-метил-7-метил-2,1,3-бензотиадиазол	Co	[106]
4-нитрозо-5-гидроксо-2,1,3-	Co	[106]

бензотиадиазол		
----------------	--	--

Второй способ синтеза, основанный на замещении легкоуходящих лигандов, применим и для получения комплексов с R-btd. Так, замещением MeCN в $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$ на соответствующий лиганд в ТГФ был получен $[\text{Cu}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ [110]. В этой же работе описана одна особенность реакционного поведения данного лиганда: при проведении вышеописанной реакции в ацетоне происходит темплатная реакция конденсации гетероциклического амина и ацетона (Схема 14), и образуется $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ ($4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd} = 4\text{-изопропиленамино-2,1,3-бензотиадиазол}$). В отсутствие темплата образования $4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd}$ в данных условиях не наблюдается. При использовании $\text{CuClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника Cu образуется комплекс $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2](\text{PF}_6)_2$ с тем же гетероциклическим лигандом [110].

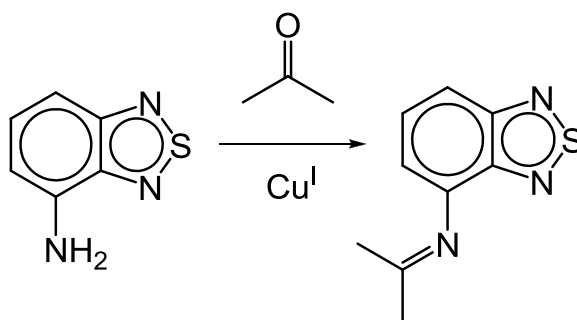


Схема 14. Конденсация 4-NH₂-btd и ацетона в присутствии Cu^I.

Реакция $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с различными производными R-btd ($\text{R} = 4\text{-Me}, 5\text{-Me}, 4\text{-NH}_2, 5\text{-NH}_2, 4\text{-OMe}, 5\text{-OMe}, 5\text{-OEt}$) приводит к образованию $[\text{Rh}(\text{R-btd})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ аналогично комплексу с незамещенным btd [91]. Известны методики синтеза комплексов переходных металлов и с другими производными btd, например, для комплексов $(n\text{-Bu}_4\text{N})_x[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}, x = 2; \text{M} = \text{Cu}, \text{Au}, x = 1$) [111-114]; эти методики близки к описанным выше для комплексов с $(\text{tdas})^{2-}$.

1.2.4.3 Методы определения состава и строения комплексов металлов с 2,1,3-бензотиадиазолом и его производными

Большая часть описанных комплексов металлов с btd и его производными охарактеризована только элементным анализом на C, H, N (иногда на M) и ИК спектроскопией. На основании этих данных делались выводы о составе

комплексов, а также предположения об их строении. Поскольку в молекуле R-btd имеются как минимум три электроно-донорных атома, то ион металла теоретически может координировать данный лиганд как через атом S, так и через атом N. ИК спектры R-btd и их комплексов в области $250-600\text{ см}^{-1}$, в которой проявляются колебания металл-лиганд, сложны. Тем не менее, в работе [84] авторы, проанализировав эти ИК-спектры высказали предположение о том, что в комплексах $[\text{Rh}(\text{R-btd})_3\text{Cl}_3]$ сигналы в области $400-450\text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связи Rh–S. К такому выводу они пришли, опираясь на данные для диметилсульфоксидных комплексов Pt и Rh, в которых полосы поглощения $400-450\text{ см}^{-1}$ также отнесены к колебаниям связи Rh–S. Таким образом, в совокупности с отсутствием полос, соответствующих колебаниям связи Rh–N, был сделан вывод о координации R-btd к ионам металлов только через атом S [84]. Также косвенное подтверждение о координации btd посредством атома S было сделано при полярографическом восстановлении btd в присутствии солей Cd и Cu. Поскольку 2,1,3-бензооксадиазол не образует комплексов металлов (не наблюдается сдвига $E_{1/2}$ волн при добавлении солей металлов к гетероциклу), а btd – образует (соответствующий сдвиг $E_{1/2}$ есть), то есть замена S на O приводит к исчезновению свойства образовывать комплексы, то btd и координируется к металлам через атом S [40]. Утверждение о координации производных R-btd к Pd атомом S есть и в работе [105]. Более того, даже в случае 4-NH₂-btd и 4-OH-btd, имеющих дополнительный донорный атом и потенциальную способность образовывать хелатные комплексы, также предполагается координация через атом S. Это объясняется тем, что образующаяся в гетероциклах внутримолекулярная водородная связь (Схема 15) препятствует комплексообразованию по хелатному типу [105].

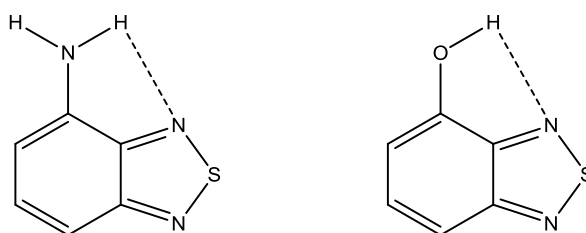


Схема 15. Образование водородной связи в 4-NH₂-btd и 4-OH-btd.

Другой группой исследователей предположение о координации производных R-btd к ионам металлов посредством атома S было опровергнуто. Сначала ими было поставлено под сомнение отнесение полос колебания Rh–S в комплексах $[\text{Rh}(\text{R-btd})_3\text{Cl}_3]$ [84]: полосы $400\text{--}450\text{ см}^{-1}$ присутствуют и в исходных R-btd, а сравнение данных комплексов с диметилсульфоксидными некорректно. Кроме того, было показано, что в случае 4-NH₂-btd основность значительно больше, чем для btd именно за счет аминогруппы [35], поэтому участие этой группы в координации представляется возможным. Затем были проанализированы электронные спектры поглощения (ЭСП) ряда комплексов с 4-NH₂-btd в твердом виде и в растворе. На основании ЭСП смеси GaCl₃ с 4-NH₂-btd в толуоле в различных соотношениях был сделан однозначный вывод о координации Ga хелатному типу I (Схема 16). В случае комплексов Cu, Cd, Pd и Ag с этим лигандом предполагается координация по типу II или III – для однозначного выбора данных электронной спектроскопии поглощения недостаточно [35].

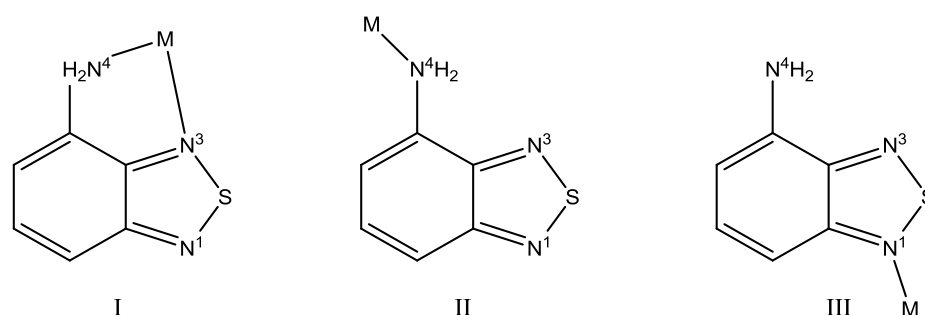


Схема 16. Предполагаемые способы координации 4-NH₂-btd

Довольно подробное описание ИК-спектров комплексов с R-btd приводится и в [85]. Авторы также полагают, что координация лигандов осуществляется через атом N, а не S. В случае $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ повышение частот колебаний гетерокольца в области $1480\text{--}1530\text{ см}^{-1}$, а также наличие полос, относящихся к колебаниям Cu–N, Cu–Cl_{конц} и Cu–Cl_{мост}, указывает на димерное строение комплекса: $[\text{Cu}(\text{btd})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (Схема 17а). В комплексах с 4-NO₂-btd и 5-NO₂-btd нитрогруппа не участвует в координации, а комплексообразование происходит, по предположениям, через ближайший к этой группе атом N³ гетерокольца. В этих соединениях также предполагается димерное строение $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{-btd})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (NO₂-btd – 4-NO₂-btd, 5-NO₂-btd) (Схема 17с). В комплексе $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$

наблюдается понижение частот валентных колебаний аминогруппы, а частоты, соответствующие колебаниям азольного кольца, не изменяются. Таким образом, авторы делают вывод, что этот лиганд координируется к металлу только атомом N⁴ аминогруппы. Комплекс [Cu(4-NH₂-btd)Cl₂] по спектральным характеристикам отличается от предыдущего. В этом случае, помимо изменений в области колебаний аминогруппы наблюдается изменение частот колебаний азольного кольца, что позволяет предположить хелатную структуру. Известен комплекс аналогичного состава [Cu(4-NH₂-btd)Cl₂]_n, полученный при спекании исходных реагентов. Его ИК спектр близок к спектру [Cu(4-NH₂-btd)Cl₂], но вследствие размытости спектра, обусловленной, по-видимому, полимерностью соединения, не было сделано выводов о его строении. В случае 5-NH₂-btd известно два примера комплексов с Cu. Для Cu(5-NH₂-btd)₂Cl₂·H₂O, исходя из диффузного характера ИК спектра, предполагается полимерное строение. В то же время комплекс [Cu(5-NH₂-btd)Cl₂(H₂O)]₂, как предполагается, имеет димерную структуру (Схема 17b). С лигандом 4,5-NH₂-btd также известно два комплекса с Cu: [Cu(4,5-NH₂-btd)Cl₂] и [Cu₂(4,5-NH₂-btd)₃Cl₄]. В обоих случаях в координации участвуют атомы N всех аминогрупп и N³ гетерокольца; для них предполагается полимерное строение (Схема 17d,e) [85].

В случае комплексов с гидроксозамещенными производными btd описаны ИК-спектры, но исходя из полученных данных установить способы координации лигандов не удалось. О комплексах [Pd(4-OH-btd)₂Cl₂] и [Ag(4-OH-btd)(NO₃)] сказано лишь, что они могут описываться структурами с II и III типом координации, но не с I (Схема 18) [34]. Для [Co(4-OH-5-NO₂-btd)(OH)₂] предполагается димерная структура с мостиковыми гидроксильными лигандами (Схема 19) [106]. В случае нитрозо-гидроксогетероциклов гидроксогруппа в комплексах координирована, но дальнейших выводов об их строении сделано не было [105]. В комплексах с соответствующими депротонированными производными O-btd⁻ лиганды являются, по всей видимости, бидентатными и образуют соединения хелатного типа [34, 106].

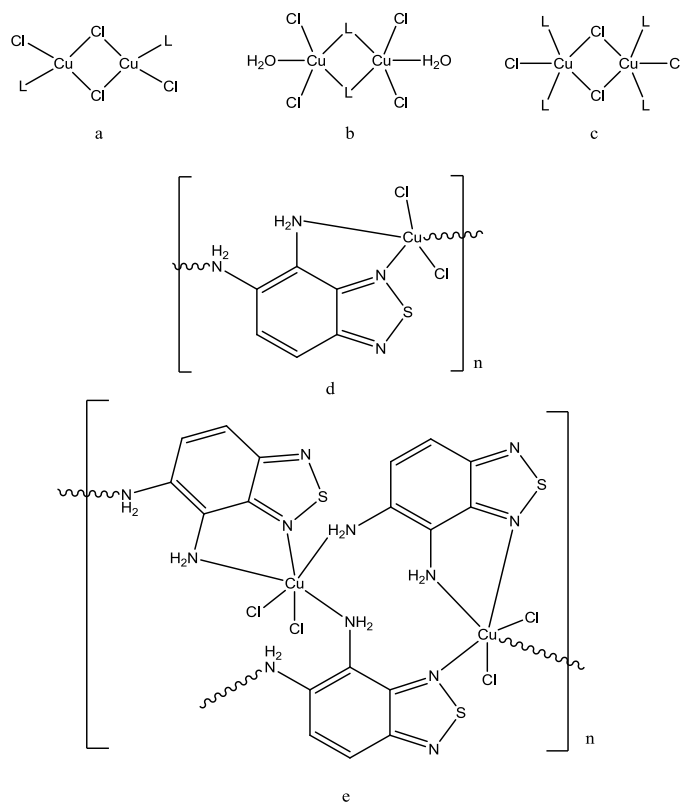


Схема 17. Предполагаемое строение комплексов $[\text{Cu}(\text{btd})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (a), $[\text{Cu}(5\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_2$ (b), $[\text{Cu}(\text{NO}_2\text{-btd})_2(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ ($\text{NO}_2\text{-btd}$ – 4- $\text{NO}_2\text{-btd}$, 5- $\text{NO}_2\text{-btd}$) (c), $[\text{Cu}(4,5\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$ (d) и $[\text{Cu}_2(4,5\text{-NH}_2\text{-btd})_3\text{Cl}_4]$ (e). L = соответствующий тиадиазольный лиганд

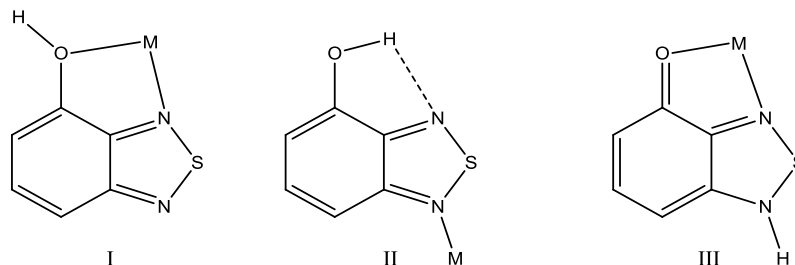


Схема 18. Предполагаемые способы координации 4-ОН-btd

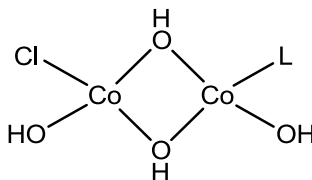


Схема 19. Предполагаемое строение комплекса $[\text{Co}(4\text{-OH-5-NO}_2\text{-btd})(\text{OH})_2]$.
L = соответствующий тиадиазольный лиганд

Для комплексов Cu и Pt с бензотиадиазольными производными аминокислот состава $[\text{M}(4\text{-R-btd})\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pt}$, 4-R = 4-(β-карбокси-β-амино)этил) и $[\text{M}(5\text{-R-btd})_2\text{Cl}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Pt}$, 5-R = 5-(β-карбокси-β-амино)этил)) данных элементного анализа и спектроскопических данных также недостаточно для определения их

строения. Было сделано лишь предположение, что они представляют собой комплексы с хелатными гетероциклическими лигандами [115].

На основании данных, полученных при анализе спектров ЭПР для комплексов $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(4\text{-O-btd})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в твердом виде (в этаноле, ДМСО и ДМФА комплексы разрушаются) был сделан вывод о координации лигандов атомом N гетерокольца. Величины $\mu_{\text{эфф}}$ позволили приписать данным комплексам мономерное строение, в противовес утверждениям в [85]. Исследователи усомнились также и в правильности отнесения полосы поглощения 318 см^{-1} в ИК спектре $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ к колебанию $\nu\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{мост}}$ [85, 96], приписывая ее к колебанию $\nu\text{Cu}-\text{Cl}_{\text{терм}}$ [109].

В случае комплексов $[\text{Co}(\text{btd})\text{Hal}_2]_n$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) [86], $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]_n$ и $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$ [87] было проведено рентгеноструктурное исследование. Дигалогенидные комплексы изоструктурны. Лиганды btd во всех полученных в этих работах комплексах являются мостиковыми и координируются атомами N, образуя стопки (Рис. 6). В другом направлении эти цепи соединены посредством мостиковых ионов галогенидов. Между молекулами btd соседних цепей наблюдается π - π взаимодействие, расстояния между плоскостями лигандов $3,63\text{ \AA}$ (для $[\text{M}(\text{btd})\text{Hal}_2]_n$) ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) и $3,46\text{ \AA}$ ($[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$). Данные магнитной восприимчивости для $[\text{M}(\text{btd})\text{Hal}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}$) показывают, что при комнатной температуре значение χ_{MT} близко к таковому для невзаимодействующих ионов металлов; при понижении температуры происходит слабое антиферромагнитное упорядочение спинов [86, 87]. В случае комплексов Co было предложено «магнитное» описание структуры: антиферромагнитно упорядоченные спины в цепях $[\text{Co-btd-Co}]_n$ с общим $S = 0$, и очень слабые ферромагнитные взаимодействия, осуществляемые через дигалогенидные мостики, не влияющие, впрочем, на общее спиновое состояние [86].

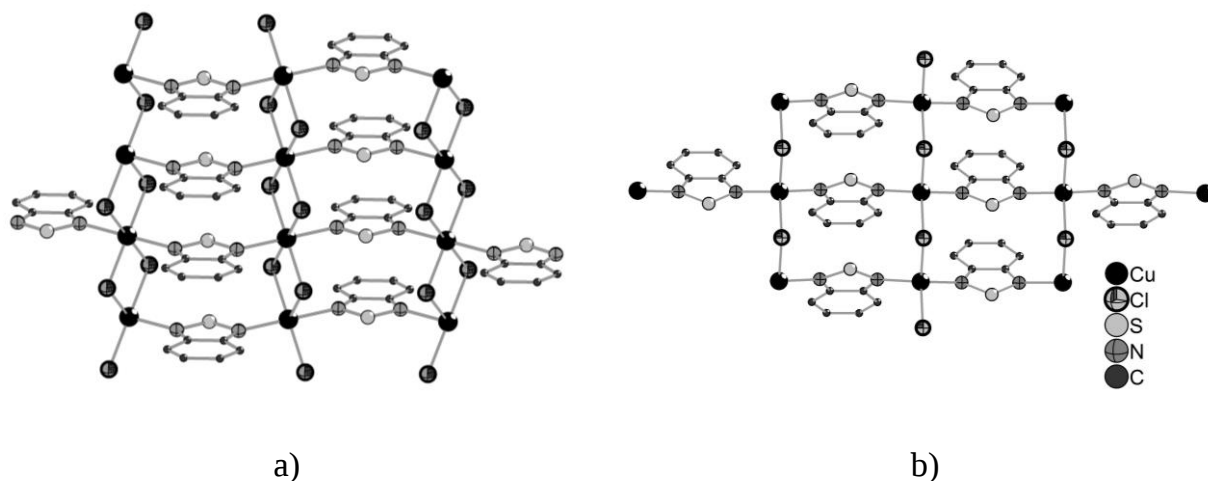


Рис. 6. Структура комплексов $[M(btd)Hal_2]_n$ ($M = Co, Cu$; $Hal = Cl, Br$) на примере комплекса меди (a) и $[Cu(btd)Cl]_n$ (b)

Группе японских исследователей удалось структурно охарактеризовать комплексы $\{[Cu_2(btd)_3(ClO_4)_2](ClO_4) \cdot 2TGF\}_n$, $\{[Cu(btd)(HPO_3F)]\}_n$, $\{[Cu(btd)(NO_3)]\}_n$ (Рис. 7) и $\{[Ag(btd)(ClO_4)]\}_n$. Данные комплексы являются полимерными, в координации участвуют все атомы N лигандов btd; атомы S не участвуют в координации. Структуры комплексов Cu представляют собой двумерные полимеры, состоящие из шестичленных колец Cu_6 , в которых атомы металла связаны мостиковыми лигандами. В случае комплекса с перхлоратным анионом мостиковыми лигандами являются исключительно молекулы btd, а в двух других комплексах в качестве мостиковых выступают как btd, так и второй лиганд, образуя частицы $[Cu_6(btd)_4L_4]^{2+}$ ($L = HPO_3F, NO_3$). Атомы Ag в комплексе $\{[Ag(btd)(ClO_4)]\}_n$ не образуют колец, а выстраиваются в цепь, мостиковыми лигандами служат молекулы btd. В комплексе $\{[Cu(btd)(NO_3)]\}_n$ отмечается наличие π - π взаимодействия между молекулами btd; проводимость этого комплекса $10^{-6,3}$ См/см, то есть он является полупроводником. [95].

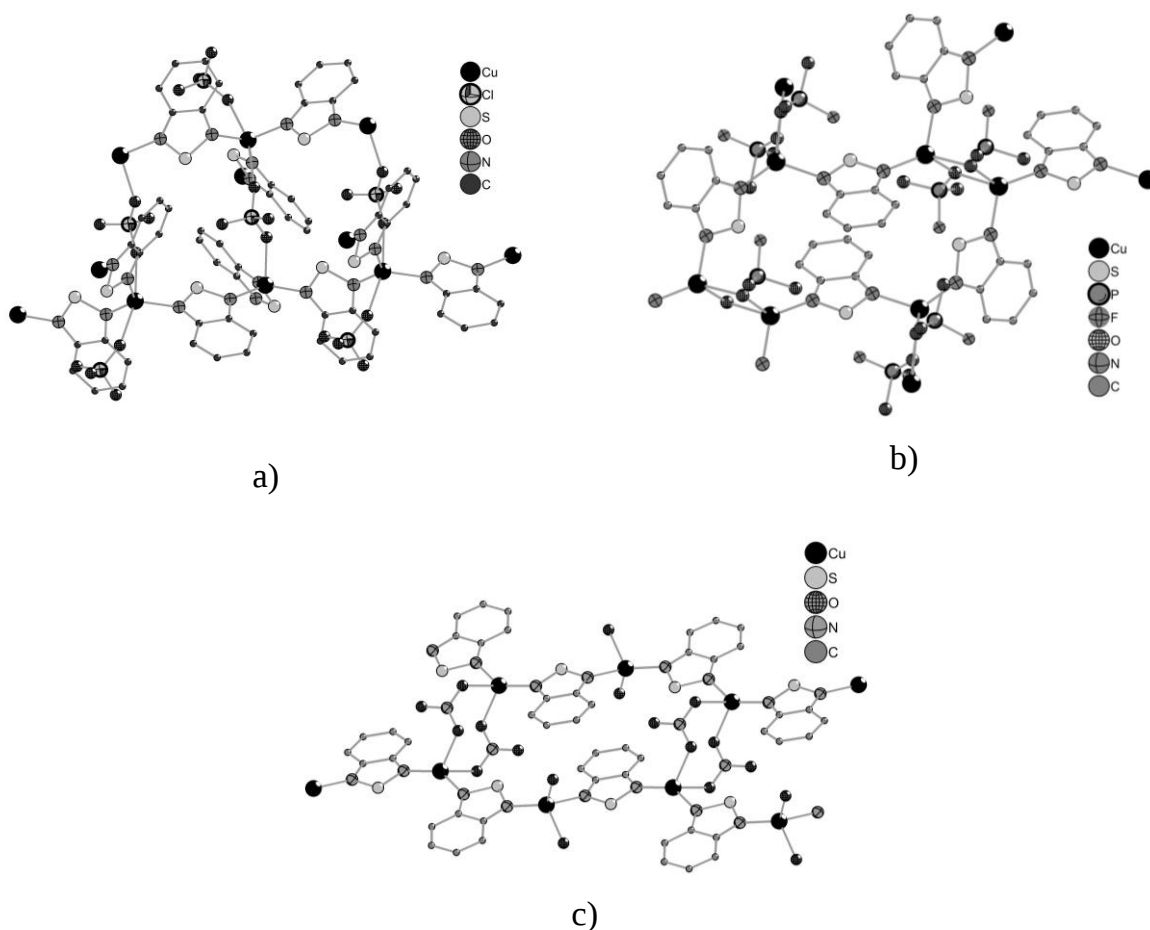


Рис. 7. Структура комплексов $\{[\text{Cu}_2(\text{btd})_3(\text{ClO}_4)_2](\text{ClO}_4) \cdot 2\text{TГФ}\}_n$ (a), $\{[\text{Cu}(\text{btd})(\text{HPO}_3\text{F})]\}_n$ (b), и $\{[\text{Cu}(\text{btd})(\text{NO}_3)]\}_n$ (c)

С помощью РСА было установлено, что в смешаннолигандных $[\text{Cu}_2(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ и $[\text{Cu}_6(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4]_n$ гетероциклический лиганд координируется атомами N, причем в первом комплексе он является терминальным, а во втором – мостиковым (Рис. 8). Для полимерного комплекса было проведено измерение магнитной восприимчивости. Даже при комнатной температуре значение $\chi_{\text{M}}T$ ($0,675 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$) намного ниже, чем было рассчитано для шести невзаимодействующих ионов Cu ($S = 1/2$), что указывает на сильное антиферромагнитное взаимодействие. При понижении температуры $\chi_{\text{M}}T$ уменьшается до значения $0,078 \text{ см}^3\text{Кмоль}^{-1}$ при 3 К [103]. Для комплекса $[\text{Cu}_2(\text{btd})(\text{O}_2\text{C}^t\text{Bu})_4]_n$ с триметилацетатом в качестве второго лиганда в статье не описано методики синтеза, но выполнено рентгеноструктурное исследование. В этом случае комплекс является полимерным, и btd в нем проявляет свойства бидентатно-мостикового лиганда [116]. В структурно охарактеризованном смешаннолигандном $[\text{Ru}(\text{btd})\text{ClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ лиганд btd координируется

монодентатно, по всей видимости, вследствие создания другими лигандами стерических затруднений [101]. Также монодентатным способом координируется btd в комплексе $[\text{Ga}(\text{btd})_2\text{Cl}_3]$ [94].

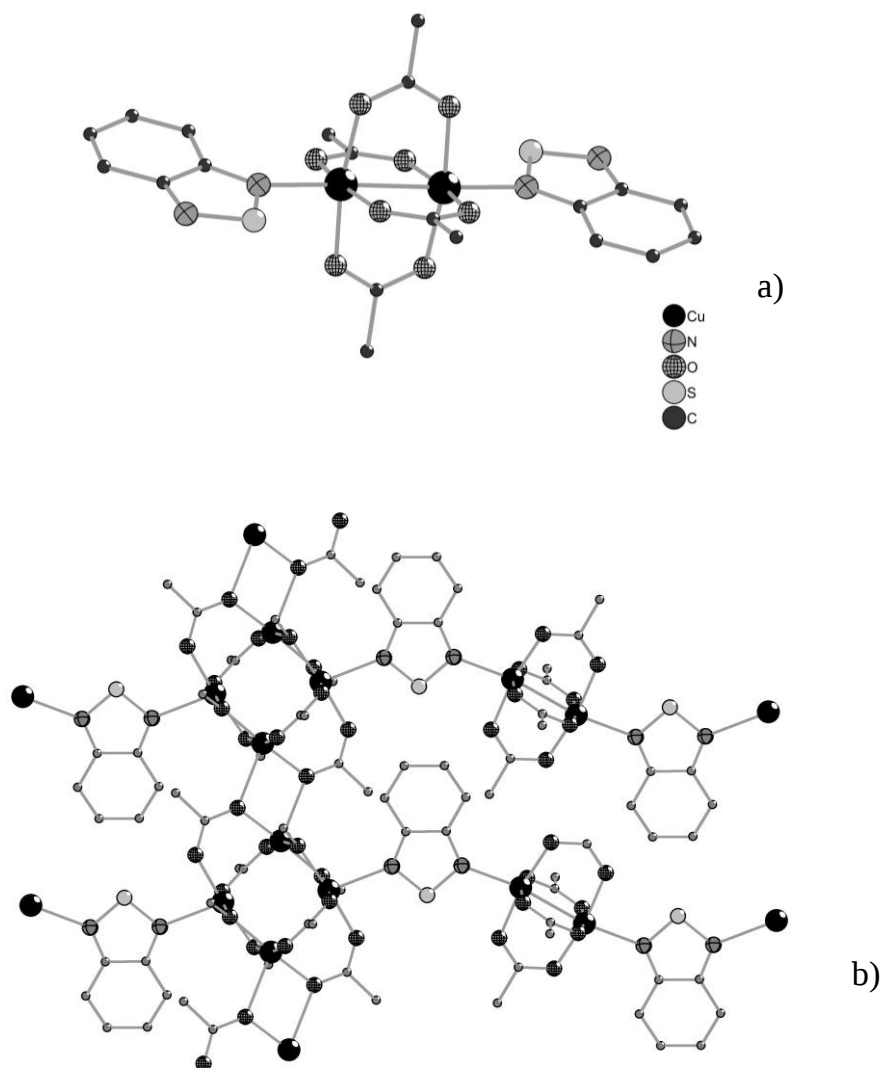


Рис. 8. Структура комплексов $[\text{Cu}_2(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ (a) и $[\text{Cu}_6(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4]_n$ (b)

Еще одним примером структурно охарактеризованного координационного соединения btd служит биметаллический $\{[\text{Ni}(\text{OETPP})(\text{btd})_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (2,3,7,8,12,13,17,18-октаэтил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин). Этот комплекс образуется при окислении $[\text{Ni}(\text{OETPP})]$ с помощью AgClO_4 в присутствии btd. В структуре btd служит мостиком, связывая между собой атомы Ag и Ni (Рис. 9). Порфириновый лиганд занимает остальные координационные места у атома Ni. При окислении $[\text{Ni}(\text{OETPP})]$ AgClO_4 в спектре ЭПР наблюдается сигнал, характерный для катион-радикала порфирина. Добавление btd приводит к

исчезновению этого сигнала и появлению другого сигнала, типичного для иона Ni^{3+} в октаэдрическом окружении. С другой стороны, анализ длин связей Ni–N в структуре показывает наличие Ni^{2+} , что противоречит первому утверждению. На основании этих данных было высказано предположение о том, что в системе существует Ni^{2+} в высокоспиновой конфигурации с двумя неспаренными электронами, один из которых антиферромагнитно спаривается с электроном порфиринового радикала. Таким образом, остается один неспаренный электрон, локализованный на центральном атоме [117].

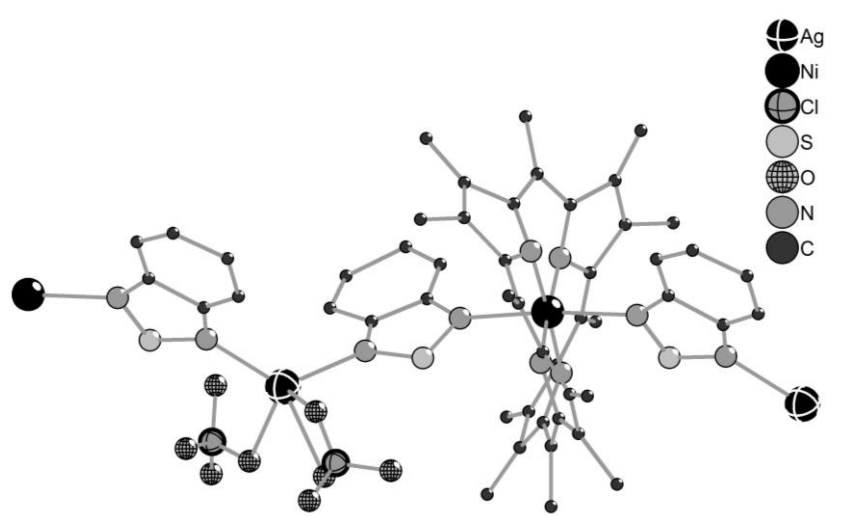


Рис. 9. Структура комплекса $[\text{Ni}(\text{OETPP})(\text{btd})_2\text{Ag}](\text{ClO}_4)_2$. Заместители порфиразина и противоионы не показаны.

Таким образом, btd как лиганд склонен образовывать полимерные комплексы, являясь мостиковым и координируясь атомами N. Не найдено примеров комплексов, в которых btd координируется атомом S. В присутствии других лигандов, таких, как, например, ацетат, данный гетероцикл может быть терминальным [103].

4-Me-btd – производное 2,1,3-бензотиадиазола с заместителем, не обладающим координационной способностью. Данный тиадиазол не может выступать мостиковым лигандом, поскольку наличие метильной группы вызывает стерические затруднения при координации ближайшим атомом N. Это было подтверждено структурно на примере комплекса $[\text{Cu}(4\text{-Me-btd})\text{I}]_n$ (Рис. 10). Данное соединение является полимерным за счет образования мостиковых иодидов. Гетероциклический лиганд, как и предполагалось, координируется монодентатно только одним атомом N [97].

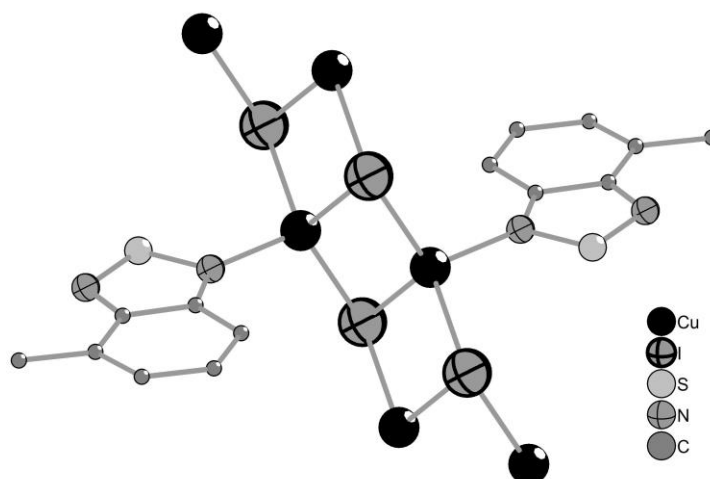


Рис. 10. Структура комплекса $[\text{Cu}(4\text{-Me-btd})\text{I}]_n$

4- NH_2 -btd в комплексах, как отмечалось выше, может координироваться различными способами; выводы о типах его координации делались на основании спектроскопических данных. В случае комплекса $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ было проведено рентгеноструктурное исследование. В молекуле комплекса лиганд координируется к металлу атомом азота (N^1) гетероцикла (Рис. 11). Таким образом, тип координации аминопроизводного в комплексе был определен прямым способом. Сравнение спектральных характеристик данного комплекса с таковыми для других подобных комплексов может позволить определять тип координации лигандов без расшифровки структуры монокристаллов методом РСА. Анализ ИК-спектра $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ показывает, что частоты колебаний 4- NH_2 -btd в области $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ не повышаются при координации (критерий координации к атому N в азолсодержащих лигандах), то есть для данных систем сдвиг частот этих колебаний не является критерием комплексообразования по III типу (Схема 16) [108]. С другой стороны, спектральные характеристики аминогруппы, по словам авторов, соответствуют таковой в некоординированном состоянии. Наблюдается повышение частот ν_{NH_2} в комплексе по сравнению со свободным лигандом, что объясняется разрывом водородной связи $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ в 4- NH_2 -btd [108]. В комплексе с 4- NH_2 -btd, координированном аминогруппой, наоборот, колебания ν_{NH_2} понижаются, как например, в $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ [85]. Кроме того, критерием того или иного типа координации может служить длинноволновая полоса в ЭСП

растворов комплексов. Эта полоса обусловлена $\pi\text{-}\pi^*$ переходом. В комплексе $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ она претерпевает bathochromный сдвиг [108]. При координации же посредством атома азота аминогруппы, как показано на примере комплекса Ga с 4-NH₂-btd, происходит исчезновение полосы в результате подавления р- π сопряжения [35].

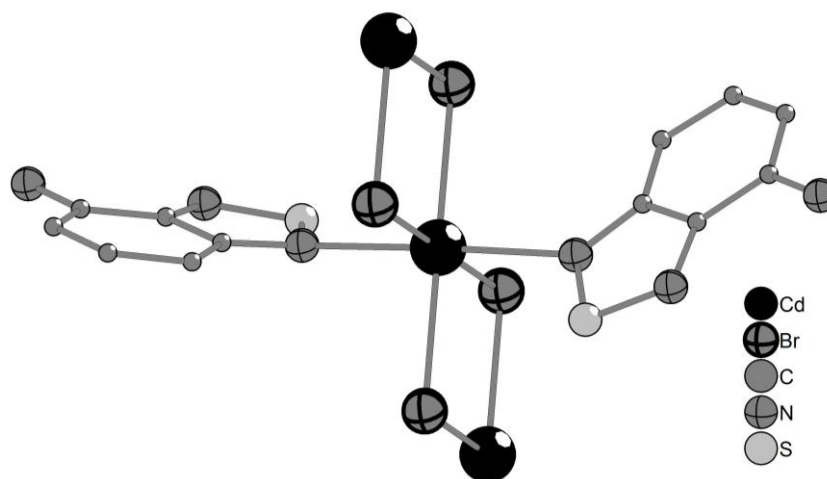


Рис. 11. Структура комплекса $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$

Метод рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС), как было показано, также применим для изучения строения рассматриваемых комплексов. Так, на основании идентичности линий РЭС для $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ с известным способом координации и соответствующих линий в других комплексах с 4-NH₂-btd было сделан вывод, что их строение аналогично [89].

В комплексе $[\text{Cu}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{12})$ гетероциклический лиганд связан с атомом металла другим способом, как было установлено с помощью РСА. В этом случае координация осуществляется посредством атомов N¹ и N⁴, и 4-NH₂-btd является мостиковым (Рис. 12). Молекулы ацетонитрила дополняют окружение ионов меди до искаженного тригонально-пирамидального. Связывание Cu^I с аминогруппой слабое, на что указывает удлинённая связь Cu–N⁴ (2.422(8) Å). Строение, аналогичное описанному комплексу, имеет $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ с производным 4-NH₂-btd. В этом комплексе, в отличие от предыдущего, все длины связей Cu–N находятся в пределах 1,99–2,12 Å, и окружение центрального атома искажённое тетрагональное. В гомолигандном комплексе $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2](\text{ClO}_4)_2$ лиганд также является мостиковым, но

координируется атомами N⁴ и N³. Таким образом, в этом комплексе координационное число Cu^I равно двум [110].

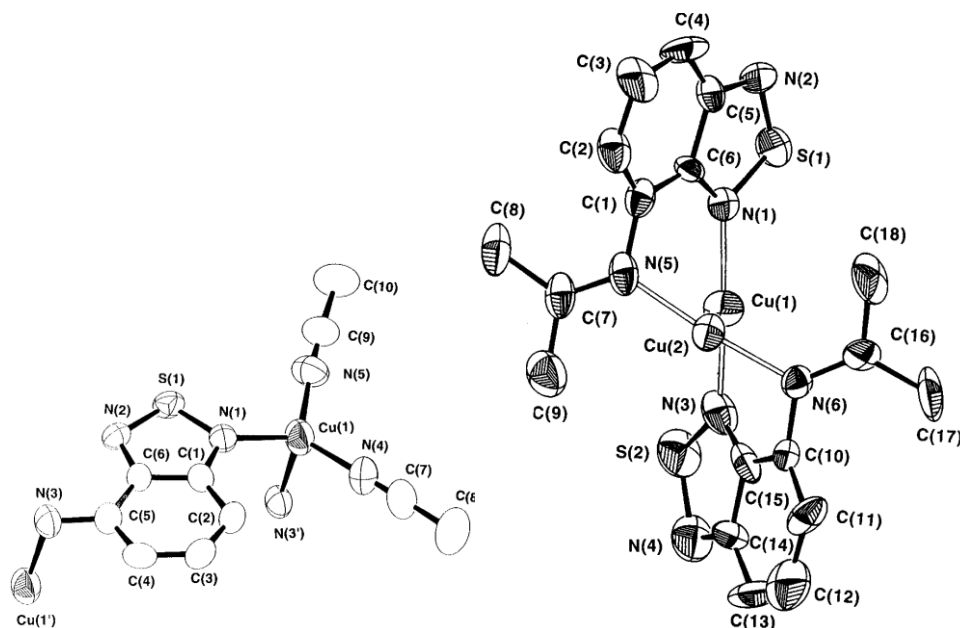


Рис. 12. Структура комплексов $[\text{Cu}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ (слева) и $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2](\text{ClO}_4)_2$ (справа)

Так же, как и в случае комплексов с tdas (см. раздел 1.2.1), в $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) (btdas = 2,1,3-бензотиадiazоло-5,6-дитиолат) координация лигандов к ионам переходных элементов осуществляется атомами S обеих сульфидных групп, при этом атомы тиадiazольного фрагмента не затрагиваются. Атом металла находится в плоскоквадратном окружении [111, 114]. Аналогичный состав имеют комплексные анионы в $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$). Упаковки структур этих комплексов различаются наличием (в случае комплекса золота) или отсутствием (в случае комплекса меди) межмолекулярных контактов $\text{S} \cdots \text{N}$ между соседними лигандами btdas (описание контактов $\text{S} \cdots \text{N}$ в комплексах приведено ниже) [111].

Аналогичный способ связывания описываемого лиганда с центральным атомом металла наблюдается и в $\{(\text{NaL}_x)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, $x = 4$, $n = 2$; $\text{L} = \text{MeOH}$, $x = 4$; $\text{L} = \text{ДМФА}$, $x = 2$; $\text{L} = \text{MeCN}$, $x = 2$). Во всех полимерных комплексах катион Na^+ также участвует в координации к btdas через атом N гетерокольца. В зависимости от растворителя, из которого кристаллизуются комплексы, были выделены одномерный $\{(\text{Na}(\text{MeOH})_4)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$, двумерный $\{(\text{Na}(\text{ДМФА})_2)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ и трехмерный $\{(\text{Na}(\text{MeCN})_2)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$

полимеры. В первом и третьем случае полимеры образуются за счет координации двух лигандов btdas в фрагменте $[\text{Au}(\text{btdas})_2]$ двумя катионами Na^+ , а во втором случае – четырьмя катионами Na^+ (Рис. 13) [113]. Аналогичными по составу являются комплексы $\{(\text{KL}_x)[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ ($\text{L} = \text{MeCOMe}$, $x = 3$; $\text{L} = \text{MeCN}$, $x = 2$), но упаковка их кристаллической структуры отличается. Комплекс с ацетонитрильными лигандами является двухмерным полимером, а комплекс с ацетоновыми лигандами – трехмерным. В обоих соединениях два лиганда btdas в фрагменте $[\text{Cu}(\text{btdas})_2]$ координируются двумя катионами K^+ . Отличие комплексов состоит в том, что в двумерном полимере K^+ имеет КЧ равное 6, а в трехмерном – 7 за счет образования дополнительной связи $\text{K}-\text{S}$ с btdas [112].

Описаны примеры некоторых 4- и 7-арилзамещенных btd как лигандов в комплексах Pd. В этом случае лиганды координируются к иону Pd хелатно атомом С фенильной группы и ближайшим атомом N гетерокольца с образованием металлированного пятичленного цикла. Как показано методом РСА, если в качестве второго лиганда выступает ацетат, комплекс $[\text{Pd}(4\text{-Br}, 7\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-btd})(\text{MeCOO})_2]_2$ является димерным с двумя мостиковыми MeCOO^- (Рис. 14). Состав и строение комплексов с другими арилзамещенными btd были подтверждены с помощью ИК- и ЯМР спектроскопии. В том случае, когда дополнительными лигандами являются хлорид и пиридин, комплекс $[\text{Pd}(4\text{-Br}, 7\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-btd})\text{PyCl}]$ становится мономерным, как было установлено с помощью РСА. Для полученных комплексов в растворах записаны электронные спектры поглощения и спектры люминесценции (см. раздел 1.2.5) [118].

$[1,2,5]$ тиадиазоло $[3,4\text{-f}][1,10]$ фенантролин (tdphen), как было показано на примере комплексов различных металлов [119-121], координируется атомами азота 2,2'-бипиридинового фрагмента, атомы тиадиазольного фрагмента не участвуют в координации. В комплексе железа $[\text{Fe}(\text{tdphen})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{DMCO})$ центральный атом окружен тремя гетероциклическими лигандами, координирующимися бидентатно [121]. Описан также комплекс $[\text{Fe}(\text{tdphen})_2(\text{NCS})_2]$, в котором имеются два гетероциклических лиганда, связанных с металлом аналогичным способом, остальные координационные места занимают тиоцианатные анионы. Данные магнитных измерений показали, что этот комплекс претерпевает спиновый переход при $T \sim 300\text{K}$ [122]. В случае гетеролигандных комплексов $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$ и

$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{tdphen})]$ с данным тиadiaзолом и β -дикетонатом (асас – ацетилацетонат, ТТА – 2-теноилтрифторацетонат) гетероциклический лиганд также координируется бидентатно (Рис. 15). Эти комплексы проявляют люминесценцию в видимой области (см. раздел 1.2.5) [119, 120].

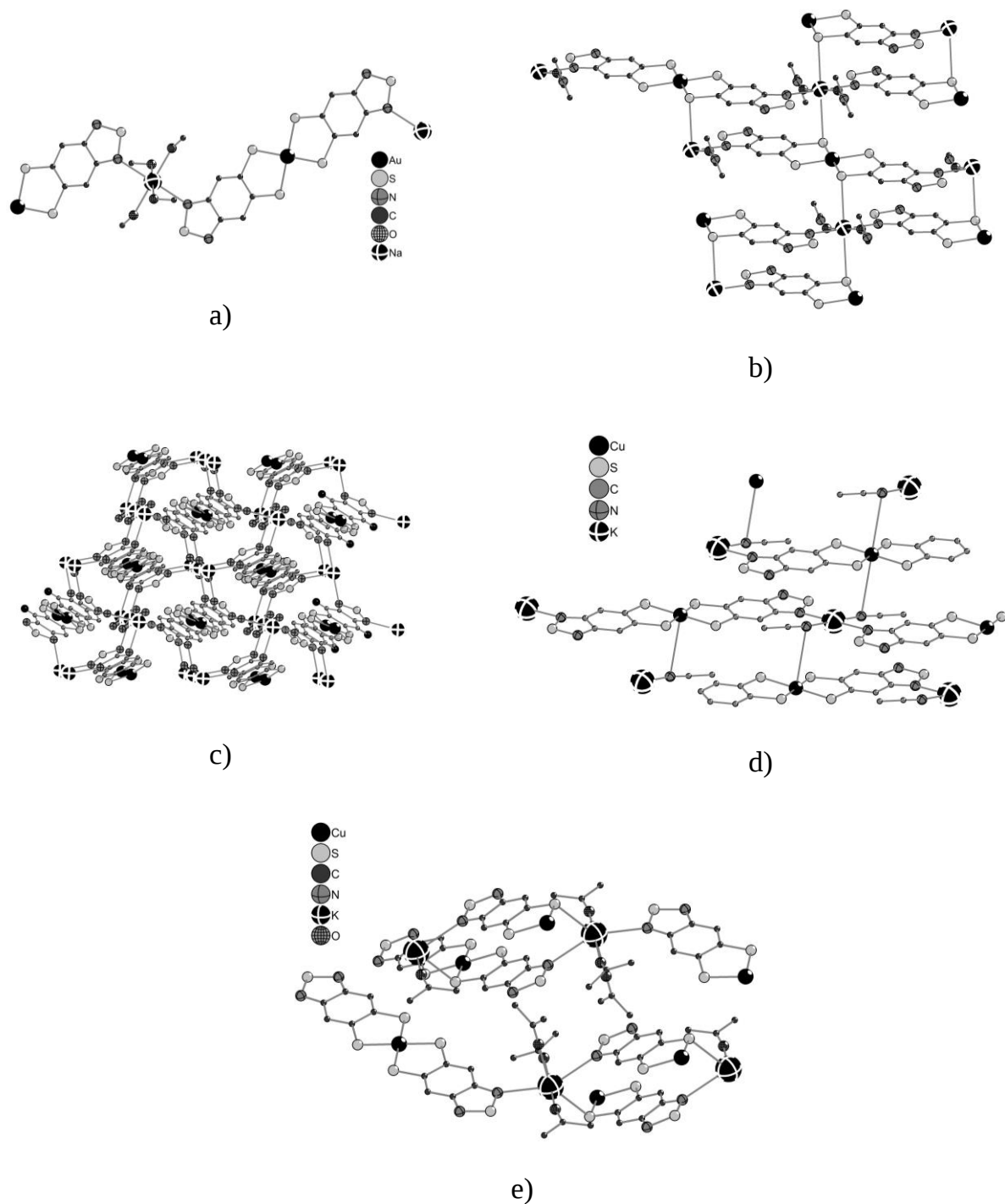


Рис. 13. Фрагмент упаковки структуры комплексов $\{(\text{Na}(\text{MeOH})_4)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ (a), $\{(\text{Na}(\text{ДМФА})_2)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ (b), $\{(\text{Na}(\text{MeCN})_2)[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ (c), $\{(\text{K}(\text{MeCN})_2)[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ (d) и $\{(\text{K}(\text{MeCOMe})_3)[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ (e)

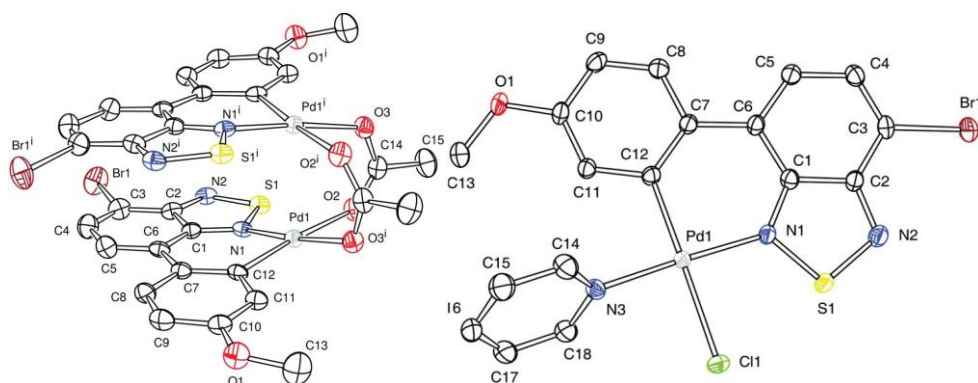


Рис. 14. Структура комплексов $[\text{Pd}(4\text{-Br},7\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-btd})(\text{MeCOO})_2]_2$ (слева) и $[\text{Pd}(4\text{-Br},7\text{-OMeC}_6\text{H}_4\text{-btd})\text{PyCl}]$ (справа)

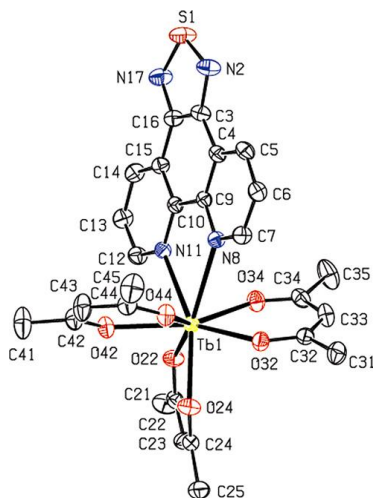


Рис. 15. Структура комплекса $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$

Таким образом, анализ данных РСА приведенных в литературном обзоре комплексов показал, что btd и его производные координируются атомами N гетероцикла и/или другими функциональными группами как монодентатным [97, 101, 103, 108], так и бидентатным [86, 87, 95, 103, 110, 116, 117] способом. Бензотиадиазольный фрагмент в лигандах является плоскими, максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,15 Å. Мотив упаковки в кристаллах этих комплексов определяется межмолекулярными короткими контактами $\text{S} \cdots \text{N}$ и π - π взаимодействиями между R-btd. Расстояния $\text{S} \cdots \text{N}$ находятся в пределах от 3,01 Å (в комплексе $[\text{Cu}(4\text{-Me-btd})\text{I}]_n$ [97]) до 3,35 Å (в комплексе $[\text{Fe}(\text{tdphen})_3](\text{PF}_6)_2 \cdot (\text{DMCO})$ [121]). Наибольшее расстояние равно сумме ван-дер-ваальсовых радиусов S и N (3,35 Å). Относительное расположение контактирующих молекул в разных комплексах варьируется. Во многих соединениях молекулы соседних R-btd, связанных контактами $\text{S} \cdots \text{N}$, находятся в

одной плоскости, как, например, в $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ [108]. Число контактов в такой паре молекул равно двум (Рис. 16a). В некоторых комплексах [101, 113, 121, 122] плоскости контактирующих молекул находятся под значительным углом друг к другу. Например, в случае $[\text{Fe}(\text{tdphen})_3](\text{NCS})_2$ [122] этот угол равен 86° (Рис. 16с). В данных комплексах между молекулами возможен только один контакт $\text{S}\cdots\text{N}$. Исключение составляет комплекс $[\text{Ru}(\text{btd})\text{ClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ [101]: несмотря на то, что угол между соответствующими плоскостями равен 46° , в паре молекул btd наблюдается два контакта (Рис. 16b). В большинстве структурно охарактеризованных комплексов соседние молекулы R-btd находятся друг над другом, что указывает на наличие π - π взаимодействий. Расстояния между молекулами равны в среднем $3,5 \text{ \AA}$. Существует всего несколько примеров расположения молекул R-btd в комплексах [108, 118] строго друг над другом. В большинстве комплексов [86, 87, 95, 97, 103, 110, 112, 113, 118, 121] лиганды смещены по отношению к оси, перпендикулярной плоскости соседнего лиганда и/или располагаются друг над другом в положении «голова к хвосту» (Рис. 17a, b). В некоторых комплексах расстояние между плоскостями лигандов невелико, но смещение относительно оси, перпендикулярной этим плоскостям значительное (Рис. 17с), тогда говорить о π - π взаимодействии неправомерно. Стоит отметить, что в $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ [110] лиганды дополнительно связаны через атомы Cu, что приводит к уменьшению расстояния между плоскостями до $3,1 \text{ \AA}$.

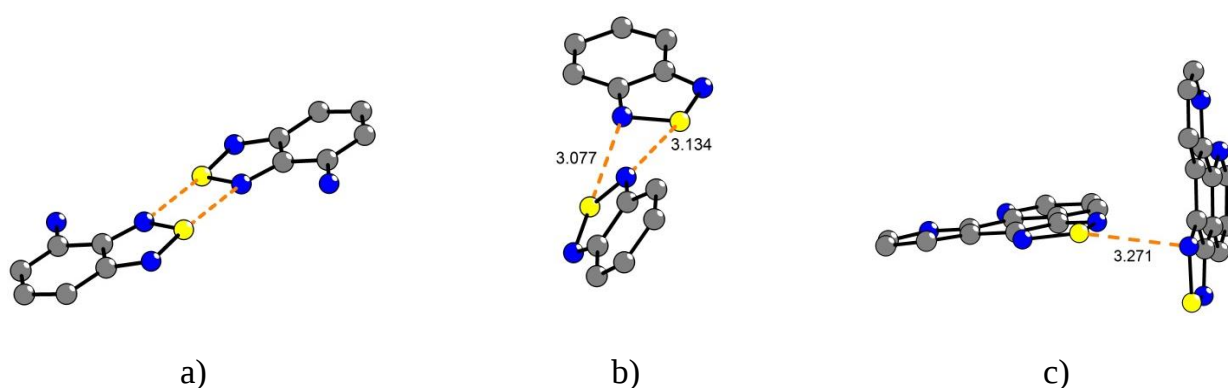


Рис. 16. Фрагмент структуры, в котором показаны короткие контакты $\text{S}\cdots\text{N}$ (пунктиром), в $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ (a), $[\text{Ru}(\text{btd})\text{ClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ (b), $[\text{Fe}(\text{tdphen})_3](\text{NCS})_2$ (c)

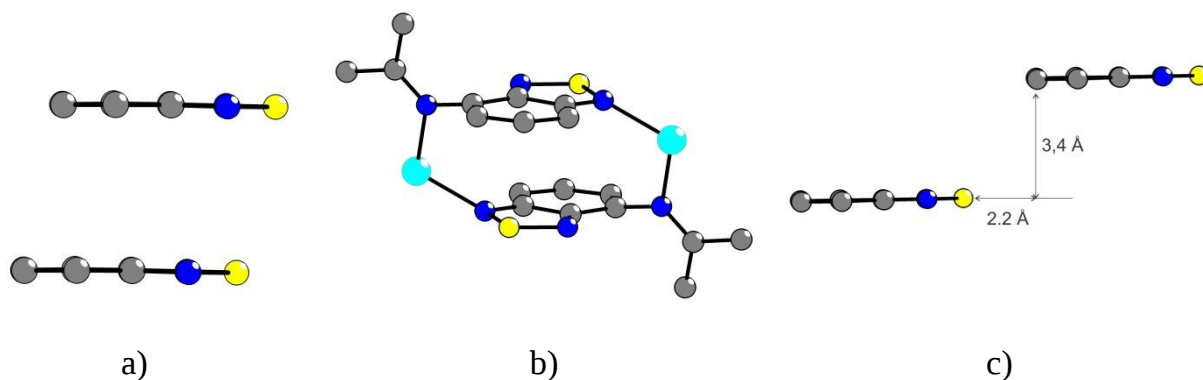


Рис. 17. Фрагмент структуры, в котором показаны соседние молекулы гетероциклов в $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ (a), $[\text{Cu}_2(\text{btd})_2(\text{O}_2\text{CMe})_4]$ (b) и $[\text{Cu}_2(4\text{-C}_3\text{H}_6\text{N-btd})_2(\text{MeCN})_4](\text{PF}_6)_2$ (c)

1.2.5 Некоторые свойства комплексов с производными 1,2,5-тиадиазола

В разделах 1.2.1-1.2.4 описывались магнитные свойства комплексов переходных металлов с производными 1,2,5-тиадиазола; как было показано, эти свойства во многом зависят от способа упаковки комплексов.

В ряде работ [88, 91-93] btd был предложен в качестве лиганда, который легко замещается на аммиак в различных комплексах родия. Так, взаимодействие твердых $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{Hal}_3]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) с газообразным аммиаком приводит к образованию $[\text{Rh}(\text{btd})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{btd})(\text{NH}_3)_3\text{Br}_2]\text{Br}$ через час после начала реакции. В случае 4-Me-btd аналогичные $[\text{Rh}(4\text{-Me-btd})_3\text{Hal}_3]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) с аммиаком не взаимодействуют. Если в качестве реагента использовать другой комплекс $[\text{Rh}_2(4\text{-Me-btd})_4\text{Hal}_6]$ ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) с 4-Me-btd, то реакция приводит к замещению лигандов и образованию $[\text{Rh}(4\text{-Me-btd})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}_6]$ и $[\text{Rh}(4\text{-Me-btd})(\text{NH}_3)_2\text{Br}_3]$ [88]. Было показано, что карбонильные комплексы родия с btd и некоторыми его производными $[\text{Rh}(\text{R-btd})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ также легко реагируют с газообразным аммиаком как в растворе, так и в твердом состоянии. В этом случае продуктом реакций является $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_2(\text{CO})_2\text{Cl}]$. Следует отметить, что в отличие от $[\text{Rh}(\text{R-btd})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ взаимодействие $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с аммиаком приводит к восстановлению Rh^{I} до металлического родия [91]. При использовании алифатических, ароматических аминов и азотсодержащих гетероциклов в реакциях замещения с $[\text{Rh}(\text{R-btd})(\text{CO})_2\text{Cl}]$ в мягких условиях образуются соответствующие комплексы $[\text{RhA}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ (A = алифатический, ароматический амин или азотсодержащий гетероцикл) [92, 93].

Комплексы Co, Ni Fe с btd в присутствии следовых количеств влаги разрушаются. Данные комплексы предложили использовать в качестве аналитических реагентов для определения следовых количеств воды [123].

Благодаря своим фотофизическим свойствам комплекс $[\text{Fe}(\text{tdphen})_3](\text{PF}_6)_2$ способен расщеплять ДНК под действием УФ-излучения. Было показано, что константа скорости этого процесса k_{cat} равна $18.86 \pm 2.9 \text{ ч}^{-1}$, что сравнимо с наилучшими результатами фотонуклеазной активности для синтетических металлонуклеаз [121].

Комплексы $[\text{Pd}(4\text{-R-7-R'}\text{-btd})(\text{MeCOO})_2]_2$ и $[\text{Pd}(4\text{-R-7-R'}\text{-btd})\text{PyCl}]$ (Рис. 18), как было установлено, обладают фотолюминесцентными свойствами. Квантовые выходы для данных комплексов находятся в пределах 0,004–0,03. При возбуждении растворов комплексов длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 293 \text{ нм}$ наблюдается люминесценция в сине-зеленой области, а при $\lambda_{\text{возб}} = 484 \text{ нм}$ – в зелено-желто-оранжевой. Первый набор полос люминесценции (Рис. 19, слева) связан с внутрилигандными $\pi\text{-}\pi^*$ переходами, а второй (Рис. 19, справа) авторы относят к полосам переноса с металла на лиганд [118].

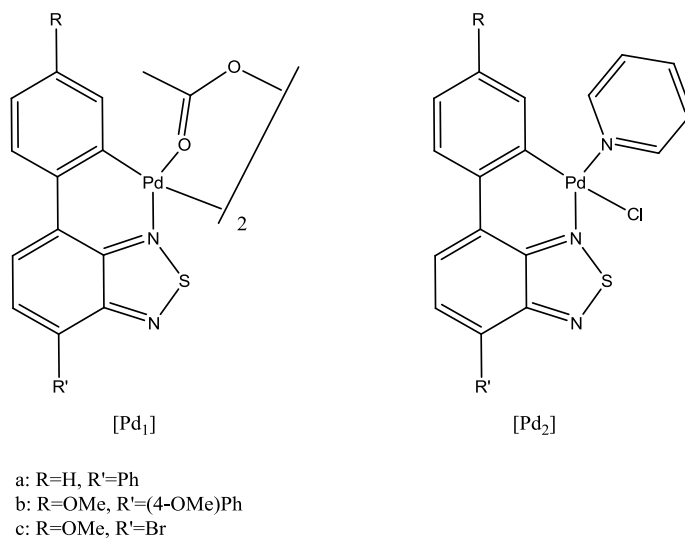


Рис. 18. Люминесцентные комплексы $[\text{Pd}(4\text{-R-7-R'}\text{-btd})(\text{MeCOO})_2]_2$ и $[\text{Pd}(4\text{-R-7-R'}\text{-btd})\text{PyCl}]$

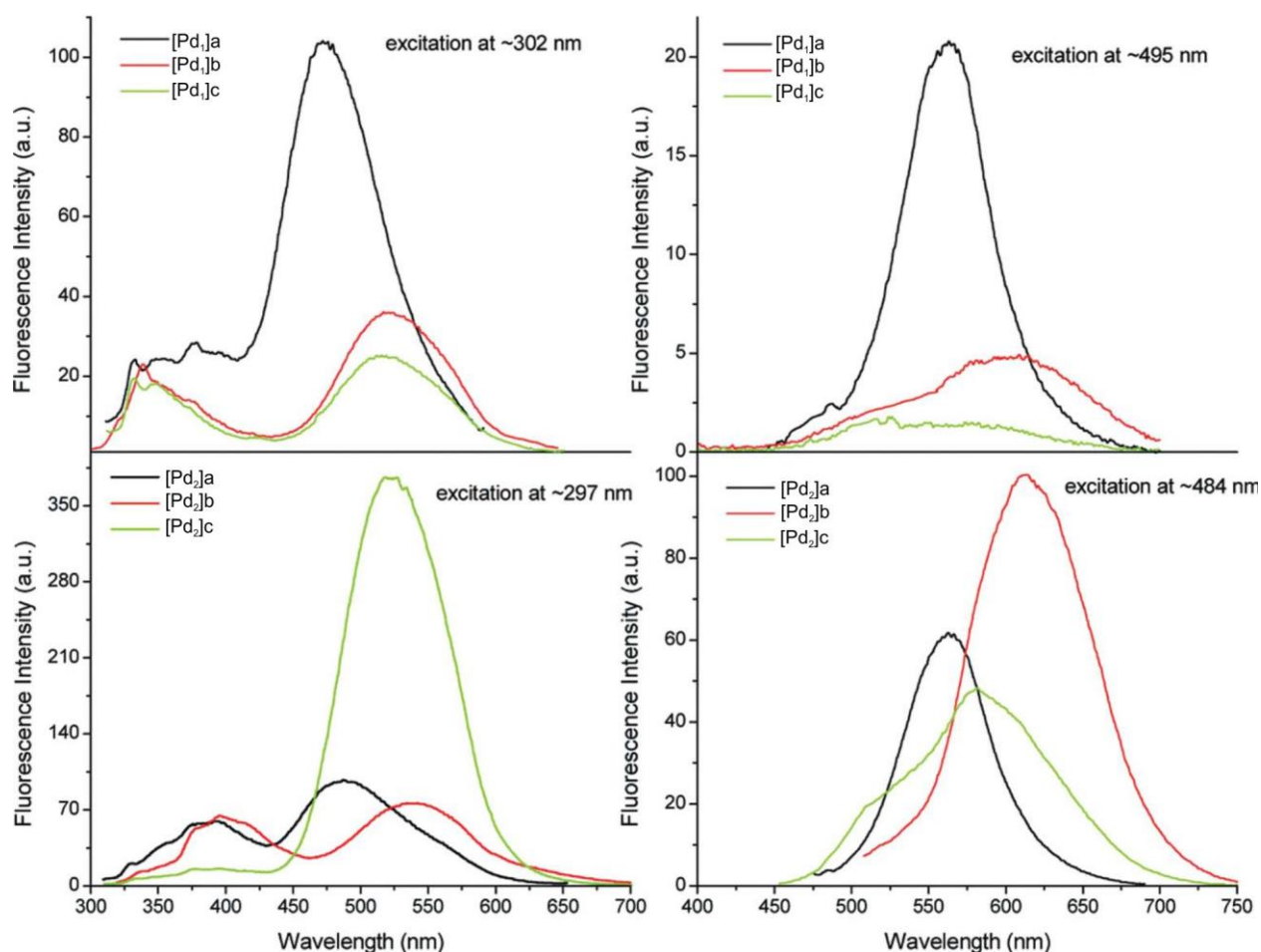


Рис. 19. Спектры люминесценции растворов комплексов палладия (для уточнения обозначения комплексов см. рис. 18) в CH_2Cl_2 при возбуждении длиной волны $\lambda_{\text{возб}} = 293$ нм (слева) и $\lambda_{\text{возб}} = 484$ нм (справа).

Смешаннолигандные комплексы лантаноидов $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$ и $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{tdphen})]$ также проявляют люминесценцию в видимой области. Эмиссия комплексов обусловлена f-f переходами ионов лантаноидов, причем перенос заряда на эти ионы осуществляется с триплетных уровней лигандов, что характерно для подобных соединений («эффект антенны») [119, 120]. В случае комплекса Eu в растворе и в виде пленки наиболее интенсивной является полоса эмиссии на длине волны 611 нм, относящаяся к переходу $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ [120] (Рис. 20). В случае комплекса Tb наблюдаются полосы эмиссии на длинах волн 489, 544, 582 и 620 нм, наиболее интенсивным является переход $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ на 544 нм. Авторы отмечают, что лиганд-центрированная эмиссия в области 400 – 480 нм не проявляется; это указывает на полный перенос энергии с лиганда на металл. Для $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$ были записаны спектры электролюминесценции при разных значениях напряжения. В этих спектрах также наблюдаются характерные переходы на длинах волн 489, 544,

582 и 620 нм [119]. На основе $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$ был получен органический светодиод, для которого получены данные по электролюминесценции [124].

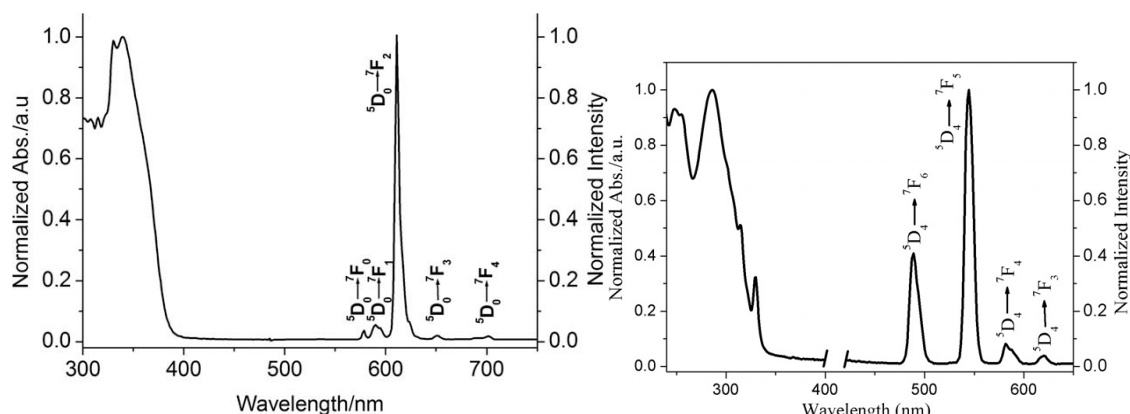


Рис. 20. Спектры фотолуминесценции комплексов $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{tdphen})]$ (слева) и $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{tdphen})]$ (справа)

1.3 Заключение

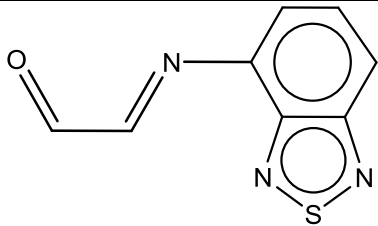
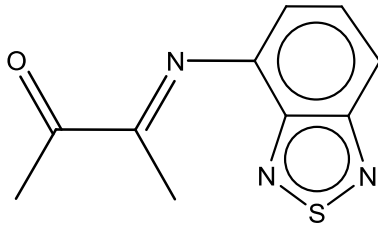
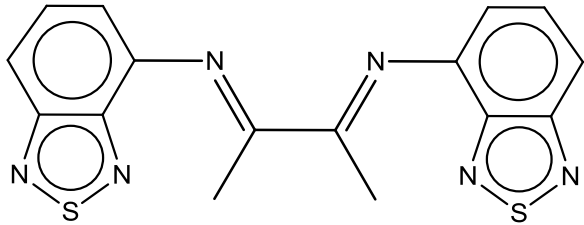
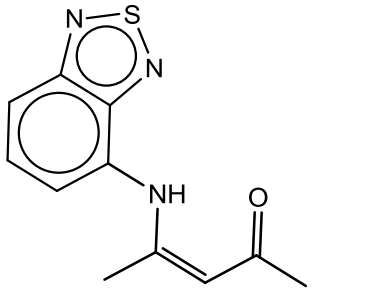
Таким образом, из всех 1,2,5-тиадиазолов в качестве лиганда чаще всего выступает btd и его производные. В то же время структурно охарактеризованных комплексов с btd немного, а выводы, сделанные на основании спектроскопических данных по этим комплексам, часто противоречивы и носят предположительный характер. Известен ряд комплексов с R-btd, описанных в 1980-х годах. Состав комплексов в этих работах определяется по результатам элементного анализа, а результаты ИК- и электронной спектроскопии далеко не всегда позволяют однозначно определить способ координации тиадиазольных лигандов. Анализ структурно охарактеризованных комплексов с различными R-btd показывает многообразие способов координации данных лигандов к атомам металлов, а также их нетривиальный состав. В связи с этим, методы ИК- и электронной спектроскопии в данных случаях представляются малоэффективным для определения строения обсуждаемых комплексов и могут быть использованы лишь как вспомогательные при воспроизведении методик получения охарактеризованных ранее соединений. Таким образом, для характеристики комплексов с R-btd важнейшую роль имеет РСА, следовательно, помимо синтеза индивидуальных фаз, необходимо разрабатывать методики получения монокристаллических образцов этих комплексов.

В качестве центральных атомов в известных комплексах 1,2,5-тиадиазола чаще всего выступают 3d-элементы, такие, как Cu, Cd, Co, Ni и Pd. Химия координационных соединений лантаноидов с R-btd ограничена лишь двумя примерами смешаннолигандных комплексов с β -дикетонатами.

Несмотря на то, что число комплексов с производными 1,2,5-тиадиазола невелико, они зарекомендовали себя как перспективные с точки зрения получения соединений, имеющих различные супрамолекулярные структуры и обладающих нетривиальными магнитными свойствами. Кроме того, было показано, что комплексы как переходных элементов (Pd), так и лантаноидов (Eu и Tb) с R-btd способны проявлять люминесценцию, в связи с чем синтез и исследование свойств комплексов различных металлов с данными лигандами также представляется актуальным.

2 Экспериментальная часть

Список полученных в работе новых соединений

4-NO ₂ -btd·4-NH ₂ -btd	1
	2
	3
	4
 Hacnacbtd	5α, 5β
[Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂]	6
[Ir(4-O-btd)Cp*Cl]·4-OH-btd·C ₇ H ₈	7a
[Ir(4-O-btd)Cp*Cl]·0,5C ₇ H ₈	7b
[Ir ₂ (4-O-btd)Cp* ₂ Cl ₃]	8
[Ir ₂ (btd)Cp* ₂ Cl ₄]	9
[Ir(4-NH ₂ -btd)Cp*Cl ₂]	10
[Ru(bpy) ₂ (4-O-btd)](PF ₆)	11
[Y ₂ (4-NH-btd) ₆ (TfΦ)]·TfΦ	12a
[Y ₂ (4-NH-btd) ₆ (TfΦ)]·2C ₇ H ₈ ·TfΦ	12b
[Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]·6CH ₂ Cl ₂	13
[Yb ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]·2CH ₂ Cl ₂	14
{[K(Yb(dbm) ₄)]·2CH ₂ Cl ₂ } _n	15
[Nd ₃ (dbm) ₈ (OH)(H ₂ O)]·3C ₇ H ₈	16
[Nd ₄ (dbm) ₁₀ (OH) ₂]	17
[Er ₄ (dbm) ₆ (4-O-btd) ₄ (OH) ₂]	18
[Er ₄ (dbm) ₆ (4-O-btd) ₄ (OH) ₂]·7C ₇ H ₈	18a

$[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$	18b
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	19
$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$	19a
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$	20
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$	20a
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	21
$[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$	21a
$[\text{Dy}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	22
$[\text{Y}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	23
$[\text{Sm}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	24
$[\text{Eu}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$	25
$[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$	26
$[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$	27
$[\text{Co}(\text{acnacbtd})_2]$	28
$[\text{Sm}(\text{acnacbtd})_3] \cdot \text{ТГФ}$	29
$[\text{Eu}(\text{acnacbtd})_3] \cdot \text{ТГФ}$	30

Общие замечания

Синтез следующих исходных реагентов проводился по известным методикам: btd [15], 4-NO₂-btd [17], $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ [125], $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$ [126], $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ [127]. Комплексы **16** и **17** были выделены при проведении операций, описанных для получения $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$ [128]. Все остальные реагенты были коммерчески доступны, либо были любезно предоставлены сотрудниками лаборатории химии редких платиновых металлов, лаборатории химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН. По умолчанию операции по синтезу и выделению продуктов выполнялись в атмосфере аргона в стандартной аппаратуре Шленка с использованием аргон-вакуумной линии. Значение давления в вакуумной линии составляло около 10⁻³ мбар. Те случаи, когда операции выполнялись в вакуумированных тефлоновых колбах Шленка или при контакте с воздухом, отмечены отдельно. Все операции проводили при комнатной температуре, если не указано иначе. Растворители для работы в аппаратуре Шленка подвергались обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере инертного газа с использованием соответствующих осушителей [129]. Остальные растворители использовались марки ХЧ или выше без дополнительной очистки.

ИК-спектры записывали на приборе SCIMITAR FTS 2000 к.х.н. Алферовой Н.И. (ИХХ СО РАН).

Элементный анализ образцов на С, Н, N, S проводился на приборе Euro EA 3000 к.х.н. О.С. Кощеевой и к.х.н. Зубаревой А.П. (ИНХ СО РАН). Соотношение $L_n : S$ было определено с помощью энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения с энергодисперсионным анализатором хим. состава JEOL JSM 6700F.

Спектры ЯМР были записаны на спектрометре Bruker DRX-500 Галлямовым М.Р (ИНХ СО РАН). При записи спектров ЯМР в качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя ($\delta_H = 5,32$ м.д. для CD_2Cl_2 , $\delta_H = 7,24$ м.д. для $CDCl_3$, $\delta_H = 1,73$ и $3,58$ м.д. для ТГФ- d_8 , $\delta_H = 2,50$ м.д. для ДМСО- d_6).

Электронные спектры поглощения растворов в УФ- и видимой области были записаны на спектрофотометре Ultrospec 3300 pro. Спектры диффузного отражения в УФ- и видимой области были записаны Юшиной И.В. (ИНХ СО РАН) на спектрофотометре Shimadzu UV-3101 PL. Образцы для записи спектров диффузного отражения готовили следующим образом: тщательно перемешивали навеску исследуемого соединения и $BaSO_4$, который использовался в качестве стандарта. Спектры диффузного отражения были пересчитаны в спектры поглощения с помощью преобразования Кубелки-Мунка [129]. При сравнении спектров их приводили к одной мольной доле по отношению к смеси исследуемых образцов и $BaSO_4$ (средняя мольная доля 10^{-2}).

Спектры люминесценции растворов в видимой области были записаны Рахмановой М.И. (ИНХ СО РАН) на спектрометре Cary Eclipse (Varian) при 500 В, 600 В, 700 В или 800 В (щель 10 нм). Спектры люминесценции твердых образцов в видимой области были записаны Рахмановой М.И. (ИНХ СО РАН) на флуоресцентном спектрофотометре ДФС-24 при 298 К и 80 К (щель 1,2 нм, при 900 В для 4- NH_2 -btd, 820 В и 740 В для **6** при 298К и 80К соответственно, 860 В для Наснаcbtd и 700 В для **27**). Спектры люминесценции растворов в инфракрасной области были записаны Мустафиной А.Р. (ИОФХ РАН, Казань) и Буриловым В.А. (КФУ, Казань) на спектрофотометре Jobin Yvon FL3-221, щель 14 нм. Спектры люминесценции твердых образцов в инфракрасной области были записаны Лукьяновым А.Ю. (ИФМ РАН, Нижний Новгород) на спектрофотометре Perkin Elmer LS 55, возбуждение лазером ADL-66Z01HU, ARIMA Optoelectronics; 20 мВт.

Рентгеноструктурный анализ соединений **1–6** был выполнен к.х.н. Н.В. Куратьевой в ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker Nonius X8Apeх, излучение MoK α , при T = 293 К. Рентгеноструктурный анализ соединений **1–12, 14–18a, 19b–30** был выполнен к.х.н. Н.В. Куратьевой в ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker APEX DUO излучение MoK α , T = 150 К. Рентгеноструктурный анализ соединений **13, 18b** и **19a** был выполнен к.х.н. А.И. Смоленцевым в ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker APEX DUO излучение MoK α , T = 150 К. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [130]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [131]. Кристаллографические данные приведены в Таблице 6. Атомы Н локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела. Для **6** атомы Н аминокруппы локализованы из карты разностной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении.

Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен Панченко А.В. и д.х.н. Громиловым С.А. в ИНХ СО РАН (дифрактометр Bruker Nonius X8Apeх, излучение CuK α) по описанной методике [132]. Кристаллический образец для РФА **18a** был приготовлен следующим образом: кристаллы и насыщенный раствор комплекса поместили в тонкий капилляр, а затем его запаяли.

Термогравиметрический анализ был выполнен Плюсниним П.Е. (ИНХ СО РАН) на термоанализаторе NETZSCH TG 209 F1 Iris в атмосфере смеси кислорода и гелия (скорости потоков 10 мл/мин и 40 мл/мин соответственно) в интервале температур 25–900°C.

Таблица 3. Данные элементного анализа полученных соединений

№ или принятое в диссертации сокращение	брутто-формула	N	C	H	S
4-NH ₂ -btd	Найдено ¹	27,6	47,6	3,3	20,6
	вычислено для C ₆ H ₅ N ₃ S	27,8	47,6	3,3	21,2
1	Найдено	25,3	43,1	2,5	19,7
	вычислено для C ₁₂ H ₈ N ₆ O ₂ S ₂	25,3	43,4	2,4	19,3
	вычислено для C ₁₂ H ₈ N ₂ S	2,9	68,5	13,3	15,2
Hacnacbtd	Найдено	18,0	56,6	4,8	13,5
	вычислено для C ₁₁ H ₁₁ N ₃ OS	18,0	56,6	4,8	13,7

6	найдено	18,7	32,6	2,4	14,2
	вычислено для $C_{12}H_{10}Cl_2N_6S_2Zn$	19,1	32,8	2,3	14,6
7a	найдено	7,2	46,3	3,9	8,2
	вычислено для $C_{29}H_{30}N_4O_2S_2ClIr$	7,4	45,9	4,0	8,4
7b	найдено	4,7	45,4	4,3	5,6
	вычислено для $C_{23}H_{26}N_2OSClIr$	4,6	45,6	4,3	5,3
8	найдено	3,1	34,2	3,6	3,3
	$C_{26}H_{33}N_2OSCl_3Ir_2$	3,1	34,2	3,6	3,5
9	найдено	3,1	33,5	3,7	3,6
	вычислено для $C_{26}H_{34}N_2S_2Cl_4Ir_2$	3,0	33,5	3,7	3,4
10	найдено	7,5	34,9	3,8	5,3
	вычислено для $C_{16}H_{20}N_3Cl_2IrS$	7,6	35,0	3,7	5,8
11	найдено	11,0	43,6	3,0	4,4
	Вычислено для $C_{26}H_{19}F_6N_6OPRuS$	11,8	44,0	2,7	4,5
12a	Найдено	20,2	42,7	3,4	15,3
	вычислено для $C_{44}H_{40}N_{18}O_2S_6Y_2$	20,6	43,2	3,3	15,7
$[Er_5(dbm)_{10}(OH)_5]$	Найдено	–	57,2	3,9	–
	вычислено для $C_{150}H_{115}Er_5O_{25}$	–	57,1	3,7	–
$[Yb_5(dbm)_{10}(OH)_5]$	Найдено	–	56,3	3,7	–
	вычислено для $C_{150}H_{115}Yb_5O_{25}$	–	56,6	3,6	–
$\{[K(Yb(dbm)_4)]\}_n$	Найдено	–	64,8	4,0	–
	вычислено для $C_{60}H_{44}KO_8Yb$	–	65,2	4,0	–
18	Найдено ¹	4,2	51,2	3,4	4,5
	Найдено ²	4,3	51,0	3,4	4,5
	вычислено для $C_{114}H_{80}Er_4N_8O_{18}S_4$	4,2	51,7	3,0	4,8
19	Найдено ¹	6,3	45,0	2,8	7,4
	Найдено ²	6,3	45,5	2,7	7,6
	вычислено для $C_{96}H_{64}Er_4N_{12}O_{16}S_6$	6,7	46,0	2,6	7,7
20	Найдено	4,3	51,2	3,0	4,5
	вычислено для $C_{114}H_{80}Yb_4N_8O_{18}S_4$	4,2	51,3	3,0	4,8
21	Найдено	6,2	46,0	2,7	7,6
	вычислено для $C_{96}H_{64}Yb_4N_{12}O_{16}S_6$	6,6	45,6	2,5	7,6
22	Найдено	6,6	46,5	2,7	6,7
	вычислено для $C_{96}H_{64}Dy_4N_{12}O_{16}S_6$	6,8	46,4	2,6	7,7
23	Найдено	7,4	52,5	3,1	8,4
	вычислено для $C_{96}H_{64}Y_4N_{12}O_{16}S_6$	7,7	52,6	2,9	8,8
24	Найдено	6,7	47,0	2,7	8,1
	вычислено для $C_{96}H_{64}Sm_4N_{12}O_{16}S_6$	6,9	47,3	2,6	7,9
25	Найдено	6,4	45,9	2,7	6,6
	вычислено для $C_{96}H_{64}Eu_4N_{12}O_{16}S_6$	6,9	47,2	2,6	7,9
26	Найдено	5,6	50,2	3,1	6,2
	вычислено для $C_{90}H_{59}Eu_3N_{10}O_{13}S_5$	6,6	51,3	2,8	7,6

27	Найдено	15,8	50,0	3,75	12,0
	вычислено для $C_{22}H_{20}ZnN_6O_2S_2$	15,8	49,8	3,8	12,1
28	Найдено	15,9	50,7	3,8	11,9
	вычислено для $C_{22}H_{20}CoN_6O_2S_2$	16,0	50,5	3,8	12,2
29	Найдено	14,0	47,7	4,0	10,0
	вычислено для $C_{37}H_{38}N_9O_4S_3Sm$	13,7	48,3	4,2	10,5

¹ данные анализа для соединения, полученного по способу а)

² данные анализа для соединения, полученного по способу б)

Таблица 4. Данные ИК-спектров полученных соединений в КВг

№ или принятое в диссертации сокращение	Полосы поглощения, cm^{-1}
NH ₂ -btd	3354 ср, 3296 ср, 3190 ср, 1635 ср, 1605 ср, 1548 с, 1490 с, 1428 ср, 1345 ср, 1293 ср, 1147 сл, 1076 сл, 1019 сл, 900 ср, 875 ср, 836 ср, 800 с, 741 с, 607 сл, 513 ср, 474 ср, 458 ср
1	3452 ср, 3552 ср, 3080 сл, 1631 ср, 1591 сл, 1547 ср, 1514 с, 1488 ср, 1421 ср, 1371 ср, 1330 с, 1312 с, 1368 ср, 1128 сл, 996 сл, 900 ср, 837 ср, 818 с, 735 с, 618 сл, 566 сл, 537 сл, 456 ср
6	3283 с, 3226 с, 3114 сл, 1618 сл, 1570 с, 1544 с, 1491 ср, 1341 сл, 1258 сл, 1074 с, 1056 с, 1015 ср, 899 ср, 848 сл, 814 ср, 808 ср, 756 с, 680 ср, 610 сл, 500 сл, 454 сл.
[Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]	3615 сл, 3480 сл, 3060 сл, 1598 с, 1553 с, 1522 с, 1479 с, 1454 с, 1399 с, 1314 ср, 1289 ср, 1224 ср, 1180 сл, 1096 ср, 1070 сл, 1024 сл, 941 сл, 904 сл, 860 сл, 784 сл, 723 ср, 690 ср, 619 ср
18	3615 сл, 3480 сл, 3060 сл, 1598 с, 1553 с, 1522 с, 1479 с, 1454 с, 1399 с, 1314 ср, 1289 ср, 1224 ср, 1180 сл, 1096 ср, 1070 сл, 1024 сл, 941 сл, 904 сл, 860 сл, 784 сл, 723 ср, 690 ср, 619 ср
19	3630 сл, 3428 сл, 3062 сл, 1596 с, 1552 с, 1536 с, 1524 с, 1481 с, 1454 ср, 1390 с, 1321 ср, 1287 ср, 1225 сл, 1180 сл, 1165 сл, 1095 ср, 1072 сл, 1025 сл, 942 сл, 904 ср, 853 сл, 802 сл, 784 сл, 740 ср, 723 ср, 692 ср, 620 ср

Таблица 5. Данные ¹H ЯМР-спектров для растворов полученных соединений. Если не указано, растворитель – CDCl₃ (δ = 7,24 м.д.)

№ или принятое в диссертации сокращение	сигналы, м.д.
4-NH ₂ -btd	7,31-7,39 (м, 2H, Ar-H), 6,60 (д, 1H, Ar-H), 4,65 (с, 2H, NH ₂) в ДМСО-d ₆ , 7,33 (т, 1H, Ar-H), 7,14 (д, 1H, Ar-H), 6,51 (д, 1H, Ar-H), 5,62

	(с, 2H, NH ₂) в ТГФ-d ₈ , 7,31-7,39 (м, 2H, Ar-H), 6,60 (д, 1H, Ar-H), 4,65 (с, 2H, NH ₂) в CDCl ₃
1	8,56 (д, 1H, NO ₂ -btd, Ar-H), 8,38 (д, 1H, NO ₂ -btd, Ar-H), 7,77 (т, 1H, NO ₂ -btd, Ar-H), 7,31-7,39 (м, 2H, NH ₂ -btd, Ar-H), 6,60 (д, 1H, NH ₂ -btd, Ar-H), 4,66 (с, 2H, NH ₂ -btd, NH ₂)
4-OH-btd	7,48-7,55 (м, 2H, Ar-H), 6,95 (д, 1H, Ar-H), 6,52 (с, 1H, OH) в CDCl ₃ , 9,65 (с, 1H, OH), 7,42-7,48 (м, 2H, Ar-H), 6,81 (дд, 1H, Ar-H) в ТГФ-d ₈
(NHEt ₂) ⁺ (4-O-btd) ⁻	7,41 (т, 1H, Ar-H), 7,31 (д, 1H, Ar-H), 6,63 (д, 1H, Ar-H), 2,94 (кв, 4H, (NHEt ₂) ⁺), 1,22 (т, 6H, (NHEt ₂) ⁺)
2	7,41 (т, 1H, Ar-H), 7,33 (д, 1H, Ar-H), 6,68 (д, 1H, Ar-H), 6,17 (1H, CH), 5,18 (1H, CH) 3,52 (с, 3H, метанол)
4	7,78 (д, 1H, Ar-H), 7,62 (т, 1H, Ar-H), 6,93(д, 1H, Ar-H), 7,27 (с, 3H, CH ₃)
Насnacbtd	7,68 (д, 1H, Ar-H), 7,51 (дд, 1H, Ar-H), 7,22 (д, 1H, Ar-H), 5,36 (с, 1 H, CH), 2,27 (с, 3H, CH ₃), 2,16 (с, 3H, CH ₃)
Побочные продукты реакции Насac с 4-NH ₂ -btd	Осадок I: 7,75(д, 0,8H), 7,64 (т, 1,0H), 7,46 (т, 2,5H), 7,42 (д, 1,0H), 7,34 (д, 2,4H), 5,61 (с, 0,5H), 3,59 (с, 0,5H), 2,29 (с, 3,4H), 2,14 (с, 4,6H), 2,02 (с, 3,7H) в MeCN-d ₃ , Осадок II: 9,28 (с ушир, 1,0H), 8,27 (д, 1,1H), 7,96 (с ушир., 1,1H), 7,75 (с, 1,1H), 7,50 (д, 0,7H), 7,41 (т, 0,7H), 7,09 (д, 0,6H), 5,47 (д, 0,3H), 4,73 (с ушир, 2,8H), 2,82 (с, 3,0H), 2,59 (с, 3,2H), 2,34 (с, 3,0H), 2,31 (с, 3,0H), 2,00 (с, 2,0H)
6	7,40 (т, 1H, Ar-H), 7,13 (д, 1H, Ar-H), 6,57 (д, 1H, Ar-H), 6,19 (с, 2H, NH ₂) в ДМСО-d ₆ , 7,33 (т, 1H, Ar-H), 7,15 (д, 1H, Ar-H), 6,52 (д, 1H, Ar-H), 5,63 (с, 2H, NH ₂) в ТГФ-d ₈ ,
7a	7,47–7,54 (м, 1H, Ar-H, (4-O-btd) ⁻ , 2H, Ar-H, 4-OH-btd), 7,25 (м, Ar-H, толуол), 7,17 (м, Ar-H, толуол), 6,83 (дд, 1H, Ar-H, 4-OH-btd), 6,83 (д, 1H, Ar-H, (4-O-btd) ⁻), 6,54 (д, 1H, Ar-H, (4-O-btd) ⁻), 2,34 (с, 3H, CH ₃ , толуол), 1,79 (с, 15H, Cp*)
7b	7,51 (дд, 1H, Ar-H), 6,83 (д, 1H, Ar-H), 6,54 (д, 1H, Ar-H),

	2,35 (с, 3H, CH ₃ , толуол), 1,78 (с, 15H, Cp*)
8	7,53 (дд, 1H, Ar-H), 6,84 (д, 1H, Ar-H), 6,50 (д, 1H, Ar-H), 1,78 (с, 15H, Cp*), 1,57 (с, 15H, Cp*)
9	8,07 (дд, 2H, Ar-H), 7,61 (дд, 2H, Ar-H), 1,57 (с, 15H, Cp*)
10	7,45 (м, 2H, Ar-H), 6,79 (д, 1H, Ar-H), 4,93 (с, 2H, NH ₂), 1,53 (с, 15H, Cp*)
11	8,84 (д, 1H, Ar-H, O-btd), 8,31–8,40 (м, 4H, Ar-H, bpy), 7,87–8,04 (м, 6H, Ar-H, bpy), 7,64 (д, 1H, Ar-H, bpy), 7,54 (т, 1H, Ar-H, bpy), 7,45 (т, 1H, Ar-H, bpy), 7,38 (т, 1H, Ar-H, bpy), 7,27 (дд, 2H, Ar-H, bpy), 6,95 (д, 1H, Ar-H, O-btd), 6,45 (д, 1H, Ar-H, O-btd)
«Y(4-O-btd) ₃ »	7,64 (д, 1H, Ar-H), 7,54 (т, 1H, Ar-H), 7,00 (д, 1H, Ar-H), 0,40 (с, 18H, N(Si(CH ₃) ₃) ₂)
27	7,48 (д, 1H, Ar-H), 7,28 (т, 1H, Ar-H), 6,80 (д, 1H, Ar-H), 5,08 (с, CH, 1H), 2,09 (с, CH ₃ , 3H), 1,60 (с, CH ₃ , 3H)

Таблица 6. Данные PCA для полученных соединений

№ или принятое в диссертации сокращение	пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R-фактор (все данные)
4-NH ₂ -btd	<i>Pccn</i>	12.9346(4), 21.7846(8), 4.7923(2)		0.0381
(4-NH ₃ -btd)Cl	<i>P2₁/c</i>	14.1296(53), 7.489(3), 7.5919(29)	91.441(15)	0.0591
4-NO ₂ -btd	<i>P2₁/c</i>	4.6171(2), 9.9885(4), 14.8728(6)	98.403(1)	0.0368
1	<i>P-1</i>	7.4742(2), 8.3487(3), 11.8518(4)	82.880(2), 79.480(2), 69.068(1)	0.0509
3	<i>C2/m</i>	19.3463(6), 7.0896(3), 10.5436(3)	122.7890(10)	0.2634
Наснабtd α	<i>Pbca</i>	7.1114(2), 14.9091(4), 20.5365(6)		0.0567
Наснабtd β	<i>P2₁/c</i>	14.9956(4), 10.8026(3), 13.3402(3)	91.279(1)	0.0518
6	<i>C2/c</i>	27.5548(8), 4.6491(2), 12.4548(4)	102.6990(10)	0.0306
7a	<i>Cc</i>	8.1288(2), 26.2180(6), 14.0695(3)	102.557(1)	0.0284

7b	<i>P</i> -1	8.0709(2), 9.5676(3), 13.3644(4)	102.506(2), 106.867(2), 95.559(1)	0.0398
8	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	21.7315(6), 7.6226(2), 17.5051(5)	100.858(1)	0.0492
9	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	13.6692(3), 9.1009(2), 23.2119(6)	94.807(1)	0.0230
10	<i>Pbca</i>	9.1774(1), 15.5248(2), 15.6690(2)	102.213(1)	0.0256
11	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	9.9356(3), 14.1759(4), 19.1200(6)	97.860(1)	0.0476
12a	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	10.2027(6), 18.8132(13), 28.6579(20)	98.090(2)	0.0796
12b	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	10.1506(4), 18.7190(8), 31.5904(14)	96.319(1)	0.0801
13	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>n</i>	25,3339(11), 21,2078(10), 29,0721(14)	107,533(2)	0,1297
14	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	19,2954(4), 19,2954(4), 18,3725(4)		0,0671
15	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	28.0739(8), 7.8185(2), 25.6588(7)	108.788(1)	0.0401
16	<i>P</i> -1	17.3013(29), 18.3037(33), 21.2267(40)	68.498(4), 77.063(4), 76.663(5)	0.2818
17	<i>P</i> -1	15.0415(5), 15.0538(6), 16.1542(6)	78.749(1), 66.621(1), 74.120(1)	0.0818
18a	<i>P</i> -1	14.1646(4), 15.2641(4), 16.4794(5)	87.7790(10), 89.7760(10), 82.3760(10)	0.0377
18b	<i>P</i> ₂ ₁ / <i>c</i>	15.6938(4), 27.3924(8), 26.7304(8)	93.3270(10)	0.1566
19a	<i>P</i> -1	14.8263(12), 14.8685(12), 16.6589(14)	65.675(2), 68.993(2), 64.225(2)	0.0809
20a	<i>P</i> -1	14.1552(4), 15.2669(4), 16.4097(4)	87.414(1), 89.652(1), 82.480(1)	0.0433
21a	<i>P</i> -1	14.7951(6), 14.8838(6), 16.6146(7)	65.5190(10), 69.1290(10), 64.2780(10)	0.0336
26	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	11.5325(4), 35.2148(13), 24.0794(7)	100.703(1)	0.1144
27	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	7.3121(7), 22.5169(20),	93.916(3)	0.0511

		13.9416(12)		
28	<i>C2/c</i>	7.3025(4), 22.5367(15), 13.9511(9)	94.183(2)	0.0492
29	<i>P2₁/c</i>	15.0688(5), 15.0600(5), 18.7504(7)	121.100(1)	0.0595
30	<i>P2₁/c</i>	15.0241(5), 14.9946(4), 16.9057(5)	108.549(1)	0.0500

Таблица 7. Данные РФА для полученных соединений

№ или принятое в диссертации сокращение	сигналы, 2 θ (относительная интенсивность)
19	7,08 (100), 8,38 (81), 9,62 (42), 12,93 (9)
21	7,02 (100), 8,45 (83), 9,55 (43), 13,00 (10)
22	7,08 (100), 8,31 (80), 9,55 (43), 12,86 (8)
23	7,08 (100), 8,32 (79), 9,55 (37), 12,93 (6)
18	6,44 (100), 7,35 (43), 7,98 (11), 8,75 (5), 10,50 (4), 12,04 (4), 14,70 (5)
18a	5,46 (100), 5,98 (56), 6,43 (27), 8,06 (22), 9,23 (20), 10,66 (20), 14,10 (9)
18a (высушенный на воздухе)	6,62 (100), 7,99 (5), 9,36 (27), 10,79 (9), 11,70 (4), 14,30 (5)
18a (высушенный в вакууме)	6,11 (100), 6,56 (93), 7,54 (29), 8,58 (10), 9,29 (46), 10,79 (14), 11,63 (6), 14,36 (6)
18b	6,69 (100), 7,08 (28), 7,67 (89), 8,38 (23), 9,16 (9), 10,80 (17), 11,20 (28), 12,28 (7), 12,55 (6)
Продукт реакции [Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅] + 10(4-ОН-btd)	7,08 (100), 8,52 (13), 9,60 (13), 10,88 (4), 11,24(5), 13,28 (1)
Продукт реакции [Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅] + 6(4-ОН-btd)	6,51 (100), 7,28 (33), 7,98 (10), 8,82 (8), 10,50 (6), 12,11 (3), 14,77 (5)
20	6,46 (100), 7,41 (31), 8,12 (7), 8,81 (3), 10,65 (2), 12,07 (3), 14,78 (4)

Таблица 8. Длины волн в ЭСП и спектрах люминесценции комплексов и R-btd в растворе и в твердом виде. Если не указано, в качестве растворителя используется CH₂Cl₂

№ или принятое в диссертации сокращение	длины волн поглощения, нм (коэффициенты экстинкции)	длины волн возбуждения ($\lambda_{\text{возб}}$), нм	длины волн фотолюминесценции ($\lambda_{\text{люм}}$), нм
4-ОН-btd	298(1400), 304(1500), 312(1700), 360(400)	310, 350	475
4-ОН-btd (раствор в ДМФА)	298(1400), 304(1500), 312(1700), 370(400)		
4-NH ₂ -btd	248(19000), 300(6900),	250, 300	568

	305(6900), 313(8200), 407(2500)		
4-NH ₂ -btd (ТВ)	308, 408	313	515 (T = 298K), 515 (T = 80K)
1 (ТВ)	308, 320 (плечо), 420, 570		
6 (ТВ)		313	450 (T = 298K), 530 (T = 298K) 450 (T = 80K) 530 (T = 80K)
10	248(9800), 300(3400), 305(3400), 313(4100), 407(1800)	250, 300	568
7b	233(26000), 264(16000), 298(9000), 304(9000), 311(10000), 324 плечо, (5600), 360 плечо (3200), 536(2400)	310, 350	475
7a	235(50000), 266(23000), 298(20000), 304(20000), 311(23000), 324 плечо (8300), 360 плечо (6300), 536 (3900)	310, 350	475
8	232(28000), 265(9800), 298(9000), 304(9300) 311(10000), 324 плечо (5500), 360 плечо (4100), 536 (1200)		
11	290 (90000), 347 плечо (16000), 480 (18000)	310, 350	475

26	240 (96000), 298 (40000), 304 (45000), 312 (50000), 320 (45000), 355 (60000), 442 (6000)	310, 350	475
26 (раствор в ДМФА или ДМСО)	240 (96000), 298 (70000), 304 (75000), 312 (85000), 360 (60000), 442 (5800)	350	610
“Eu(4-O-btd) ₂ (OH)”	298, 304, 312, 355	310, 350	475
“Eu(4-O-btd) ₂ (OH)” раствор в ДМФА	298, 304, 312, 370		
25		310	475
24	245 (128000), 304 (53100), 310 (58000), 320 (50600), 360 (73000), 445 (8800)	310, 350	475
[Er ₅ (dbm) ₁₀ (OH) ₅]		350	–
18	248(120000), 298(60000), 304 (70000), 312(80000), 350(120000), 450(2300)	310, 350	475
		450	1520
19	248(130000), 298(57000), 304 (63000), 312(70000), 350(86000), 450(4200)	310, 350	475
		450	1520
Наснаcbtd	240(8200), 305(10700), 410(5000)	240, 300, 410	530
Наснаcbtd α (ТВ)		313	547 (T = 298K) 505 (T = 80K) 547 (T = 80K)
27	240(28200),	240, 300, 410	530

	305(35300), 405(14100)		
27 (ТВ)		313	530 (T = 298K) 540 (T = 80K) 514 (T = 80K)
29 (р-р)		240, 300, 410	530
29 (ТВ)		240, 300, 410	500, 540, 610

Получение 4-NH₂-btd

а) 4-NH₂-btd получали по модифицированной литературной методике [18]. В колбу на воздухе поместили ~15 г железного порошка и 125 мл H₂O. Нагрели смесь до кипения, добавили 2,5 мл CH₃COOH(конц) и 4-NO₂-btd (5,0 г, 28 ммоль). Кипятили смесь при перемешивании в течение 10-15 мин, затем быстро профильтровали горячий раствор в колбу, охлажденную в ледяной бане. Красно-бурый шлам промыли 125 мл горячей воды, фильтраты объединили. Образовавшийся при охлаждении желто-оранжевый кристаллический осадок отфильтровали, высушили в вакууме. Выход 1,7 г (40%). Дополнительную порцию продукта получили подкислением маточного раствора 5 мл HCl, упариванием раствора на 2/3 объема и экстракцией несколькими порциями CHCl₃. Общий выход 2,0 г (50%). T_{пл} = 66-70°C. Пригодные для PCA кристаллы были выращены путем медленного упаривания раствора 4-NH₂-btd в толуоле.

б) 4-NH₂-btd получали по модифицированной литературной методике [133]. К раствору 4-NO₂-btd (1,81 г, 10,0 ммоль) в 55 мл EtOH на воздухе добавили смесь 9 мл H₂O, FeSO₄·7H₂O (8,33 г, 30,0 ммоль) и NH₄Cl (4,23 г, 80 ммоль). Затем добавили цинковый порошок (1,92 г, 30 ммоль). Полученную смесь нагревали при 50°C в течение 1 часа. Темно-красный раствор охладили до T_{комн.}, профильтровали через фильтр с кизельгуром. Осадок промыли 70 мл EtOH, фильтрат объединили с маточным раствором. Затем раствор упарили до минимального объема, к остатку добавили 30 мл 25% водного раствора NH₄Cl и 70 мл этилацетата. Смесь перемешивали в течение получаса, после чего органическую фазу отделили, промыли 30 мл H₂O, 30 мл насыщенного раствора NaHCO₃ и 30 мл водного раствора NaCl (7 г). Раствор упарили до минимального объема, образовавшееся

темно-красное масло экстрагировали 50 мл кипящего гексана. Из полученного раствора при охлаждении до -24°C образуется желто-оранжевый кристаллический осадок целевого продукта. Выход 0,95 г (60%).

Реакция 4-NH₂-btd с HCl. Небольшое количество 4-NH₂-btd (~0,01 г) на воздухе растворили в 2 мл ТГФ, добавили 2 капли HCl_{конц.} Желтый раствор мгновенно обесцветился, и при его медленном упаривании на воздухе образовались бесцветные кристаллы. Тпл = 135–140°C.

Получение 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd (1)

а) К твердым 4-NO₂-btd (0,051 г, 0,281 ммоль) и 4-NH₂-btd (0,050 г, 0,330 ммоль) на воздухе добавили 10 мл гексана, нагрели смесь до кипения. Образовавшийся желтый раствор охладили до 2 °C. Красный кристаллический осадок отделили, высушили. Выход 0,074 г (80 %).

б) Данное соединение образуется в результате частичного восстановления 4-NO₂-btd до 4-NH₂-btd по способу а) при уменьшении времени нагрева реакционной смеси до 5 мин, а также при замене железного порошка на железную стружку.

Получение 4-ОН-btd. Продукт получали по модифицированной литературной методике [20]. К твердым 4-NH₂-btd (1,06 г, 7,01 ммоль) и Na₂S₂O₅ (4,3 г, 22,6 ммоль) на воздухе добавили 27 мл воды и кипятили смесь в течение 12 часов. Затем ее охладили до T_{комн.}, добавили 21 мл 10%-го водного раствора NaOH и снова кипятили полученный красный раствор в течение 4 часов до полного удаления аммиака. После этого охладили раствор до T_{комн.}, подкислили его смесью 12 мл H₂SO_{4(конц.)} и 36 мл воды. Образовавшийся раствор с желтым осадком кипятили в течение 3 часов до полного удаления сернистого ангидрида, затем охладили до 2 °C. Осадок 4-ОН-btd, загрязненный примесями, отфильтровали и экстрагировали хлороформом. Дополнительная порция продукта была получена экстракцией фильтрата 30 мл хлороформа. Объединенный экстракт упарили досуха, желтый остаток 4-ОН-btd промыли гексаном и высушили. Выход 0,80 г (75%). T_{пл} = 135–137°C.

Реакция 4-ОН-btd с NH₄Et₂. 5 мг 4-ОН-btd растворили в 0,5 мл ТГФ, добавили 0,3 мл NH₄Et₂. Темно-красный раствор упарили досуха. Остаток – темно красный порошок (NH₄Et₂)⁺(4-О-btd)⁻

Реакция 4-NH₂-btd с глиоксалем. К раствору 4-NH₂-btd (0,505 г, 3,340 ммоль) в 5 мл MeOH на воздухе добавили 0,19 мл водного раствора глиоксаля (40%, ρ = 1,27 г/мл), перемешивали смесь в течение двух суток. Образовавшийся желтый осадок **2** отфильтровали, промыли 10 мл охлажденного до 2°C EtOH и высушили в вакууме. Масса продукта 0,500 г.

Реакции 4-NH₂-btd с диацетилом. Получение диимина **4.**

а) К взвеси ZnCl₂ (0,310 г, 2,272 ммоль) добавили 3,5 мл ледяной уксусной кислоты и диацетил (0,1 мл, ρ = 0,98 г/мл), после чего добавили 4-NH₂-btd (0,350 г, 2,315 ммоль). Темно-красную смесь кипятили в течение 2 часов. Осадок отфильтровали, промыли 4 мл ледяной уксусной кислоты, затем 15 мл CH₂Cl₂ и высушили в вакууме. Масса остатка 0,210 г.

б) К раствору 4-NH₂-btd (0,350 г, 2,315 ммоль) в 10 мл MeOH на воздухе добавили диацетил (0,1 мл, ρ = 0,98 г/мл), перемешивали смесь в течение суток. При упаривании небольшого количества полученного раствора образуются лишь желтые игольчатые кристаллы 4-NH₂-btd (T_{пл} = 66–68°C). К реакционной смеси добавили 2 капли муравьиной кислоты (97%) и перемешивали в течение трех суток. Затем охладили раствор до –24°C. Наряду с темно-коричневым маслообразным веществом образовались желтые кристаллы соединения **3** в небольшом количестве, пригодные для PCA. T_{пл} = 105–110°C

с) К раствору 4-NH₂-btd (0,312 г, 2,063 ммоль) в 5 мл толуола добавили диацетил (0,1 мл, ρ = 0,98 г/мл) и ~0,1 г молекулярных сит (4 Å), кипятили смесь в течение трех суток. Профильтровали красно-коричневый раствор, осадок промыли несколькими порциями толуола, фильтраты объединили. Полученный раствор охладили до 2°C. Образовавшиеся кристаллы соединения **4** отфильтровали и высушили в вакууме. Выход ~10%. T_{пл} = 190–191°C.

Получение Насnacbtd

а) К твердому 4-NH₂-btd (0,305 г, 1,984 ммоль) добавили 5 мл ацетилацетона и перемешивали желто-оранжевый раствор при T = 135°C в течение трех суток. К коричневому раствору добавили 20 мл *n*-гексана, образовавшийся желто-оранжевый кристаллический осадок Насnacbtd отфильтровали, промыли *n*-гексаном и высушили в вакууме. Выход 0,183 г (40%). T_{пл} = 120–125°C (α-модификация). При медленном упаривании раствора Насnacbtd в *n*-гексане наряду

с α -модификацией образуется небольшое количество кристаллов β -модификации, $T_{пл} = 110-115^{\circ}\text{C}$.

б) При проведении аналогичной реакции при $T_{комн}$ и с добавлением $\text{HCl}_{\text{конц}}$ на начальной стадии происходит образование желтого осадка невыясненного состава I, плохо растворимого в хлороформе. Из маточного раствора после добавления *n*-гексана образуется осадок Hascnabtd и осадок невыясненного состава II. Их экстракция горячим *n*-гексаном, фильтрация полученного раствора и его охлаждение до -24°C приводит к выделению чистого Hascnabtd с выходом 35% ($T_{пл} = 120-125^{\circ}\text{C}$).

Получение $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ (6)

а) К твердым ZnCl_2 (0,051 г, 0,374 ммоль) и 4-NH₂-btd (0,115 г, 0,760 ммоль) добавили 10 мл Et_2O . Раствор постепенно становился светлее, образовывался белесый осадок. Перемешивали реакционную смесь в течение суток. Осадок **6** отфильтровали, промыли несколькими порциями Et_2O и высушили в вакууме. Выход 0,107 г (65%). Пригодные для РСА кристаллы были получены путем медленной диффузии Et_2O в раствор комплекса в ТГФ или путем медленного упаривания на воздухе раствора комплекса в Et_2O .

б) К твердым ZnCl_2 (0,044 г, 0,323 ммоль) и 4-NH₂-btd (0,046 г, 0,304 ммоль), добавили 8 мл ТГФ. Оранжевый раствор без осадка перемешивали в течение суток, затем удалили растворитель в вакууме. Остаток промыли 3 мл Et_2O ; при его перекристаллизации способами, описанными выше для **6**, образуется кристаллический продукт, параметры ячейки которого совпадают с таковыми для **6**.

Получение $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}]\cdot 4\text{-OH-btd}\cdot \text{C}_7\text{H}_8$ (7a). К смеси твердых реагентов $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (0,101 г, 0,127 ммоль), OH-btd (0,077 г, 0,507 ммоль) и K_2CO_3 (0,144 г, 1,043 ммоль) добавили CH_2Cl_2 (15 мл). Реакционную смесь перемешивали в течение суток. Затем красно-фиолетовый раствор профильтровали, твердый остаток промыли двумя порциями CH_2Cl_2 по 3 мл и объединенный фильтрат упарили досуха в вакууме. Полученный твердый остаток экстрагировали толуолом (10 мл) и раствор сконцентрировали примерно в два раза. При выдерживании

раствора при -24°C были получены темно-красные кристаллы **7a**, выход 0,079 г (80%).

Получение $[\text{Ir}(\text{4-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}]\cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$ (7b**) и $[\text{Ir}_2(\text{4-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$ (**8**).** К смеси твердых реагентов $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (0,115 г, 0,144 ммоль), 4-ОН-btd (0,044 г, 0,29 ммоль) и K_2CO_3 (0,135 г, 0,978 ммоль) добавили CH_2Cl_2 (15 мл). Реакцию и выделение продуктов проводили так же как в предыдущем случае. При выдерживании раствора при -24°C были получены темно-красные кристаллы **7b**, выход 0,042 г (55%). После экстракции толуолом остался зеленовато-синий твердый остаток, который растворили в 3 мл хлористого метилена. Медленная диффузия гексана в данный раствор привела к образованию светло-синих кристаллов **8**, выход 0,010 г (7%) (изменив соотношение $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ и 4-ОН-btd на 1 : 1, удалось увеличить выход **8** до 45%)

Получение $[\text{Ir}_2(\text{btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4]$ (9**).** К смеси твердых реагентов $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ (0,059 г, 0,074 ммоль), btd (0,010 г, 0,073 ммоль) добавили CH_2Cl_2 (10 мл). Полученный раствор перемешивали в течение суток. Удалили растворитель в вакууме и добавили к твердому остатку 10 мл толуола. Реакционную смесь нагрели до температуры 80°C и перемешивали в течение трех часов, после чего упарили досуха в вакууме. Твердый остаток экстрагировали CH_2Cl_2 (6 мл). Медленная диффузия гексана в данный раствор привела к образованию темно-красных кристаллов **9**, выход 0,054 г (80%).

Получение $[\text{Ir}(\text{4-NH}_2\text{-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}_2]$ (10**).** К смеси твердых реагентов $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ (0,056 г, 0,070 ммоль) и 4-NH₂-btd (0,010 г, 0,066 ммоль) добавили 10 мл толуола. Реакционную смесь грели при температуре 80°C в течение суток. Затем раствор упарили досуха и растворили остаток в 6 мл CH_2Cl_2 . Медленная диффузия гексана в данный раствор привела к образованию оранжевых кристаллов **10**, выход 0,026 г (70% по 4-NH₂-btd).

Получение $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{4-O-btd})](\text{PF}_6)$ (11**).** К смеси твердых $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$ (0,056 г, 0,048 ммоль) и 4-ОН-btd (0,015 г, 0,098 ммоль) добавили 10 мл CH_2Cl_2 , образовавшийся темный раствор перемешивали в течение 3 суток. Раствор профильтровали, чтобы избавиться от небольшого количества осадка. При медленной диффузии *n*-гексана (15 мл) в этот раствор образовался черный кристаллический осадок **11**. Выход 0,023 г (70%).

Реакция $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 4-ОН-btd ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Eu}$). К 4-ОН-btd (0,008 г, 0,519 ммоль) на воздухе добавили 4 мл MeOH, 0,22 мл NEt_3 и перемешивали красный раствор в течение 0,5 ч. Затем добавили раствор $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,065 г, 0,172 ммоль) в 3 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение суток. Оранжевый осадок отфильтровали, промыли тремя порциями MeOH и высушили в вакууме. Масса остатка 0,026 г. Реакцию с $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ проводили аналогично. По данным ЭДС, соотношение $\text{Ln} : \text{S}$ равно $\sim 1 : 2$

Реакция $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ с ОН-btd.

а) В ЯМР-ампулу с припаянной насадкой с краном поместили $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,010 г, 0,018 ммоль) и 4-ОН-btd (0,008 г, 0,052 ммоль), вакуумировали и добавили 0,6 мл ТГФ- d_8 . Ампулу отпаяли, полученный раствор исследовали с помощью ЯМР спектроскопии.

б) К 4-ОН-btd (0,054 г, 0,35 ммоль) в вакуумированном тефлоновом шленке добавили $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,060 г, 0,11 ммоль) и 10 мл ТГФ. Оранжевый раствор перемешивали в течение суток, затем напарили 15 мл Et_2O . После полной диффузии Et_2O в раствор образовался мелкодисперсный осадок неустоенного состава.

Реакция $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ с ОН-btd. Реагент $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ был приготовлен *in situ*. Для этого к GdCl_3 (0,014 г, 0,053 ммоль) и $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (0,033 г, 0,16 ммоль) в вакуумированном тефлоновом шленке добавили 10 мл ТГФ и кипятили реакционную смесь ($T \sim 50^\circ\text{C}$) в течение 2 суток. Затем профильтровали полученный бесцветный раствор в другой сосуд с помещенным в него твердым 4-ОН-btd (0,025 г, 0,16 ммоль). Образовался оранжевый раствор, который разбавили в 10 раз и использовали для записи спектров фотолуминесценции ($C_{\text{Gd}} = \sim 0,5$ ммоль/л).

Получение $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{ТГФ}$ (12b). К 4-NH₂-btd (0,050 г, 0,33 ммоль) в вакуумированном тефлоновом шленке добавили $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,056 г, 0,098 ммоль) и 5 мл толуола. Желтый раствор с черным осадком перемешивали в течение нескольких суток. Затем к смеси добавили 8 мл ТГФ, образовавшийся темно-синий раствор профильтровали в двурогую ампулу, и медленно перепаривали растворитель в другое колено в течение нескольких недель. Полученный кристаллический продукт – **12b**. Выход: $\sim 10\%$.

Получение $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})]\cdot\text{ТГФ}$ (12a). К 4-NH₂-btd (0,050 г, 0,33 ммоль) в вакуумированном тefлоновом шленке добавили $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,056 г, 0,098 ммоль) и 5 мл толуола. Желтый раствор с черным осадком перемешивали в течение нескольких суток, затем упарили досуха. К черному остатку добавили 8 мл ТГФ, полученный темно-синий раствор профильтровали, затем добавили 15 мл Et₂O. Медленная диффузия эфира в раствор привела к образованию пригодных для РСА кристаллов продукта **12a**. Выход: ~10%.

Получение $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]\cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (Ln = Er, n = 6, Ln = Yb, n = 2). Комплексы были получены по модифицированной литературной методике [127]. К смеси твердых Н(dbm) (0,910 ммоль) и ^tBuOK (1,345 ммоль) на воздухе добавили 6 мл MeOH. Затем был добавлен раствор $\text{LnCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,464 ммоль) в 6 мл MeOH. Смесь перемешивали в течение суток. Затем растворитель был удален в вакууме, а твердый остаток экстрагировали 10 мл CH₂Cl₂. К полученному раствору добавили 20 мл *n*-гексана. Образовавшиеся кристаллы комплекса $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]\cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ были отделены от маточного раствора, упаривание которого до объема 15 мл позволяет получить дополнительную порцию кристаллов. При высушивании кристаллов в вакууме происходит образование $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$. Суммарный выход 80%.

Получение $\{[\text{K}(\text{Yb}(\text{dbm})_4)]\cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (15), $\{[\text{K}(\text{Yb}(\text{dbm})_4)]\}_n$. К смеси твердых Н(dbm) (0,159 г, 0,709 ммоль) и ^tBuOK (0,080 г, 0,71 ммоль) на воздухе добавили 2 мл MeOH. Затем был добавлен раствор YbCl₃ (0,050 г, 0,18 ммоль) в 2 мл MeOH. Смесь перемешивали в течение суток. Затем растворитель был удален в вакууме, а твердый остаток экстрагировали 6 мл CH₂Cl₂. К полученному раствору добавили 6 мл *n*-гексана. Образовавшиеся кристаллы комплекса **15** были отделены от маточного раствора. При высушивании кристаллов в вакууме происходит образование $\{[\text{K}(\text{Yb}(\text{dbm})_4)]\}_n$. Суммарный выход 0,100 г (50%).

Получение $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (18), $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]\cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ (18a) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]\cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (18b)

а) Твердые Нdbm (0,075 г, 0,335 ммоль) и 4-OH-btd (0,051 г, 0,335 ммоль) на воздухе растворили в MeOH (5 мл), NEt₃ (0,18 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Затем добавили раствор ErCl₃·6H₂O (0,128 г, 0,335 ммоль) в MeOH (5 мл), и смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся

оранжевый осадок отфильтровали, промыли несколькими порциями MeOH и высушили в вакууме. При экстракции остатка 25 мл толуола, фильтровании и медленном упаривании раствора образовались оранжевые кристаллы **18**·7C₇H₈. Выход 0,026 г (10%)

b) [Er₅(OH)₅(dbm)₁₀] (0,082 г, 0,026 ммоль) на воздухе растворили в CH₂Cl₂ (3 мл) и добавили раствор 4-ОН-btd (0,020 г, 0,13 ммоль) в CH₂Cl₂ (3 мл). Перемешивали смесь в течение двух суток, после чего отфильтровали оранжевый осадок, промыли несколькими порциями CH₂Cl₂ и высушили в вакууме. Выход 0,060 г (70%). По данным ЭДС, соотношение Er : S равно ~1 : 1. Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы **18a** образовались при растворении [Er₄(dbm)₆(4-О-btd)₄(OH)₂] в толуоле и медленном упаривании раствора.

с) [Er₅(dbm)₁₀(OH)₅] (0,058 г, 0,018 ммоль) на воздухе растворили в CH₂Cl₂ (5 мл), добавили раствор 4-ОН-btd (0,0028 г, 0,018 ммоль) и перемешивали в течение 4 суток. Медленная диффузия *n*-гексана в полученный раствор привела к образованию смеси оранжевого **18b** и желтого [Er₅(dbm)₁₀(OH)₅]. При промывании этой смеси небольшими порциями CH₂Cl₂ с последующей сушкой остатка получается чистый [Er₄(dbm)₆(4-О-btd)₄(OH)₂]. Выход 0,010 г (80% по 4-ОН-btd)

Получение [Er₄(dbm)₄(4-О-btd)₆(OH)₂], [Er₄(dbm)₄(4-О-btd)₆(OH)₂]·6ТГФ (19a)

a) 0,015 г **18** растворили в 10 мл ТГФ. При упаривании раствора до ~2 мл и охлаждении до 2°C образовалось небольшое количество оранжевых кристаллов **19a**.

b) Твердые Hdbm (0,192 г, 0,856 ммоль) и 4-ОН-btd (0,196 г, 1,29 ммоль) на воздухе растворили в MeOH (20 мл), добавили NEt₃ (0,62 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Затем добавили раствор ErCl₃·6H₂O (0,327 г, 0,858 ммоль) в MeOH (10 мл), и смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся оранжевый осадок **19** отфильтровали, промыли несколькими порциями MeOH и высушили в вакууме. Выход 0,480 г (95%). По данным ЭДС, соотношение Er : S равно ~2 : 3. После перекристаллизации комплекса из ТГФ были оранжевые кристаллы **19a**

Получение [Yb₄(dbm)₆(4-О-btd)₄(OH)₂] (20), [Yb₄(dbm)₆(4-О-btd)₄(OH)₂]·7C₇H₈ (20a). [Yb₅(OH)₅(dbm)₁₀] (0,083 г, 0,026 ммоль) на воздухе

растворили в CH_2Cl_2 (3 мл) и добавили раствор 4-ОН-btd (0,020 г, 0,13 ммоль) в CH_2Cl_2 (3 мл). Перемешивали смесь в течение двух суток, после чего отфильтровали оранжевый осадок, промыли несколькими порциями CH_2Cl_2 и высушили в вакууме. Выход 0,037 г (40%). Пригодные для рентгеноструктурного анализа кристаллы **20a** образовались при растворении **20** в толуоле и медленном упаривании раствора.

Получение $[\text{M}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (M = Dy (22), Y (23), Sm (24), Eu (25), Yb (21)), $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{TГФ}$ (21a). Твердые Hdbm (0,223 ммоль) и 4-ОН-btd (0,328 ммоль) на воздухе растворили в MeOH (4 мл), добавили NEt_3 (0,15 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Затем добавили раствор $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,220 ммоль) в MeOH (3 мл), и смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся оранжевый осадок $[\text{M}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ отфильтровали, промыли несколькими порциями MeOH и высушили в вакууме. M = Yb, Dy, выход 95%; M = Eu, Sm, выход 90%; M = Y, выход 70%. После перекристаллизации **21** из ТГФ образовались оранжевые кристаллы **21a**.

Получение $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ (26)

а) Твердые Hdbm (0,072 г, 0,32 ммоль) и 4-ОН-btd (0,049 г, 0,32 ммоль) на воздухе растворили в MeOH (5 мл), NEt_3 (0,18 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Затем добавили раствор $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,117 г, 0,321 ммоль) в MeOH (4 мл), и смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся оранжевый осадок отфильтровали, промыли несколькими порциями MeOH и высушили в вакууме. Твердый остаток экстрагировали 25 мл толуола, полученный раствор профильтровали. Медленное упаривание этого раствора привело к получению оранжевых кристаллов **26** с небольшим выходом.

б) К твердым Hdbm (0,094 г, 0,419 ммоль) и ОН-btd (0,080 г, 0,526 ммоль) на воздухе добавили MeOH (5 мл), NEt_3 (0,25 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Затем добавили раствор $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,115 г, 0,314 ммоль) в MeOH (5 мл), и смесь перемешивали в течение суток. Образовавшийся оранжевый осадок **26** отфильтровали, промыли несколькими порциями MeOH и высушили в вакууме. Выход 0,195 г (90%)

Получение $[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$ (27). К твердым Hасnacbtd (0,056 г, 0,24 ммоль) и $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (0,045 г, 0,23 ммоль) в вакуумированном тefлоновом шленке

добавили ТГФ (5 мл) и перемешивали красный раствор в течение получаса. Постепенно из темно-красного раствора образовывался красный осадок $\text{K}(\text{acnacbttd})$. К полученной смеси добавили раствор ZnCl_2 (0,016 г, 0,12 ммоль) в 5 мл ТГФ. Красный осадок растворился, образовался темно-коричневый раствор с бесцветным осадком KCl . Раствор профильтровали, упарили до 4 мл и охладили до 2°C. Образовавшийся кристаллический осадок **27** отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,032 г (50%).

Получение $[\text{Co}(\text{acnacbttd})_2]$ (28). К раствору Hacnacbttd (0,047 г, 0,201 ммоль) в 5 мл ТГФ в вакуумированной двурогой ампуле добавили раствор $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0,038 г, 0,100 ммоль) в 5 мл ТГФ. Полученную смесь медленно упарили до ~2 мл в течение недели. Образовавшиеся темно-красные кристаллы **28** отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,040 г (75%).

Получение $[\text{Sm}(\text{acnacbttd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ (29). К твердым Hacnacbttd (0,045 г, 0,193 ммоль) и $\text{Sm}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,040 г, 0,0633 ммоль) в вакуумированном тефлоновом шленке добавили 10 мл ТГФ. Полученный красный раствор перемешивали в течение суток, а затем упарили до ~2 мл. Образовавшиеся красные кристаллы **29** отфильтровали и высушили в вакууме. Выход 0,010 г (20%).

Получение $[\text{Eu}(\text{acnacbttd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ (30). К твердым Hacnacbttd (0,068 г, 0,29 ммоль), $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,057 г, 0,028 ммоль) и EuCl_3 (0,026 г, 0,10 ммоль) в вакуумированном тефлоновом шленке добавили 10 мл ТГФ. Полученный красный раствор с белесым осадком кипятили ($T \sim 50^\circ\text{C}$) в течение 3 суток. Раствор профильтровали и упарили до ~1 мл. Образовались красные кристаллы **30** в небольшом количестве.

3 Результаты и их обсуждение

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. 21). 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. В то же время, как было показано в литературном обзоре, структурно охарактеризованных комплексов с этими лигандами практически не известно.

Кроме того, наличие функциональных групп –NH₂ и –OH позволяет осуществить построение новых лигандов, например, путем конденсации 4-NH₂-btd с органическими карбонильными соединениями, что было показано на примере синтеза неизвестного ранее Hacnacbtd (Рис. 21).

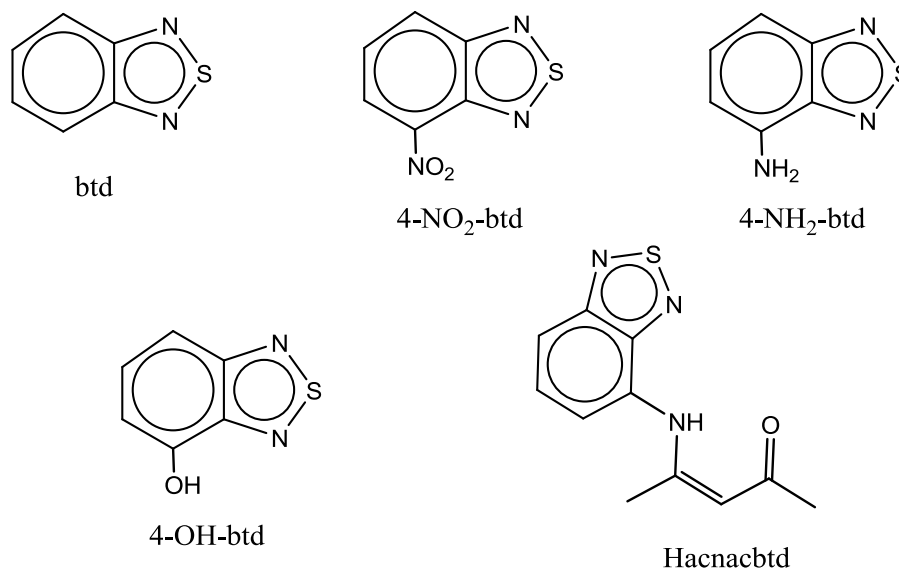


Рис. 21. Изучаемые в данной работе лиганды

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

В целом, данная работа направлена на разработку методов получения новых комплексов с гетероциклическими лигандами на основе 2,1,3-бензотиадиазола и исследование их люминесцентных свойств.

3.1 Синтез и свойства R-btd

3.1.1 Синтез и свойства btd и 4-R-btd

Методики синтеза btd, 4-NO₂-btd, 4-NH₂-btd и 4-OH-btd описаны в литературном обзоре (раздел 1.1.2, Схема 4). Воспроизведение этих методик в случае btd [15] и 4-NO₂-btd [17] приводит к получению продуктов с хорошими выходами. В то же время при восстановлении 4-NO₂-btd с помощью Fe по известной методике [18] наряду с искомым 4-NH₂-btd образуется побочный продукт, ранее не описанный ($T_{пл} = 77-78^{\circ}\text{C}$). Было установлено, что этот продукт является сокристаллизатом 4-NO₂-btd и 4-NH₂-btd [134]. При уменьшении времени нагрева или при использовании крупных железных стружек вместо железного порошка происходит неполное восстановление 4-NO₂-btd, и в качестве продукта удается выделить только сокристаллизат 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd (**1**). Было установлено, что при кипячении 4-NO₂-btd и 4-NH₂-btd в соотношении 1:1 в гексане также образуется сокристаллизат. Избыток одного из реагентов не влияет на стехиометрию образующегося соединения. Строение данного сокристаллизата было подтверждено с помощью РСА (подробнее см. раздел 3.1.3). Чистый 4-NH₂-btd образуется при проведении синтеза по модифицированной литературной методике [18]: увеличение времени нагрева реакционной смеси с 5 мин до 15 мин приводит к образованию целевого продукта с выходом 35-40% [134]. Большого выхода продукта удалось достичь, используя другую методику получения 4-NH₂-btd с использованием смеси Zn/FeSO₄ в качестве восстановителя [133]. В этом случае образуется целевой продукт с выходом 70%. Следует обратить внимание на то, что в обеих реакциях увеличение времени взаимодействия реагентов приводит к перевосстановлению гетероцикла и образованию 1,2,3-триаминобензола.

Подкисление раствора 4-NH₂-btd, как было показано ранее спектроскопически [35], приводит к протонированию аминогруппы. В данной работе впервые была выделена соответствующая соль (4-NH₃-btd)Cl, полученная при взаимодействии амина с соляной кислотой; ее строение было подтверждено с помощью РСА (Рис. 22).

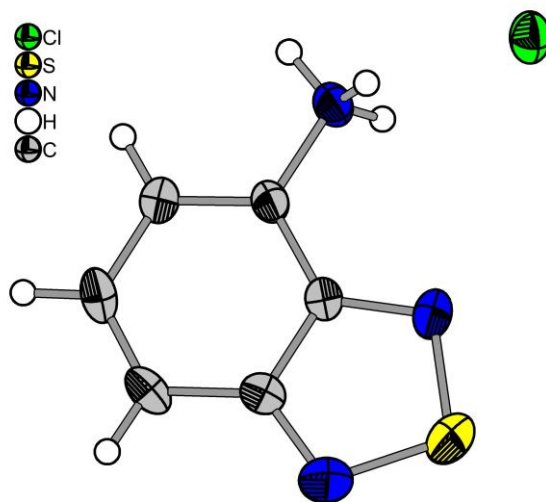


Рис. 22. Строение (4-NH₃-btd)Cl.

Кроме того, было установлено, что 4-NH₂-btd может выступать и в качестве слабой кислоты в присутствии сильного основания Na(N(SiMe₃)₂). Так, взаимодействие данного гетероцикла с амидом натрия в ТГФ приводит к кардинальному изменению цвета раствора с желтого на темно-синий, что указывает на депротонирование аминопроизводного. Аналогичное изменение цвета наблюдается при депротонировании 4-NH₂-btd с помощью Y(N(SiMe₃)₂)₃ (см. раздел 3.3.1).

4-ОН-btd был получен из 4-NH₂-btd по известной литературной методике [20]. Как было показано, 4-ОН-btd способен депротонироваться в водной среде в присутствии NaOH [34]. Этот процесс сопровождается изменением цвета раствора с желтого на темно-красный, что обусловлено сдвигом длинноволновой полосы поглощения в ЭСП в красную область. В данной работе было установлено, что в органических средах 4-ОН-btd также выступает в качестве кислоты под действием различных оснований, таких как K₂CO₃, ^tBuOK, NHEt₂ и NEt₃. Так, в присутствии NHEt₂ происходит полное депротонирование гетероцикла, и образуется соответствующая соль (NHEt₂)⁺(4-O-btd)⁻, которая была выделена в твердом виде. Как было показано с помощью ¹H ЯМР, в растворе этой соли в CDCl₃ в ароматической области появляются три сигнала, соответствующие (4-O-btd)⁻, а сигналы исходного полностью 4-ОН-btd исчезают.

3.1.2 Синтез и свойства иминов на основе btd

По аналогии с известными методиками синтеза иминов и дииминов на основе хинолина [135] были предприняты попытки получения α -дииминов в реакциях конденсации 4-NH₂-btd с глиоксалем и диацетилом.

Реакция глиоксаля и 4-NH₂-btd (1 : 2) в метаноле при комнатной температуре приводит к образованию желтого осадка. В ¹H ЯМР спектре этого продукта наблюдается один набор сигналов ароматического кольца, не совпадающий с таковым для исходного амина, и два дублетных сигнала, по всей видимости соответствующие протонам при атомах С диенового фрагмента. Анализ интегральных интенсивностей данных сигналов позволяет предположить, что произошла реакция моноконденсации одного эквивалента 4-NH₂-btd с глиоксалем, и образовался соответствующий иминоальдегид **2**. Установлено, что в твердом виде при температуре 160 °С данное соединение начинает постепенно разлагаться с образованием большого набора продуктов. В растворах в CH₂Cl₂, CHCl₃, толуоле и ТГФ соединение также оказалось неустойчивым и даже в атмосфере аргона разрушается с образованием большого числа продуктов, что было показано с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. Дальнейшие исследования данного соединения не проводились ввиду его неустойчивости.

Предполагая, что диимины на основе диацетила могут быть более устойчивыми, были предприняты попытки провести его конденсацию 4-NH₂-btd. В работе [135] описан метод синтеза дииминов с использованием соли Zn^{II} в качестве темплата. Был проведен аналогичный синтез 4-NH₂-btd с диацетилом в присутствии ZnCl₂ (2 : 1: 2) с целью получить соответствующий комплекс. Как было установлено с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии, в результате данной реакции образуется большое количество продуктов. При проведении реакции без использования темплата наряду с исходным амином удалось выделить лишь несколько кристаллов нового соединения **3** (T_{пл} = 105-110°С). Как было установлено с помощью РСА, оно представляет собой кетоимин – продукт моноконденсации одного эквивалента 4-NH₂-btd с диацетилом (Рис. 23).

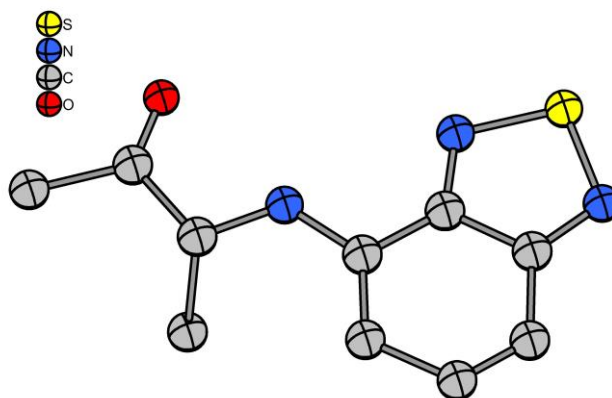


Рис. 23. Строение α -кетоимина **3**

Хорошо известно, что реакция конденсации дикетонров и аминов обратима, и при удалении выделяющейся воды равновесие смещается в сторону образования диимина. В связи с этим было предложено поместить в реакционную смесь поглощающие воду молекулярные сита. Действительно, реакция диацетила и 4-NH₂-btd приводит к образованию соответствующего диимина **4** ($T_{пл} = 190-191^\circ\text{C}$, Схема 20). Его состав подтвержден с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. В ¹H ЯМР спектре наблюдаются три мультиплетных сигнала в ароматической области и один синглетный сигнал в сильном поле, соответствующий протонам метильных групп. Соотношение суммарных интегральных интенсивностей сигналов протонов ароматических колец и метильных групп 1 : 1, что свидетельствует об образовании диимина. К сожалению, выход в данной реакции всего около 10%.

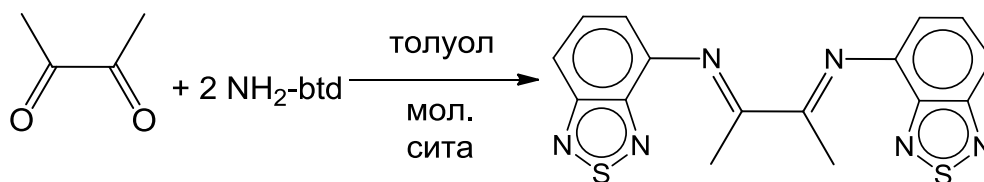


Схема 20. Получение α -диимина **4**

Таким образом, необходимо дальнейшее исследование данных реакций для выделения чистых продуктов, а также оптимизация методик для увеличения выходов.

При использовании простейшего β -дикетона – ацетилацетона (Насас) в качестве реагента и растворителя в реакции с 4-NH₂-btd был выделен неизвестный ранее кетоимин Насnacbtd с выходом 40% (Схема 21). Его состав был подтвержден с помощью ¹H ЯМР-спектроскопии. Наличие трех сигналов, соответствующих

протонам фрагмента btd, и двух сигналов протонов метильных групп указывает на образование Насnacbtd. Удалось выделить две полиморфные модификации этого кетоимина: α (основной продукт, $T_{пл} = 120-125^{\circ}\text{C}$) и β ($T_{пл} = 110-115^{\circ}$), для которых было определено строение с помощью РСА. Эти структуры обсуждаются в разделе 3.1.4. Следует отметить, что попытки увеличить выход, добавляя к реакционной смеси небольшое количество концентрированной соляной кислоты, которая обычно является катализатором в подобных реакциях конденсации, приводят к образованию наряду с кетоиминном (выход 35%) смеси неидентифицированных продуктов.

Обнаружено, что Насnacbtd в растворе в ТГФ депротонируется с образованием анионного (асnacbtd)[−] под действием $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ или KO^tBu и выпадает в осадок в виде темно-красной соли $\text{K}(\text{асnacbtd})$. Данную соль можно перевести в раствор при добавлении 18-краун-6. Раствор имеет интенсивную темно-фиолетовую окраску. При контакте с воздухом происходит постепенный гидролиз, что проявляется в осветлении раствора и приобретении им желтой окраски исходного Насnacbtd. Следует отметить, что NEt_3 является недостаточно сильным основанием, для того чтобы привести к депротонированию Насnacbtd, что было подтверждено с помощью электронной спектроскопии поглощения.

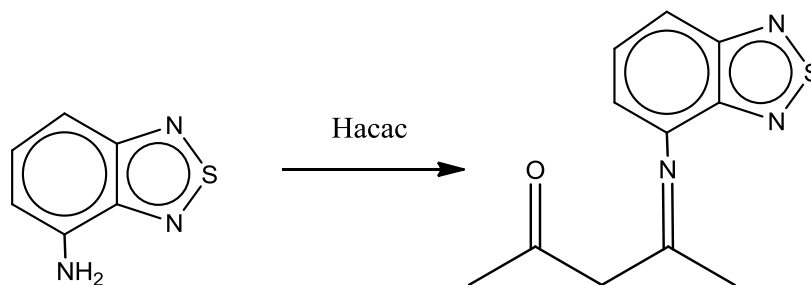


Схема 21. Получение Насnacbtd

3.1.3 Строение и свойства сокристаллизата 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd

В структуре сокристаллизата содержатся плоские молекулы 4-NH₂-btd и 4-NO₂-btd (Рис. 24а). Длины связей в тиadiaзольных фрагментах этих молекул близки и находятся в пределах 1.6058(16)–1.6144(16) Å для N–S, 1.343(2)–1.351(2) Å для N–C и 1.436(2)–1.437(2) Å для C–C связей. Эти расстояния хорошо согласуются с таковыми в незамещенном btd [29], а также в индивидуальных 4-NO₂-btd и 4-NH₂-btd, структура которых была определена впервые в данной работе. Молекулы в

сокристаллизате образуют стопки в направлении кристаллографической оси *a*; упаковка этих стопок гексагональная. Межплоскостное расстояние между молекулами 4-NO₂-btd и 4-NH₂-btd в стопке составляет 3,39 Å, что указывает на π-π взаимодействие. Молекулы 4-NO₂-btd и 4-NH₂-btd в соседних стопках лежат в одной плоскости (максимальное отклонение атомов от плоскости не превышает 0,13 Å) и связаны между собой посредством коротких контактов S···N (3,029(2) Å) (Рис. 24b). Это расстояние меньше, чем сумма ван-дер-ваальсовых радиусов S и N (3,35 Å). Таким образом, стопки связаны попарно. В структурах исходных 4-NH₂-btd и 4-NO₂-btd также имеются короткие контакты S···N (3,122(1) Å и 3,088(1) Å соответственно), но в этих случаях в каждой паре молекул имеется по два контакта. Следует также отметить, что в отличие от сокристаллизата в структуре 4-NH₂-btd (Рис. 25) наблюдаются слабые межмолекулярные водородные связи: расстояние между атомами N аминокрупп 3,206(2) Å, а угол N-H···N составляет 169,2°.

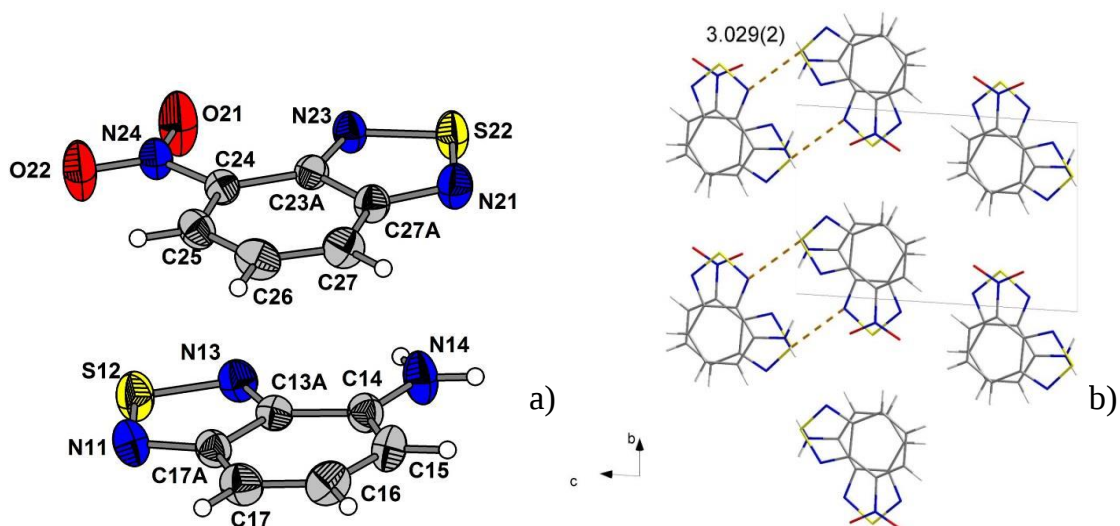


Рис. 24. Строение сокристаллизата 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd (**1**). Показана кристаллографически независимая часть (а), и фрагмент упаковки (b), в котором показаны короткие контакты S···N (пунктиром)

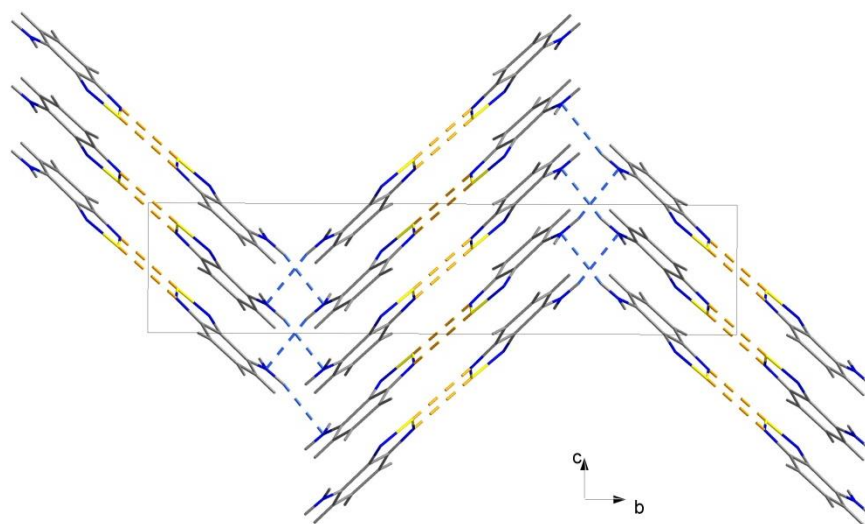


Рис. 25. Фрагмент упаковки 4-NH₂-btd, в котором показаны короткие контакты S...N и водородные связи (пунктиром)

Цвет **1** (темно-красный) намного интенсивнее цвета механической смеси 4-NH₂-btd и 4-NO₂-btd (желтый); что указывает на появление полосы переноса заряда. Это было подтверждено с помощью электронной спектроскопии и теоретических расчетов. На Рис. 26 приведены спектры поглощения, полученные при пересчете из спектров диффузного отражения для твердых **1**, 4-NH₂-btd и 4-NO₂-btd, растертых в BaSO₄, а также рассчитанные для сокристаллизата полосы поглощения. Расчетные данные для сокристаллизата хорошо согласуются с экспериментальными. В спектре **1** наблюдается интенсивная полоса поглощения в области 500-650 нм, которая отсутствует как в 4-NH₂-btd, так и в 4-NO₂-btd. Из данных квантово-химических расчетов электронный переход при ~550 нм соответствует возбуждению электрона с HOMO (верхней занятой молекулярной орбитали), локализованной на молекуле 4-NH₂-btd, на LUMO (нижнюю вакантную орбиталь), локализованную на молекуле 4-NO₂-btd. Таким образом, как и предполагалось, длинноволновая полоса поглощения в ЭСП соответствует полосе переноса заряда, а полученный сокристаллизат является комплексом с переносом заряда. 4-NH₂-btd является донором электронов, а 4-NO₂-btd – акцептором [134]. Известно [136], что производные btd являются акцепторами электронной плотности, образуя ряд комплексов с переносом заряда. В литературе не найдено примеров, в которых эти производные (не относящиеся к высоко поляризованным [137]) выступали бы в качестве доноров. Таким образом, **1** является первым комплексом с переносом заряда, в котором одновременно в качестве донора и

акцептора электронов выступают производные 2,1,3-бензотиадиазола. По расчетам, степень переноса электрона в этой системе оценивается в 0,02e.

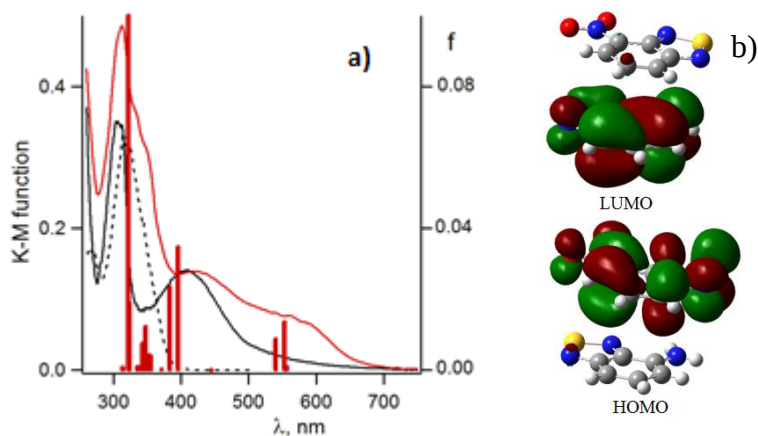


Рис. 26. Спектры поглощения твердого 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd (**1**) (красная линия), 4-NH₂-btd (черная линия) и 4-NO₂-btd (пунктирная линия), рассчитанный спектр поглощения **1** (вертикальные линии) (a). Рассчитанные HOMO и LUMO для **1** (b)

В растворе **1** разрушается с образованием исходных NH₂-btd и NO₂-btd, о чем свидетельствует его ¹H ЯМР спектр: в нем присутствуют лишь сигналы отдельных форм. Также при растворении данного сокристаллизата исчезает полоса переноса заряда, что было показано с помощью электронной спектроскопии поглощения [134].

3.1.4 Строение Насnacbtd

Геометрия молекул двух полиморфных модификаций кетоимина Насnacbtd идентична. Длины связей в бензотиадиазольном фрагменте хорошо согласуются с таковыми в btd [29], NH₂-btd и NO₂-btd. Анализ межатомных расстояний в кетоиминном фрагменте показывает, что связи O2–C5 и C8–C13 двойные, а связи N1–C8 C5–C13 одинарные, следовательно, на атоме N1 локализован один из атомов водорода (Рис. 27a). Отличия структур наблюдаются в упаковках: в случае α-модификации имеются короткие парные контакты S···N (3,255(1) Å) между соседними молекулами (Рис. 27b), а в β-модификации (Рис. 27c) их нет. Кроме этого, α-модификация образована стопками молекул, в которых наблюдается π-стекинг (расстояния между центрами бензольных колец равны 3,72 Å); в случае β-модификации π-π взаимодействие (расстояния между центрами тиадиазольных колец равны 3,54 Å) осуществляется только между парами молекул. По-видимому, этими факторами и объясняется более высокая температура плавления α-модификации.

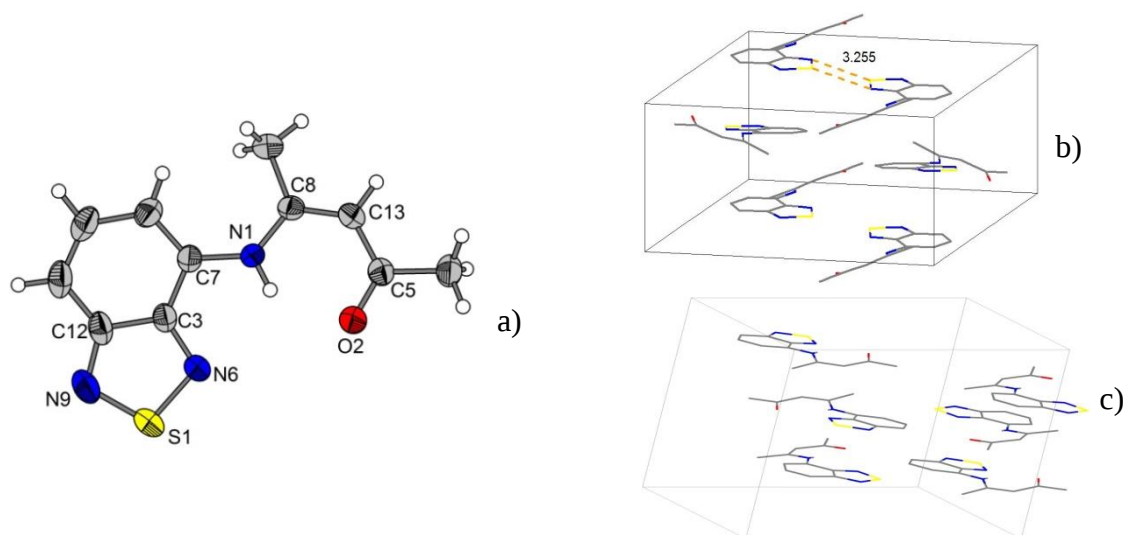


Рис. 27. Строение молекулы Наспачбтд (а) и фрагменты упаковок модификаций: α (b) β (с)

3.2 Синтез, строение и свойства комплексов d-элементов с R-btd

3.2.1 Синтез, строение и свойства комплекса $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$

Взаимодействие безводного или гидратированного ZnCl_2 с двумя эквивалентами 4- NH_2 -btd приводит к образованию неизвестного ранее комплекса $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ (**6**). Для проведения реакции в качестве растворителя удобно использовать Et_2O , поскольку реагенты в нем растворимы, а образующийся комплекс выпадает в виде бежевого осадка. Его состав был подтвержден элементным анализом. Перекристаллизация комплекса из смеси ТГФ- Et_2O приводит к образованию кристаллического продукта того же состава. При проведении реакции непосредственно в ТГФ с последующим высаживанием продукта эфиром получается комплекс идентичного состава и строения. Взаимодействие ZnCl_2 с 4- NH_2 -btd в соотношении 1:1, как было установлено, не приводит к образованию хелатного комплекса. Из реакционной смеси был выделен лишь вышеописанный бисбензотиадиазольный комплекс с меньшим выходом.

Согласно данным РСА соединение **6** представляет собой молекулярный комплекс, в котором к атому цинка координируются две молекулы 4- NH_2 -btd (Рис. 28а). Окружение металла дополняется до псевдотетраэдрического двумя хлоридами. Из литературных данных известно, что 4- NH_2 -btd может координироваться как атомом азота аминогруппы, так и атомом азота гетероцикла (раздел 1.2.4.3). Так, в структурно охарактеризованном комплексе $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ [108] происходит координация гетероциклического лиганда по типу 1

(Рис. 29). Известен один пример комплекса $[\{\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ [110], в котором 4-NH₂-btd является мостиковым лигандом: он координируется атомами N¹ и N⁴ к двум разным металлическим центрам (тип 3). В случае обсуждаемого комплекса **6** гетероциклический лиганд координируется к металлу атомом N⁴ (тип 2). На данный момент это соединение является единственным структурно охарактеризованным комплексом с таким типом координации 4-NH₂-btd.

В структуре **6** ароматические фрагменты соседних молекул тиadiaзола, плоскости которых параллельны, образуют стопки с межплоскостными расстояниями 3,08 Å (Рис. 28b), что указывает на π - π взаимодействие лигандов. В другом направлении молекулы комплексов связаны попарно посредством коротких контактов S $\cdots$ N (3,112(1) Å). В каждой паре имеется по два таких контакта [134].

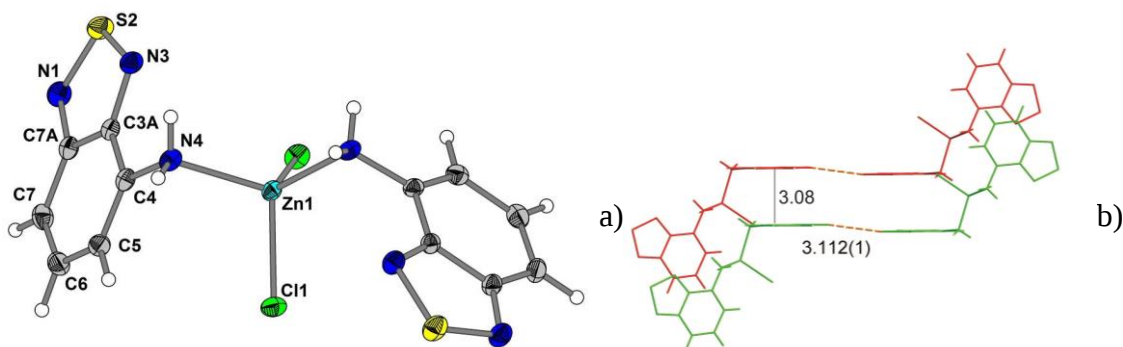


Рис. 28. Строение комплекса $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ (**6**). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50% (а). Фрагмент упаковки, в котором показаны короткие контакты S $\cdots$ N и π - π взаимодействия (b).

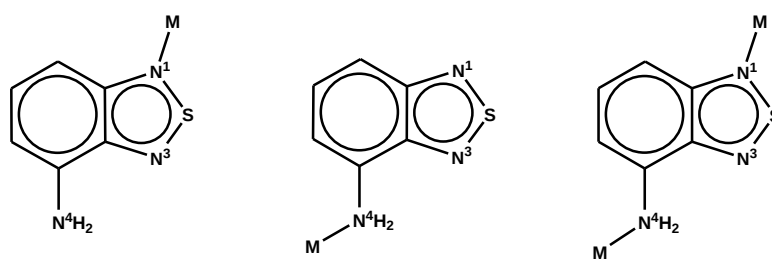


Рис. 29. Известные типы координации 4-NH₂-btd: координация атомом N¹ (тип 1, слева), координация атомом N⁴ (тип 2, по центру), координация атомами N¹ и N⁴ (тип 3, справа).

Известно, что при координации 4-NH₂-btd происходит изменение колебаний NH в аминогруппе [85]. Для индивидуального 4-NH₂-btd в KBr к колебаниям $\nu(\text{NH}_2)$ относятся полосы на 3354 и 3190 см⁻¹, тогда как для комплекса **6** – 3283 и 3226 см⁻¹. Данные сдвиги указывают на то, что лиганд координируется к металлическому центру атомом N аминогруппы. Следует отметить, что полоса на

3296 cm^{-1} , относящаяся к межмолекулярной водородной связи в индивидуальном 4-NH₂-btd, отсутствует в ИК спектре комплекса, что показано также и с помощью РСА [134]. Спектр ¹H ЯМР раствора **6** в d₈-ТГФ или d₆-ДМСО идентичен таковому для раствора исходного 4-NH₂-btd, что указывает на разрушение комплекса в растворе.

3.2.2 Синтез, строение и свойства комплексов Ir с R-btd

Биядерный комплекс [IrCp*Cl₂]₂ является удобным реагентом для проведения реакций замещения лигандов Cl⁻ и получения комплексов с различными органическими лигандами, как например, в работе [138]. По этой причине в качестве источника Ir был выбран именно этот комплекс.

Как было сказано выше, 4-OH-btd является слабой кислотой [34] и может выступать в качестве нейтрального лиганда или аниона (4-O-btd)⁻ [34, 89, 105, 106]. При проведении реакций [IrCp*Cl₂]₂ с 4-OH-btd подбирались разные соотношения исходных реагентов, а в качестве основания использовался K₂CO₃. Изначально соотношение [IrCp*Cl₂]₂ и 4-OH-btd было выбрано равным 1 : 4 с целью заместить все лиганды Cl⁻. Но в результате реакции с выходом около 80% была выделена кристаллическая фаза состава [Ir(4-O-btd)Cp*Cl]·4-OH-btd·C₇H₈ (**7a**). Как оказалось, образовался хелатный комплекс, при этом избыточный 4-OH-btd был закристаллизован вместе с полученным комплексом.

Для того чтобы выделить комплекс без нейтрального гетероцикла соотношение исходного комплекса иридия к 4-OH-btd было изменено на 1 : 2. В этом случае, действительно, удалось выделить сольват целевого комплекса с толуолом **7b**, при этом выход кристаллического продукта составил 55%. Кроме основного продукта была с незначительным выходом получена нерастворимая в толуоле фаза, после перекристаллизации которой из смеси CH₂Cl₂-*n*-гексан было установлено, что это комплекс **8** (Схема 22). Изменив соотношение [IrCp*Cl₂]₂ и 4-OH-btd на 1 : 1, удалось повысить выход биядерного комплекса до 45%.

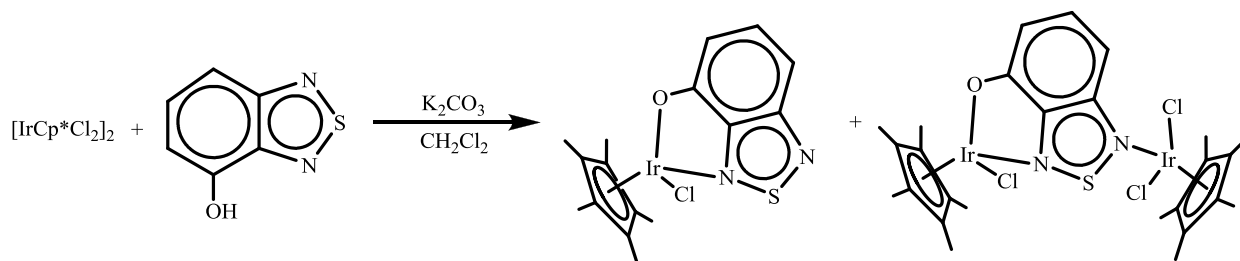


Схема 22. Получение комплексов иридия с 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолом

Чтобы избежать образования смеси продуктов, реакции с другими производными бензотиадиазола проводились в соотношении $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ и R-btd 1 : 1. Реакция $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с btd, действительно, приводит к образованию биядерного комплекса $[\text{Ir}_2(\text{btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4]$ (**9**), в котором сера-азотный гетероцикл является мостиковым бидентатным лигандом (Схема 23).

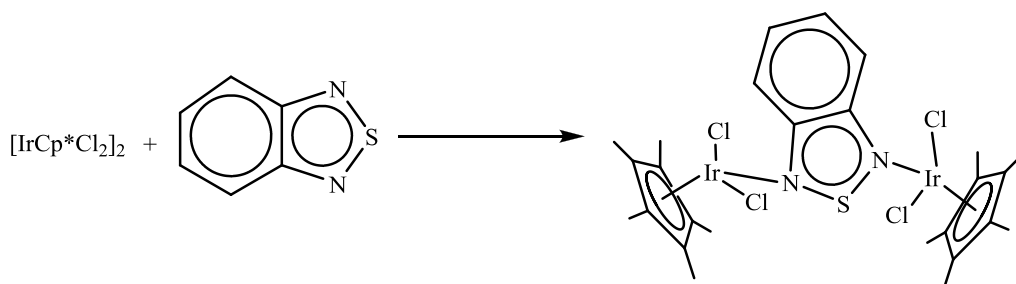


Схема 23. Получение комплексов иридия с 2,1,3-бензотиадиазолом

В то же время, в реакции $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с 4-NH₂-btd даже при избытке исходного комплекса иридия был выделен только мооядерный комплекс $[\text{Ir}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}_2]$ (**10**), в котором гетероцикл координируется монодентатно атомом N¹ (Схема 24) [139].

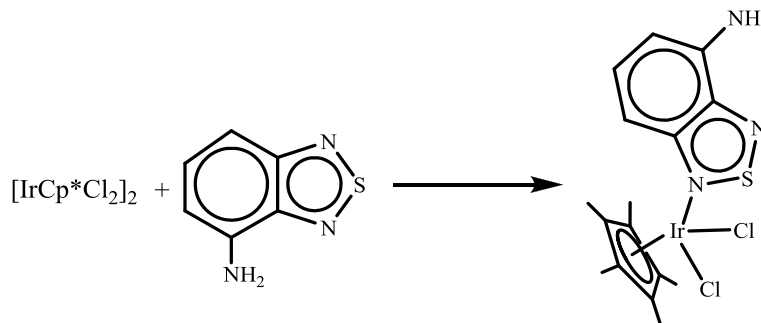


Схема 24. Получение комплекса иридия с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом

Строение выделенных кристаллических фаз было установлено с помощью РСА и подтверждено элементным анализом. С помощью ЯМР-спектроскопии было показано существование комплексов в растворе [140].

На Рис. 30 представлен фрагмент упаковки комплекса **7a**. В этом комплексе лиганд $(4\text{-O-btd})^-$ координируется бидентатно к атому Ir атомами O и N, остальные координационные места центрального атома занимают циклопентадиенильный и хлоридный лиганды. Комплекс в целом электронейтрален. Свободный гетероцикл расположен таким образом, что его C₆ кольцо параллельно

циклопентадиенильному кольцу одного комплекса (расстояние между центрами ароматических колец 3,58 Å), а группа OH образует водородную связь с атомом кислорода другого комплекса ($d_{O21-O11} = 2,65$ Å).

Молекула комплекса **7b** имеет строение, аналогичное **7a**, но упаковки этих соединений отличаются. В отличие от сокристаллизата с 4-OH-btd, в **7b** наблюдаются π - π взаимодействия между бензотиадиазольными лигандами соседних молекул. Плоскости, в которых лежат атомы данных лигандов, параллельны, и расстояние между этими плоскостями 3,22 Å, а расстояние между центрами бензольных колец составляет 3,81 Å.

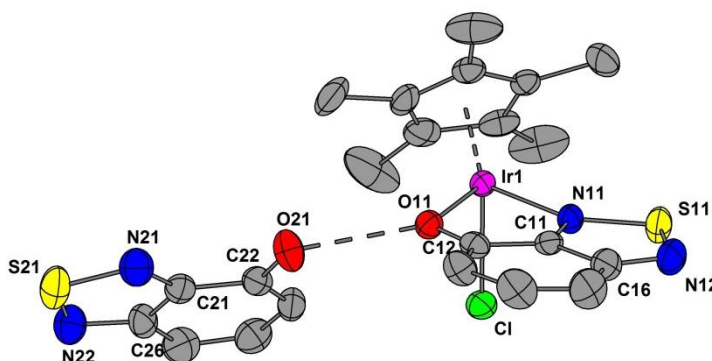


Рис. 30. Строение комплекса $[Ir(4\text{-O-btd})Cp^*Cl] \cdot 4\text{-OH-btd} \cdot C_7H_8$ (**7a**). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Молекулы сольватного растворителя и атомы H не показаны.

На Рис. 31 представлено строение комплекса **8**. В данном биядерном комплексе один атом металла имеет окружение, аналогичное первому случаю, а второй координирует оставшийся атом N гетероцикла. Остальные координационные места этого атома Ir занимают два хлоридных лиганда и циклопентадиенил. Комплекс также оказывается электронейтральным. Два атома иридия находятся в одной плоскости с гетероциклом (максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,10 Å), а циклопентадиенильные кольца располагаются по разные стороны от этой плоскости. Следует отметить, что длина связи Ir–O в **7b** и **8** ожидаемо короче, чем таковая в комплексе, связанном с нейтральным гетероциклом водородной связью.

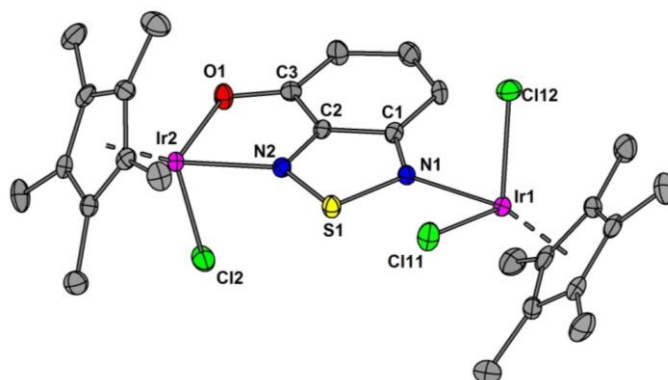


Рис. 31. Строение комплекса $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$ (**8**). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы H не показаны.

Молекула комплекса **9** (Рис. 32) расположена на оси C_2 , которая проходит через атом серы и центр связи C1-C1'. Циклопентадиенильные кольца в данном комплексе так же как и в **8** располагаются по разные стороны от гетероцикла, но в отличие от последнего соединения атомы Ir не лежат в одной плоскости с btd, а находятся на расстоянии 0,44 Å от нее.

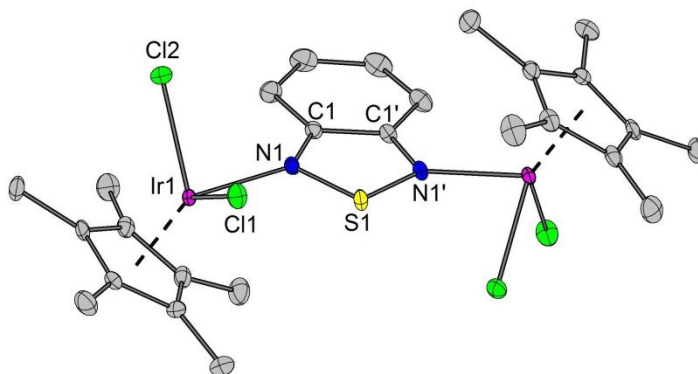


Рис. 32. Строение комплекса $[\text{Ir}_2(\text{btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_4]$ (**9**). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы H не показаны.

Для 4-NH₂-btd известно несколько способов координации через атомы азота гетероцикла или аминогруппы (см. раздел 1.2.4). Как оказалось, в комплексе **10** гетероциклический лиганд координируется только атомом N гетероцикла (Рис. 33). Геометрия молекулы 4-NH₂-btd при координации к металлу меняется незначительно. В случае комплекса $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]$ [108], имеющего такой же тип координации, связь C–N⁴ (нумерацию атомов гетероцикла см. на Рис. 29) удлиняется на ~0,03 Å по сравнению с некоординированным амином. В **6** также наблюдается удлинение данной связи на ~0,05 Å.

В соседних молекулах комплекса **10** расстояние между центрами колец Cp^* и C_6 бензотиадиазольного фрагмента составляет 3,73 Å. Угол между линией,

соединяющей эти центры и нормалью, проведенной через центр кольца Cr^* равен $18,7^\circ$. Данные величины (соответствующее расстояние не более $3,8 \text{ \AA}$ и угол не более 20° [141]) позволяют установить наличие π - π взаимодействия между Cr^* и 4- NH_2 -btd.

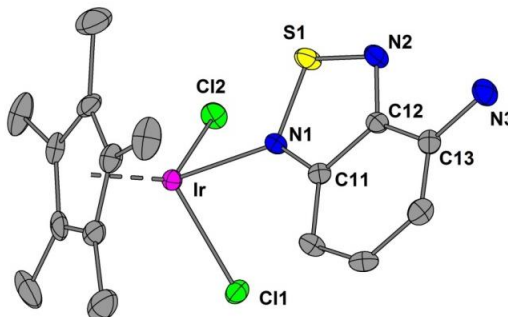


Рис. 33. Строение комплекса $[\text{Ir}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cr}^*\text{Cl}_2]$ (**10**). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%, атомы H не показаны.

Таким образом, во всех полученных комплексах атомы иридия имеют псевдо-октаэдрическое окружение, в котором три координационных места заняты цикlopentadiенильным кольцом. Геометрия гетероциклических лигандов при координации к металлу меняется незначительно. Следует отметить, что ни в одном из вышеописанных комплексов Ir не наблюдается коротких межмолекулярных контактов $\text{S} \cdots \text{N}$. По-видимому, это связано со стерическими затруднениями в молекулах комплексов. Лишь в случае **7b** расстояние $\text{S} \cdots \text{N}$ равно $3,31 \text{ \AA}$, что незначительно меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов S и N ($3,35 \text{ \AA}$) (Рис. 34). В этом комплексе угол между линией, на которой лежат атомы S и N соседних молекул, и плоскостью лиганда равен 85° .

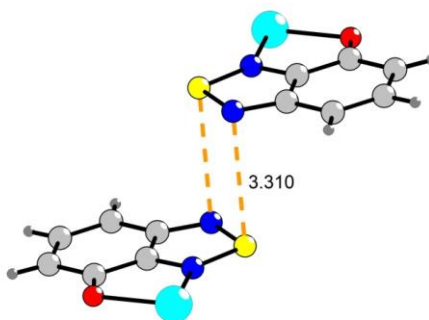


Рис. 34. Фрагмент упаковки комплекса $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cr}^*\text{Cl}] \cdot 0,5\text{C}_7\text{H}_8$ (**7b**), в котором показаны гетероциклические лиганды и центральные атомы, и контакты $\text{S} \cdots \text{N}$ (пунктиром).

3.2.3 Синтез, строение и свойства бипиридильного комплекса Ru с (4-O-btd)⁻

Из литературных данных известно, что трис-бипиридильные комплексы рутения обладают интересными фотофизическими свойствами [142], причем замена одного бипиридильного лиганда на другой органический лиганд может привести к смещению длины волны поглощения и/или эмиссии в красную область. Данный эффект достигается за счет изменения положения уровней НОМО или LUMO по сравнению с архетипным $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [143-145]. В частности, был показан красный сдвиг в ЭСП и фотоэмиссионных спектрах комплексов $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{Q})_x]^{(2-x)+}$ (Q = 8-гидроксихинолинат) с различной степенью замещения бипиридила [145].

В данной работе в качестве второго лиганда планировалось использовать 4-ОН-btd. Для того чтобы получить гетеролигандный комплекс рутения с 4-ОН-btd был предложен способ синтеза, основанный на кислотном-основном взаимодействии: в данном случае более сильная кислота – 4-ОН-btd – должна вытеснять из координационной сферы рутения более слабую кислоту. В качестве исходного реагента был выбран известный ранее биядерный бипиридильный комплекс рутения с метилатными лигандами $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$. Данный комплекс был получен из $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [125] по литературной методике [126] с выходом 70-80%. Состав обоих предшественников был подтвержден с помощью элементного анализа и ¹H ЯМР-спектроскопии. Реакция комплекса $[\text{Ru}_2(\text{bpy})_4(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$ и 4-ОН-btd в соотношении 1 : 2, как и предполагалось, привела к замещению и метилатных лигандов и образованию нового моноядерного катионного комплекса рутения $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{-O-btd})](\text{PF}_6)$ (**11**) (Схема 25). Он был охарактеризован набором физико-химических методов, а также была определена его структура методом РСА [146].

В молекуле комплекса **11** содержатся два бипиридильных лиганда и анионный (4-O-btd)⁻ (Рис. 35). Последний координируется хелатно атомами О и N, как и в случае циклопентадиенильного комплекса Ir. Комплекс в целом является катионным, в качестве противоиона выступает (PF₆)⁻. Все гетероциклические лиганды в данном комплексе плоские (максимальное отклонение атомов от плоскости не превышает 0,10 Å), и атом Ru находится на пересечении этих

плоскостей. Угол между плоскостями бипиридных лигандов составляет 80° , а соответствующие углы между ними и плоскостью тиадиазольного лиганда равны 86 и 75° . Таким образом, атом Ru находится в искаженном октаэдрическом окружении.

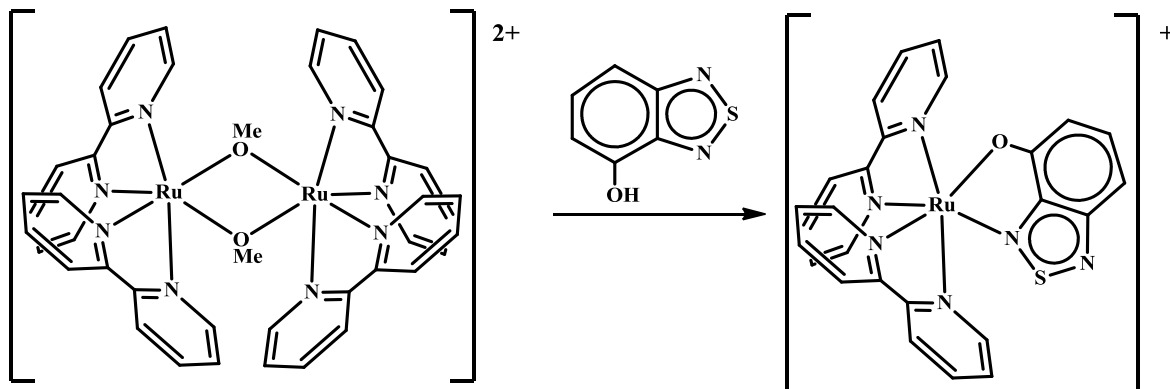


Схема 25. Получение бипиридного комплекса рутения с 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолом

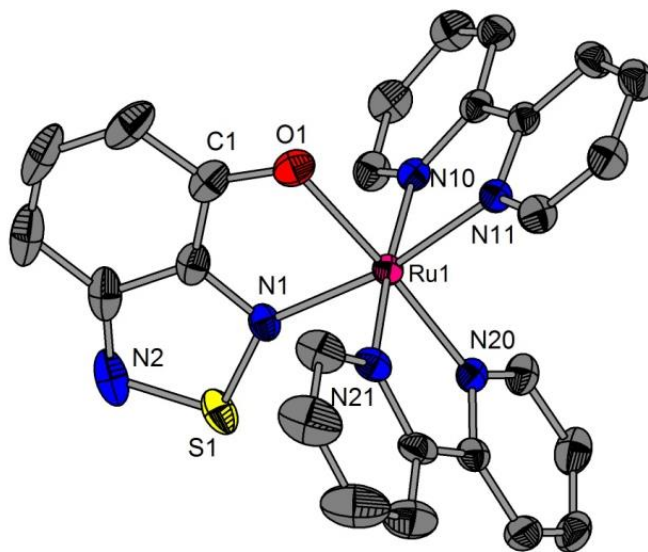


Рис. 35. Строение комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{-O-btd})](\text{PF}_6)$ (**11**). Атомы H не показаны. Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%

3.3 Синтез, строение и свойства комплексов редкоземельных элементов с R-btd

3.3.1 Гомолигандные комплексы редкоземельных элементов с $(4\text{-O-btd})^-$ и $(4\text{-NH-btd})^-$

Здесь и далее под гомолигандными комплексами будут пониматься таковые, содержащие в качестве основного лиганда только $(4\text{-O-btd})^-$, $(4\text{-NH-btd})^-$ или дибензоилметанат $(\text{dbm})^-$. В качестве дополнительных лигандов могут выступать

молекулы растворителей, гидроксильные лиганды или аквалиганды. Под гетеролигандными комплексами будут пониматься таковые, в которых содержится два основных лиганда. В данной работе этими лигандами являются $(\text{dbm})^-$ и $(4\text{-O-btd})^-$.

4-ОН-btd по своему строению и кислотно-основным свойствам близок к гидроксихинолину (HQ) [34, 147]. Лантаноидные комплексы с различными производными гидроксихинолината (Q^-) широко исследуются, разработаны методики получения соединений различного состава и строения [147-153]. В данной работе были предприняты попытки распространить эти методики комплексы с $(4\text{-O-btd})^-$. Реакции $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Eu}$) с 4-ОН-btd в соотношении 1 : 3 в присутствии основания (NEt_3 , $t\text{BuOK}$) привели к образованию осадков. По данным элементного анализа их состав описывается суммарной формулой “ $\text{Ln}(4\text{-O-btd})_2(\text{OH})$ ”. По данным энергодисперсионной спектроскопии в образцах не содержится хлора и калия. К сожалению, не удалось получить кристаллических фаз при перекристаллизации этих осадков.

Хорошо известно, что для дизайна координационных соединений лантаноидов, обладающих люминесцентными свойствами, необходимо создание “жесткого окружения” центрального иона без групп, имеющих высокую энергию колебаний. Наличие таких групп приводит к тушению люминесценции [154, 155]. Среди них наиболее эффективными в этом процессе являются ОН-группы. Для того чтобы избежать образования комплексов с лигандами H_2O и OH^- , были проведены эксперименты по синтезу комплексов в безводных условиях с использованием вакуумной техники Шленка. В модельной реакции в качестве исходного реагента был выбран $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$. Данный реагент удобен тем, что $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$ одновременно выступает в качестве акцептора протонов, приводя к депротонированию 4-ОН-btd и является хорошей уходящей группой при протонировании. Кроме того, за ходом реакции удобно следить с помощью ^1H ЯМР-спектроскопии, поскольку и в исходном $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$, и в 4-ОН-btd присутствуют протоны, химические сдвиги которых изменяются при координации/отщеплении лигандов, а наличие диамагнитного иона Y^{III} не приводит к парамагнитному уширению и сдвигу сигналов. Таким образом, было установлено, что реакция $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ и 4-ОН-btd протекает очень быстро, и в

результате тиадиазольный лиганд оказывается в координированном состоянии. При выдерживании реакционной смеси в течение длительного времени (несколько месяцев) изменений в спектре не наблюдается. Для $(4\text{-O-btd})^-$ наблюдается только один набор сигналов, что указывает на магнитную эквивалентность гетероциклических лигандов. Кроме того, в спектре ^1H ЯМР наблюдается единственный синглетный сигнал в сильном поле, соответствующий $\text{H}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$. Следовательно, в результате реакции произошло образование комплекса состава « $\text{Y}(4\text{-O-btd})_3$ » [156]. К сожалению, продукт реакции не удалось получить в виде кристаллической фазы и не удалось определить его строение.

В аналогичной реакции при замене 4-ОН-btd на 4- NH_2 -btd, который также может быть депротонирован под действием сильных оснований, удалось выделить кристаллический продукт. Было установлено, что из смеси ТГФ- Et_2O кристаллизуется соединение состава $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot \text{ТГФ}$ (**12a**), а из смеси ТГФ-толуол – $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{ТГФ}$ (**12b**) [156]. Пространственные группы полученных комплексов различные, но состав и строение молекул идентичны. Молекула $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})]$ представляет собой биядерный комплекс, в котором гетероциклические лиганды депротонированы и координируются хелатным способом (Рис. 36а). Три из шести лигандов являются хелатно-мостиковыми ($(\mu\text{-N})\text{-}\eta^2$ -тип координации), координируясь двумя атомами N к одному атому Y и одним атомом N к другому атому Y, а три – хелатными (η^2 -тип координации). Также в комплексе присутствует координированный тетрагидрофуран, и координационное число обоих атомов металла равно восьми.

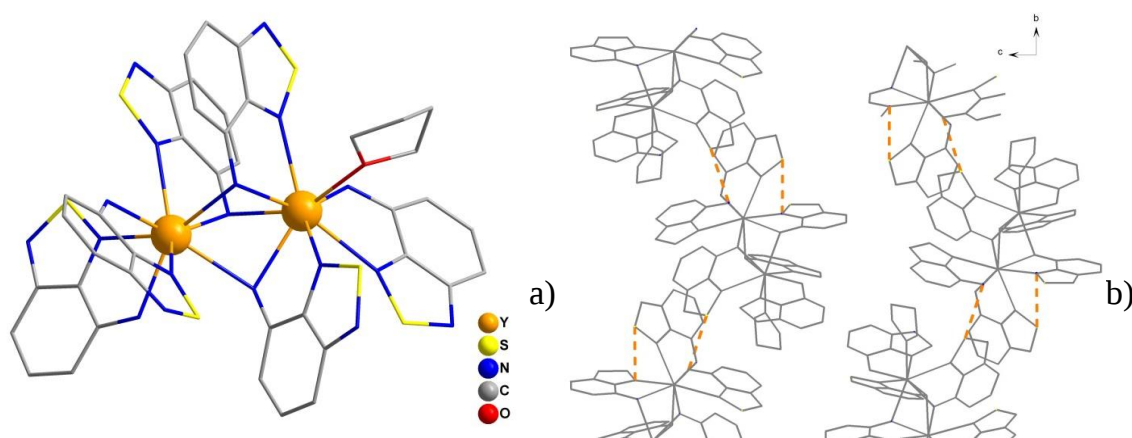


Рис. 36. Строение комплексов $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot \text{ТГФ}$ (**12a**) и $[\text{Y}_2(4\text{-NH-btd})_6(\text{ТГФ})] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8 \cdot \text{ТГФ}$ (**12b**) (а). Фрагмент упаковки комплексов, в котором показаны короткие контакты $\text{S} \cdots \text{N}$ (б). Молекулы сольватных растворителей и атомы Н не показаны.

Геометрия тиadiaзола не изменяется при депротонировании, длины связей (4-NH-btd)⁻ в комплексе согласуются со значениями в нейтральном 4-NH₂-btd. Длины связей между атомами Y и N в хелатных и хелатно-мостиковых лигандах существенно различаются. В случае η²-лигандов расстояния Y–N⁴ (нумерацию атомов гетероцикла см. на Рис. 29) равны в среднем 2,33 Å. В случае (μ-N)-η²-лигандов соответствующие расстояния равны 2,42 Å и 2,50 Å. Длина связи Y–N³ составляет в среднем 2,58 Å. Несмотря на разное количество сольватных молекул упаковки молекул комплексов в структурах **12a** и **12b** практически идентичны. В обеих структурах имеются короткие внутримолекулярные контакты S···N (3,27 Å). Также в упаковках можно выделить цепи вдоль оси *b*, образованные молекулами, которые связаны посредством межмолекулярных контактов S···N (3,24 Å) (Рис. 36b). В свою очередь эти цепи упаковываются в слои параллельно плоскости *ab*, разделенные молекулами растворителей. Межмолекулярных π-π взаимодействий не обнаружено, но присутствуют внутримолекулярные между кольцами тиadiaзольных фрагментов. Расстояние между центрами пятичленных колец составляет 3,40 Å. Угол между линией, соединяющей эти центры и нормалью, проведенной через один из центров, равен 18,7°. Это согласуется с соответствующими значениями для других структур, в которых имеются π-π взаимодействия [141].

Таким образом, впервые было показано, что 4-NH₂-btd также является слабой кислотой и способен депротонироваться под действием оснований. Было также установлено, что (4-NH-btd)⁻ способен координироваться к атомам металлов η²- и (μ-N)-η² способом.

Примечательно, что цвет образующихся с ним комплексов темно-синий (в отличие от желтого 4-NH₂-btd), что указывает на существенный батохромный сдвиг полос поглощения. Аналогичное изменение цвета раствора наблюдается и при депротонировании 4-NH₂-btd с помощью Na(N(SiMe₃)₂) (раздел 3.1.1). Ввиду крайней неустойчивости (4-NH-btd)⁻ к действию влаги воздуха ЭСП раствора с данной формой не записывался.

3.3.2 Гетеролигандные комплексы редкоземельных элементов с (4-O-btd)⁻

С целью избежать возможной полимеризации продуктов в реакциях солей редкоземельных элементов с 4-OH-btd и образования комплексов с лигандами OH⁻

и H_2O , которые приводят к тушению люминесценции, а также с целью увеличения координационной насыщенности лантаноидов были проведены реакции получения гетеролигандных комплексов. В качестве второго лиганда было решено использовать дибензоилметан (Hdbm) с объемными фенильными заместителями. Hdbm депротонируется под действием оснований и образует стабильный анион $(\text{dbm})^-$ (Схема 26), с которым известны устойчивые хелатные комплексы лантаноидов различной нуклеарности [127, 157-167]. Что немаловажно, в этом лиганде относительно немного С–Н групп, которые приводят к тушению люминесценции вследствие рассеяния энергии при ее переносе на колебательные уровни С–Н [155]. Также наличие фенильных колец в $(\text{dbm})^-$ может способствовать образованию супрамолекулярных структур за счет π - π взаимодействий между ароматическими фрагментами. Кроме того, благодаря наличию протяженной ароматической системы данный лиганд эффективно поглощает свет, что проявляется в появлении полос поглощения с высоким коэффициентом экстинкции, и такой лиганд можно использовать в качестве «антенны». Известен ряд примеров люминесценции комплексов лантаноидов с $(\text{dbm})^-$ [127, 157, 159, 166-168].

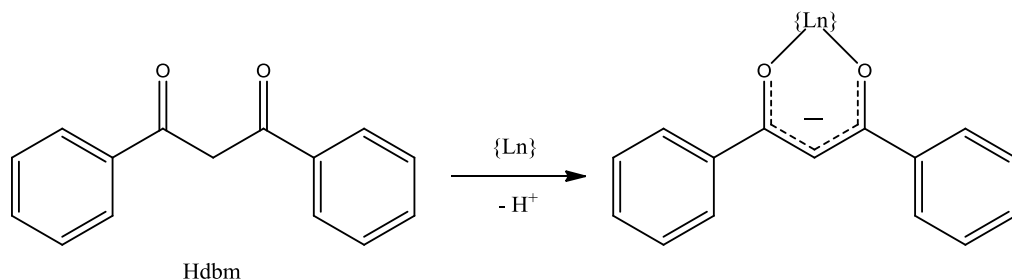


Схема 26. Депротонирование дибензоилметана и образование комплексов с лантаноидами

Для синтеза гетеролигандных комплексов с $(\text{dbm})^-$ и $(4\text{-O-btd})^-$ было предложено два способа. *Первый способ* предполагает непосредственное взаимодействие водных хлоридов лантаноидов с лигандами в присутствии основания. Такой способ уже известен в литературе на примере комплексов лантаноидов с $(\text{dbm})^-$ и орто-нитрофенолятом в качестве второго лиганда [169]. *Второй способ* – реакция замещения лигандов на тиадиазол в известных четырех- и пятиядерных комплексах лантаноидов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$ и $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$. Такие комплексы устойчивы на воздухе и могут быть синтезированы из

легкодоступных реагентов [127, 157, 159, 170]. Были предприняты попытки воспроизвести методики получения $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ и $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$, а также распространить эти методики на эрбий и иттербий.

3.3.2.1 Синтез и строение комплексов лантаноидов с дибензоилметанатом

Комплекс $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$, как описано в работе [128], получается при взаимодействии $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Hdbm в присутствии избытка NEt_3 с выходом 60%. Попытка воспроизвести данный синтез, вопреки ожиданиям, не приводит к получению целевого продукта. Вместо этого была выделена смесь твердых фаз, являющихся комплексами разной нуклеарности. Для двух полученных фаз удалось определить структуры с помощью РСА. Оказалось, что первая фаза представляет собой неописанный ранее трехъядерный комплекс состава $[\text{Nd}_3(\text{dbm})_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ (**16**) (Рис. 37а) [171]. Высокий R-фактор (0,213) для полученной структуры объясняется тем, что она была получена по массиву брэгговских отражений. Реальная диффракция имеет более сложный характер: многие брэгговские рефлексы имеют пару менее интенсивных сателлитов, что может быть связано с несоразмерной модуляцией (вектор модуляции $\pm (-0,2 \ 0,4 \ 0,4)$). В молекуле комплекса содержится восемь $(\text{dbm})^-$, пять из которых являются η^2 -лигандами, а три – $(\mu\text{-O})$ - η^2 -лигандами, связывающими попарно атомы неодима, образующих треугольник. Гидроксильный лиганд является μ_3 -мостиковым, а молекула воды координируется монодентатно к одному из атомов неодима. Таким образом, координационное число всех центральных атомов равно восьми. Вторая фаза, выделенная в результате реакции $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Hdbm, представляет собой $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$ (**17**) (Рис. 37b). Эта фаза изотипна известному $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$ [128]. Пространственные группы для этих соединений совпадают, но параметры ячеек различны. В молекулах комплексов содержится шесть η^2 -, два $(\mu\text{-O})_2$ - η^2 - и два $(\mu\text{-O})$ - η^2 -лиганда (Рис. 38), а также два μ_3 -OH⁻ лиганда. Следует отметить, что некоторые фенильные кольца в молекулах разупорядочены по двум позициям. Несмотря на близкое пространственное строение молекул, эти структуры имеют различия в ряде геометрических параметров. В частности, диапазон значений длин связей Nd–O больше (2,351–2,657 Å) по сравнению с таковым для структуры, описанной в работе [128] (2,360–2,56 Å). Значения кратчайших расстояний Nd···Nd

(3,860 Å) тем не менее идентичны. Торсионные углы, описывающие поворот фенильных колец $(\mu\text{-O})_2\text{-}\eta^2$ -лигандов составляют $-4,6^\circ$ и $7,4^\circ$ для структуры из работы [128] и $-4,9^\circ$ и $29,7^\circ$ для структуры из данной работы. Упаковки молекул также близки, но и в них наблюдаются количественные различия. Возможно, это связано с различной T экспериментов: в данной работе съемка проводилась при $T_{\text{комн}}$, а в работе [128] – при 173K. Однако однозначно по имеющимся данным нельзя исключить того, что сравниваемые фазы являются различными.

При получении комплекса $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ в реакции $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Hdbm в качестве основания используется KO^tBu [127], образующуюся в результате реакции соль KCl легко отделить перекристаллизацией целевого продукта из смеси CH_2Cl_2 –*n*-гексан. Воспроизведение методики привело к образованию $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с выходом 60%. Его состав был подтвержден с помощью элементного анализа. Данная методика была модифицирована и распространена на эрбий и иттербий. Соответствующие комплексы $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) были выделены с выходами 80%, их состав также подтвержден с помощью элементного анализа. При перекристаллизации продуктов из смеси CH_2Cl_2 –*n*-гексан были получены новые кристаллические фазы этих комплексов $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**14**) и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**13**) [172]. Ранее из гидратов хлоридов лантаноидов в две стадии были получены аналогичные комплексы, которые были структурно охарактеризованы как сольваты с толуолом $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) [159].

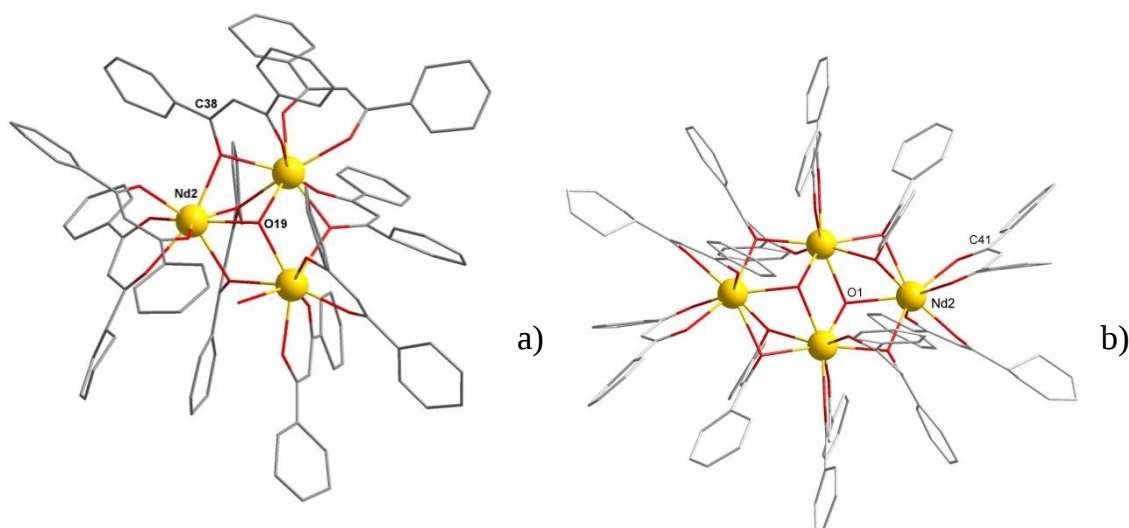


Рис. 37. Строение комплексов $[\text{Nd}_3(\text{dbm})_8(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{C}_7\text{H}_8$ (**16**) (a) и $[\text{Nd}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$ (**17**) (b). Атомы Н и молекулы сольватного растворителя не показаны

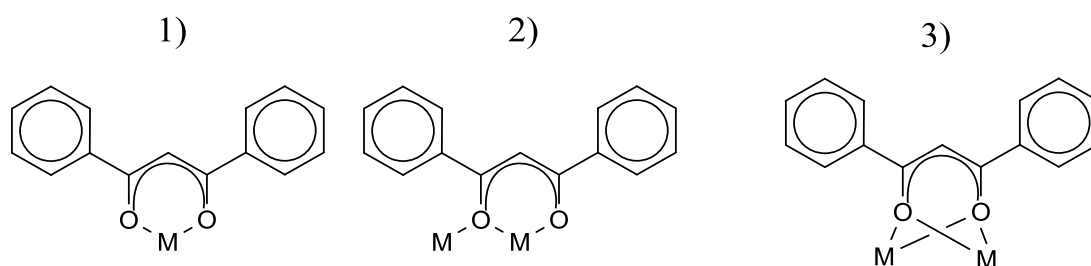


Рис. 38. Типы координации $(\text{dbm})^-$ в $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$.

Было также показано, что в случае реакции с хлоридом иттербия недостаток воды в реакционной смеси (при использовании перегнанного растворителя и/или безводного хлорида) приводит к получению не пятиядерного комплекса, а полимерного $\{[\text{K}(\text{Yb}(\text{dbm})_4)] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2\}_n$ (**15**). Данный комплекс изоструктурен аналогичному комплексу Nd [173].

Комплекс **14** является изотипным комплексам, полученным ранее. Его отличие состоит в том, что сольватными являются молекулы хлористого метилена, а не толуола, что приводит к уменьшению объема элементарной ячейки на 5,5%. Параметры $a(b)$ уменьшаются незначительно (1%), а основное изменение объема происходит за счет уменьшения параметра c . Данный структурный тип также характерен для аналогичных пятиядерных комплексов с другими лантаноидами, как с сольватными молекулами, так и без них [159, 174]. Комплекс **13** имеет более низкую симметрию; на данный момент в литературе не описано каких-либо

изоструктурных ему соединений состава $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot n(\text{solv})$. Несмотря на различия в симметрии и метрике элементарных ячеек соединений **13** и **14** строение молекул комплексов отличается незначительно. Они образованы пятью катионами Ln^{III} , расположенными в вершинах квадратной пирамиды. Над треугольными гранями пирамиды располагаются четыре $\mu_3\text{-OH}^-$ лиганда, а один $\mu_4\text{-OH}^-$ лиганд расположен над основанием пирамиды (Рис. 39). Катионы лантаноидов связывают 10 лигандов dbm^- двумя способами. Шесть лигандов координируются по η^2 -типу, а четыре – по $(\mu\text{-O})\text{-}\eta^2$ -типу. Таким образом, атомы лантаноидов находятся в квадратно-антипризматическом окружении восьми атомов кислорода. Следует отметить, что в комплексе **14** лиганды dbm^- , координированные к апикальному атому Yb, равновероятно разупорядочены по двум позициям, что наблюдается также в изотипных комплексах $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Nd}$) [159]. Кроме того, одно из фенильных колец хелатно-мостиковых лигандов dbm^- разупорядочено по двум позициям, что связано с поворотным искажением лиганда. В структуре **13** разупорядочения лигандов dbm^- не наблюдается.

Расстояния $\text{Yb} \cdots \text{Yb}$ в **14** равны 3,7692(6) Å для атомов, находящихся на боковом ребре пирамиды, и 3,4833(4) Å для атомов, лежащих в ее основании. Соответствующие расстояния $\text{Er} \cdots \text{Er}$ в **13** равны в среднем 3,80 и 3,51 Å. Большее значение этих величин по сравнению с таковыми в комплексе иттербия объясняется большим размером ионов эрбия. Данные расстояния, а также длины связей Ln-O хорошо согласуются со значениями в соответствующих комплексах $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) [159].

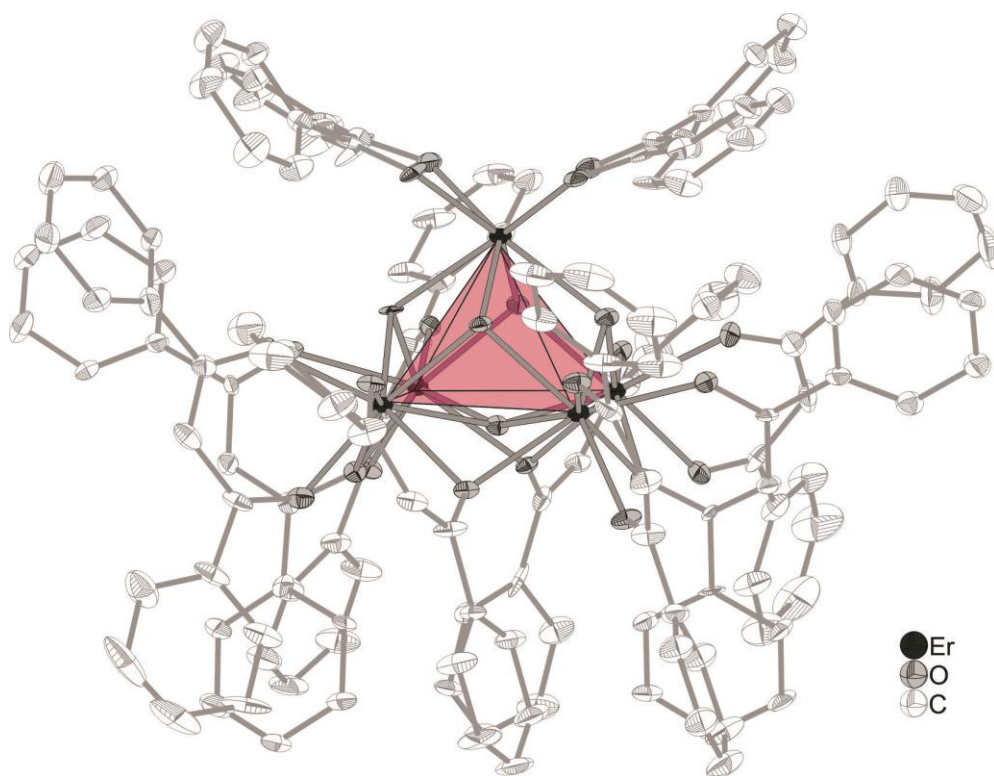


Рис. 39. Строение комплексов $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot 6\text{CH}_2\text{Cl}_2$ на примере комплекса Er. Атомы H не показаны.

3.3.2.2 Получение $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$

Для реализации *первого способа* (см. выше) была проведена реакция 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 1 : 1 : 1 в присутствии NEt_3 , в результате была 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 кристаллического $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ (**18a**) с небольшим выходом (Схема 27). Его структура определена с помощью РСА, а также было показано, что порошковая дифрактограмма данной кристаллической фазы хорошо согласуется с расчетной дифрактограммой для структуры. Состав фазы, полученной при высушивании образца в вакууме, по данным элементного анализа соответствует формуле $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$.

Интересно, что данный комплекс образуется при применении *второго способа*. Изначально предполагалось, что реакция $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-ОН-btd в соотношении 1 : 5 будет приводить к замещению лигандов и сохранению нуклеарности комплекса. Однако их взаимодействие привело к образованию

$[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**18**). Благодаря тому, что исходные реагенты хорошо растворимы в CH_2Cl_2 , а растворимость продукта существенно ниже, можно легко выделить полученный комплекс из реакционной смеси в этом растворителе и получить его с хорошим выходом (~70%). Комплекс был охарактеризован с помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии. Следует отметить, что рентгеновская порошковая дифрактограмма фазы, полученной по *второму способу*, не совпадает с таковой для высушенной кристаллической фазы **18a**, то есть, несмотря на идентичный состав, структуры фаз отличаются. Кроме того, интересным является тот факт, что при высушивании **18a** различными способами (на воздухе и в вакууме), как было показано с помощью РФА, также образуются различные фазы. По-видимому это связано с тем, что при быстрой потере растворителя (вакуумировании) кристаллическая решетка меньше подвержена изменениям, чем при медленной. На это указывает большое сходство порошковой дифрактограммы вакуумированного образца и кристаллического образца, содержащего толуол.

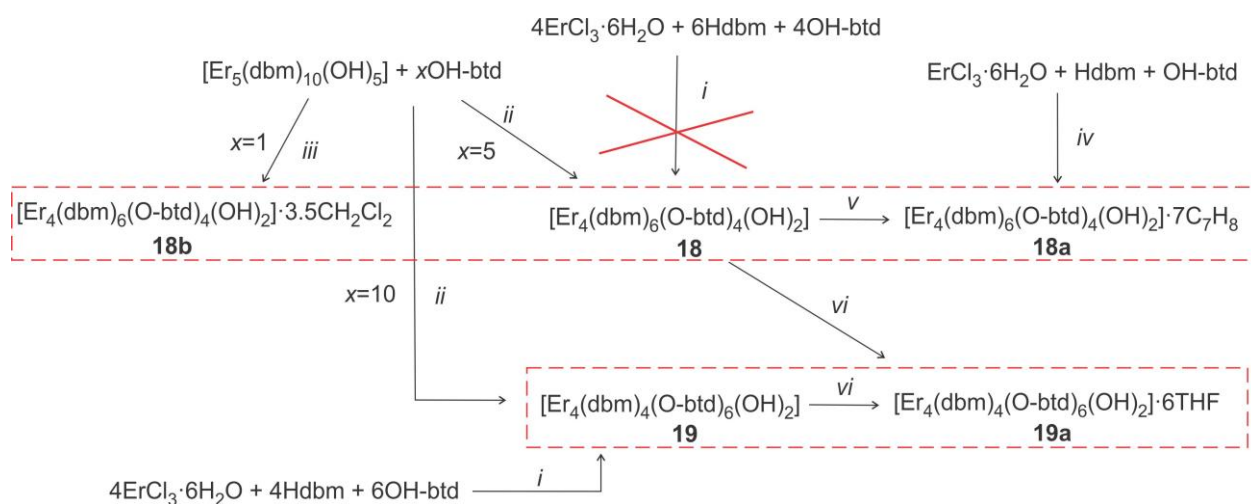


Схема 27. получение гетеролигандных комплексов эрбия. Условия реакций: (i) метанол, NEt_3 , (ii) CH_2Cl_2 ; (iii) 1) CH_2Cl_2 , 2) *n*-гексан; (iv) 1) метанол, NEt_3 , 2) толуол; (v) толуол; (vi) ТГФ

3.3.2.3 Получение $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$

Для того чтобы проверить, будет ли происходить разрушение четырехъядерного остова в **18** при действии координирующих растворителей, этот комплекс растворили в кипящем ТГФ, а затем раствор медленно охладили до 2°C . Образовавшийся кристаллический продукт, как оказалось, является комплексом

$[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$ (**19a**). 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 **18** разрушается, и при кристаллизации образуется другой четырехъядерный комплекс. При высушивании **19a** в вакууме происходит полная потеря сольватных молекул растворителя с образованием фазы состава $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$.

Для того, чтобы получить $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**19**) 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 в выходе, близким к количественному (~95%). Его состав был подтвержден с помощью элементного анализа.

Следует отметить, что при соотношении реагентов 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, равным 4 : 6 : 4 реакция не приводит к образованию чистого $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$, а лишь к смеси комплексов Er неидентифицированного состава. Таким образом, состав образующихся комплексов зависит от соотношения исходных реагентов.

Был проведен ряд экспериментов по определению состава фаз, образующихся в результате реакций $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-ОН-btd в различных соотношениях. Это соотношение варьировали в пределах от 1 : 1 до 1 : 10. Оказалось, что при эквимолярном соотношении пятиядерного комплекса и лиганда образуются только растворимые в CH_2Cl_2 формы. При медленной диффузии *n*-гексана в реакционную смесь в первую очередь образуются оранжевые шестиугольные кристаллы. По данным РСА это $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18b**). Затем образуются кристаллы исходного $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$. При высушивании **18b** в вакууме была получена фаза, состав которой по данным элементного анализа соответствует $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$. Реакция $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-ОН-btd в соотношении 1 : 5, как было сказано ранее, приводит к образованию **18**. Идентичность этой фазы и фазы, полученной при высушивании **18b** была подтверждена с помощью РФА. Изменение соотношения реагентов на 1 : 6 приводит к образованию этой же фазы как основного продукта и примеси неидентифицированных комплексных форм, что

было показано с помощью элементного анализа и РФА. При проведении реакции с соотношением реагентов, равным 1 : 10, образуется осадок, которому по данным элементного анализа можно приписать формулу $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$. В то же время по данным РФА продукт не изоструктурен комплексу **19**, полученному по *первому способу* [175].

3.3.2.4 Получение гетеролигандных комплексов с другими редкоземельными элементами

Методика получения **19** по *первому способу* была распространена и на хлориды других редкоземельных элементов. Так, реакция 4-ОН-btd, Hdbm и $\text{MCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 6 : 4 : 4 приводит к образованию соответствующих комплексов $[\text{M}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ($\text{M} = \text{Yb}$ (**21**), Dy (**22**), Y (**23**), Sm (**24**)) с хорошими выходами. Состав полученных соединений подтвержден с помощью элементного анализа. РФА порошков данных соединений показал их изоструктурность с соответствующим комплексом Er. При перекристаллизации $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**21**) из ТГФ образуется кристаллическая фаза $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$ (**21a**), строение которой было определено с помощью РСА [176]. Для аналогичных комплексов Dy, Sm, Y не удалось получить кристаллов, подходящих для РСА.

Отдельно следует отметить комплекс $[\text{Eu}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**25**). При его 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 целевым продуктом образуется некоторое количество неорганических примесей, по-видимому, соединения европия. Тем не менее, по данным РФА основным продуктом является именно четырехъядерный комплекс. 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 $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ (**26**) с небольшим выходом. Строение этого комплекса было определено с помощью РСА. Реакция $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с Hdbm и ОН-btd в стехиометрическом соотношении 3 : 4 : 5 приводит к образованию **26** с высоким выходом (90%), что было подтверждено с помощью РФА. В этом случае найденное содержание С, N, и S не совпадает с рассчитанным

для формулы $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ на $\sim 1\%$, что свидетельствует о наличии примесей в продукте.

Второй способ был использован для получения комплекса $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**20**): реакция $[\text{Yb}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 5 эквивалентами 4-OH-btd приводит к образованию целевого продукта. Состав этого комплекса был подтвержден элементным анализом. РФА данного соединения показал его изоструктурность с соответствующим комплексом Er. Перекристаллизация комплекса из толуола приводит к $[\text{Yb}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ (**20a**), также изоструктурному эрбиевому аналогу. В случае аналогичной реакции $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с 4-OH-btd (1 : 5) образуются другие продукты, не соответствующие целевому продукту ни по данным элементного анализа, ни по данным РФА. На основании этих данных продукту не удалось приписать какой-либо состав.

Таким образом, в определенных условиях в реакциях со всеми исследуемыми хлоридами редкоземельных элементов (Y, Er, Yb, Sm, Dy) за исключением Eu образуются комплексы состава $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$. В случае Eu целевой продукт получается в смеси с неорганическими примесями. Были получены и комплексы состава $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$); в случае Eu аналогичная реакция приводит к другим продуктам. Отличие Eu состоит также в том, что при кристаллизации продукта из толуола образуется не четырехъядерный, а трехъядерный комплекс **26** [175].

3.3.2.5 *Строение гетеролигандных комплексов лантаноидов*

Комплексы **19a** (Рис. 40) и **18a** (Рис. 41) и аналогичные комплексы Yb изоструктурны. Структуры этих соединений будут описаны на примере комплексов Er. Состав комплексов **19a** и **18a** различен, но строение фрагментов $\{\text{Er}_4(\text{OH})_2\}$ идентично. Молекула комплексов centrosymmetrichna и содержит четыре атома эрбия, лежащих в одной плоскости. Комплекс **18b** имеет более низкую симметрию по сравнению с **18a**, но отличия в строении молекул минимальны. Атомы Er координируют 10 органических лигандов и 2 μ_3 -гидроксильных лиганда, комплексы в целом оказываются электронейтральными. Подобный фрагмент $\{\text{Er}_4(\text{OH})_2\}$ наблюдается в известных комплексах $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$, ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) [128, 157]. В $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_2]$

органический лиганд имеет три типа координации: 1) хелатный (η_2 -тип), 2) хелатно-мостиковый ($((\mu\text{-O})\text{-}\eta_2\text{-тип})$), 3) бисхелатно-мостиковый ($((\mu\text{-O})_2\text{-}\eta_2\text{-тип})$) (Рис. 38). Синтезированные в данной работе комплексы содержат в молекуле четыре η_2 -лиганда (dbm^-) и шесть $(\mu\text{-O})\text{-}\eta_2$ -лигандов (два dbm^- и четыре $(4\text{-O-btd})^-$ в **18a** и **18b** и шесть $(4\text{-O-btd})^-$ в **19a**). Таким образом, в данных комплексах нет лигандов с $(\mu\text{-O})_2\text{-}\eta_2$ -типом координации.

В трехъядерном комплексе **26** содержится 4 dbm^- и 5 $(4\text{-O-btd})^-$ лигандов (Рис. 42). Все dbm^- являются η_2 -лигандами, а все тиадiazольные – $(\mu\text{-O})\text{-}\eta_2$ -лигандами за исключением одного. Последний координируется только мостиковым способом одним атомом кислорода. Следует отметить, что данный лиганд равновероятно разупорядочен по двум позициям.

Средние расстояния Er–O и Er–N во всех полученных четырехъядерных комплексах для $(\mu\text{-O})\text{-}\eta_2$ -лигандов составляют 2,36 Å и 2,52 Å соответственно, а средние длины связей Er–O для η_2 -лигандов равны 2,28 Å. В трехъядерном комплексе данные длины связей больше: расстояния Er–O и Er–N в среднем равны 2,45 Å и 2,60 Å для $(\mu\text{-O})\text{-}\eta_2$ -лигандов, а расстояния Er–O для η_2 -лигандов равны 2,31 Å.

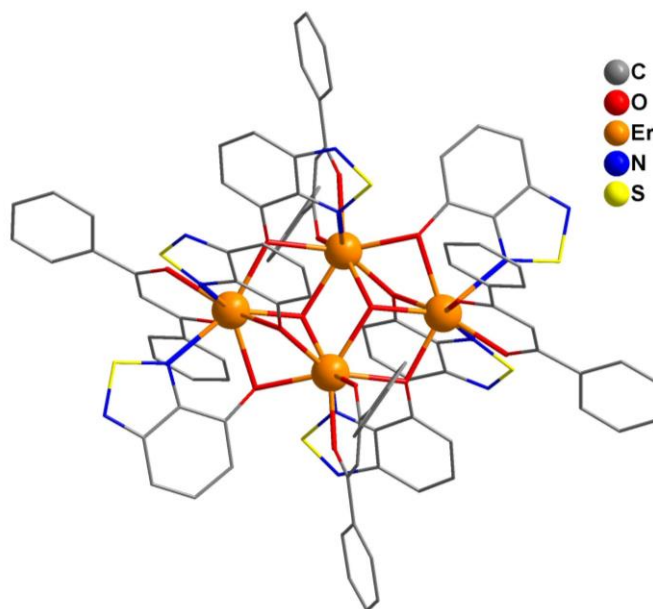


Рис. 40. Строение комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2] \cdot 6\text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (**19a**), Yb (**21a**)) на примере **19a**. Атомы Н и сольватные молекулы растворителя не показаны

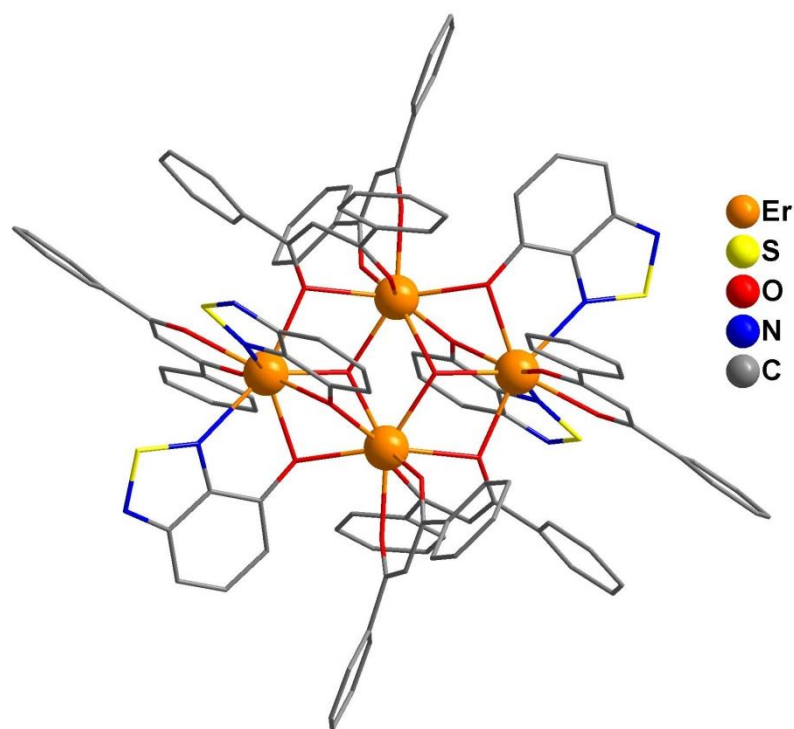


Рис. 41. Строение комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 7\text{C}_7\text{H}_8$ ($\text{Ln} = \text{Er}$ (**18a**), Yb (**20a**)) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2] \cdot 3,5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**18b**) на примере **18a**. Атомы H и сольватные молекулы растворителей не показаны.

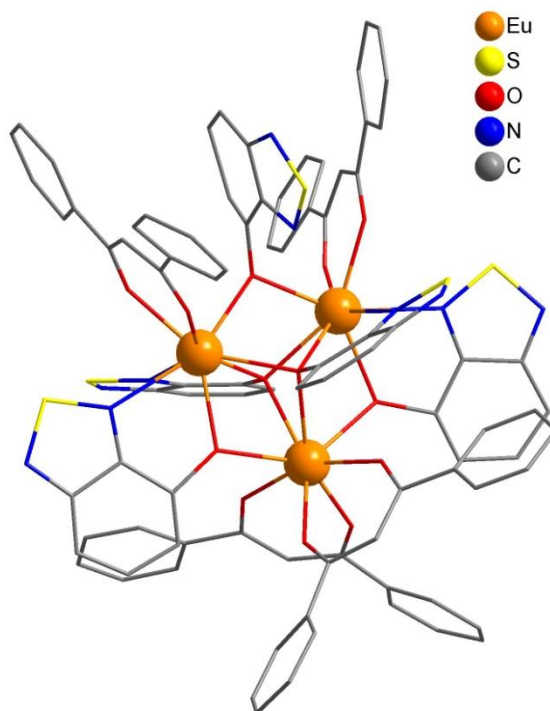


Рис. 42. Строение комплекса $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ (**26**). Атомы H не показаны.

Следует отметить, что из всех полученных в данной работе гетеролигандных комплексов лантаноидов только в **19a** имеются короткие парные контакты $\text{S} \cdots \text{N}$ (2,893(4) Å) между соседними молекулами. По Кембриджской базе структурных данных в этом соединении одни из самых коротких межмолекулярных контактов

S...N среди известных комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола. Также в **19a** наблюдаются внутримолекулярные π - π взаимодействия между лигандами (4-O-btd)⁻. Расстояния между центрами пяти- и шестичленных колец находятся в пределах 3,47–3,61 Å, а углы между линиями, соединяющими их центры и нормалью колец, составляют 11,9° и 24,3°.

3.3.2.6 Свойства комплексов $[Ln_4(dbm)_4(4-O-btd)_6(OH)_2]$ и $[Ln_4(dbm)_6(4-O-btd)_4(OH)_2]$

Для полученных четырехядерных комплексов эрбия были измерены магнитные характеристики: зависимость эффективного магнитного момента $\mu_{\text{эфф}}$ и молярной магнитной восприимчивости χ от температуры в интервале 5–300 К. Комплексы имеют идентичные температурные зависимости эффективного магнитного момента. Значения $\mu_{\text{эфф}}$ для **18** и **19** равны 19,14 и 19,19 МБ соответственно, что хорошо согласуется с системами с четырьмя ионами Er^{III} (основное состояние $^4J_{15/2}$ с $g = 6/5$). Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости подчиняются закону Кюри-Вейса с параметрами $C = 47.0(\pm 0.1) \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = -7.6(\pm 0.3) \text{ К}$ для **18** и $C = 46.7(\pm 0.2) \text{ см}^3 \cdot \text{К/моль}$ и $\theta = -6.5 \text{ К}$ для **19**.

На примере соединений эрбия была исследована термическая устойчивость комплексов. Нагрев образцов в атмосфере кислорода до ~330°C приводит к незначительной потере массы (около 4%). Дальнейшее повышение температуры сопровождается экзотермическими процессами, которые свидетельствуют о сгорании органических лигандов. После нагрева образцов до ~750°C масса практически не изменяется, и при 860°C масса остатка составляет 30,42% для **18** и 33,35% для **19**. По данным величинам было установлено, что в остатках после сжигания содержится смесь оксида и сульфата эрбия в соотношении 6,7 : 1 в случае **18** и 1,8 : 1 в случае **19**, что подтверждается ИК- и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией.

Люминесцентные свойства комплексов описаны в разделе 3.6.2.

3.4 Синтез, строение и свойства комплексов с $(\text{acnacbtd})^-$

Данный раздел посвящен комплексам с «гибридным» лигандом на основе β -дикетона и бензотиадиазола, который обладает функциональными свойствами их обоих. Так, в качестве лиганда представляется многообещающим использование Hacnacbtd . Как и в случае β -дикетонов при депротонировании Hacnacbtd происходит делокализация электронной плотности и образование сопряженной π -системы (Схема 28), что приводит к дополнительной стабилизации аниона. Хелатная координация такого анионного лиганда может обеспечивать устойчивость образующихся с ним комплексов к действию других координирующих агентов, таких, как растворители и вода. Кроме того, благодаря наличию бензотиадиазольного фрагмента, данный лиганд обладает интересными фотофизическими свойствами, в частности, люминесцентными.

Комплексы цинка и кобальта с $(\text{acnacbtd})^-$ были получены, в первую очередь, для проверки реализуемости двух подходов: 1) взаимодействие MCl_2 с $\text{K}(\text{acnacbtd})$, предварительно полученным депротонированием Hacnacbtd силилированным амидом калия $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$; 2) непосредственное взаимодействие амида металла-комплексобразователя с Hacnacbtd . 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.

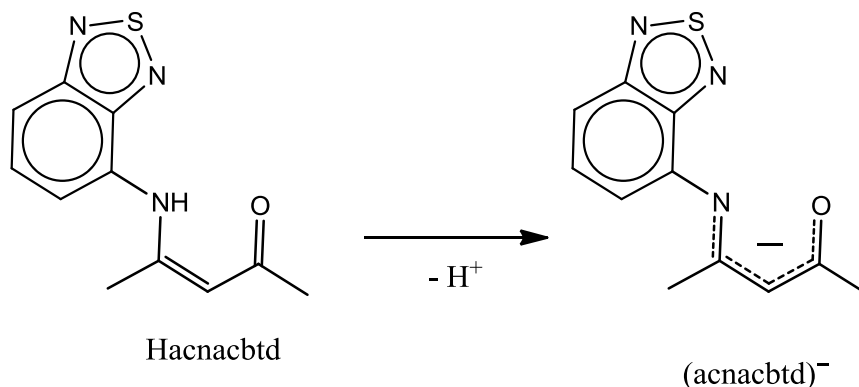


Схема 28. Депротонирование Hacnacbtd

Комплекс $[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$ (27) образуется в результате реакции Hacnacbtd , $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ в качестве основания и ZnCl_2 в соотношении 2 : 2 : 1. Взаимодействие Hacnacbtd с основанием в ТГФ приводит к образованию соответствующей частично растворимой соли, а при добавлении хлорида цинка образуется раствор

комплекса. Выделенный комплекс представляет собой желтую кристаллическую фазу. Комплекс аналогичного состава образуется и в реакции Hacnacbttd с $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$, выступающего одновременно в качестве источника металла и в качестве основания. Продукт был выделен в виде темно-красных кристаллов. Полученные комплексы **27** и **28**, как показано с помощью РСА, изоструктурны. Существование комплекса цинка в растворе также было подтверждено с помощью ^1H ЯМР спектроскопии.

Координация кетоимина происходит и в аналогичных реакциях с соединениями лантаноидов. Взаимодействие как с силилированным амидом (в случае Sm), так и непосредственно с хлоридом лантаноида в присутствии $\text{K}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)$ (в случае Eu) приводит к образованию красного кристаллического $[\text{Ln}(\text{acnacbttd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$ (**29**), Eu (**30**)).

Таким образом, на примере соединений двухвалентных и трехвалентных металлов было показано, что в реакциях с Hacnacbttd происходит замещение как Cl^- , так и $(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)^-$, приводящее к образованию соответствующих комплексов.

В изоструктурных **27** и **28** два аниона $(\text{acnacbttd})^-$ координируются к атому металлов, как и ожидалось, хелатным способом, создавая искаженное тетраэдрическое окружение у атомов Zn и Co (Рис. 43а). Тиadiaзольные фрагменты в координации не участвуют. Половина молекулы является кристаллографически зависимой: через центральный атом параллельно оси *b* проходит ось C_2 . Следует отметить, что все плоскости бензотиadiaзольных фрагментов параллельны (угол между плоскостями этих фрагментов менее $1,0^\circ$) и упаковываются в стопки (Рис. 43b). Межплоскостное расстояние данных фрагментов в молекуле составляет 3,67 Å, а таковое между молекулами равно 3,45 Å, что указывает на наличие π -стекинга. Двойные связи в металлизированных циклах ожидаемо удлиняются на $\sim 0,05$ Å, а одинарные – укорачиваются на $\sim 0,03$ Å по сравнению со свободным Hacnacbttd , что свидетельствует о делокализации электронной плотности в этих циклах.

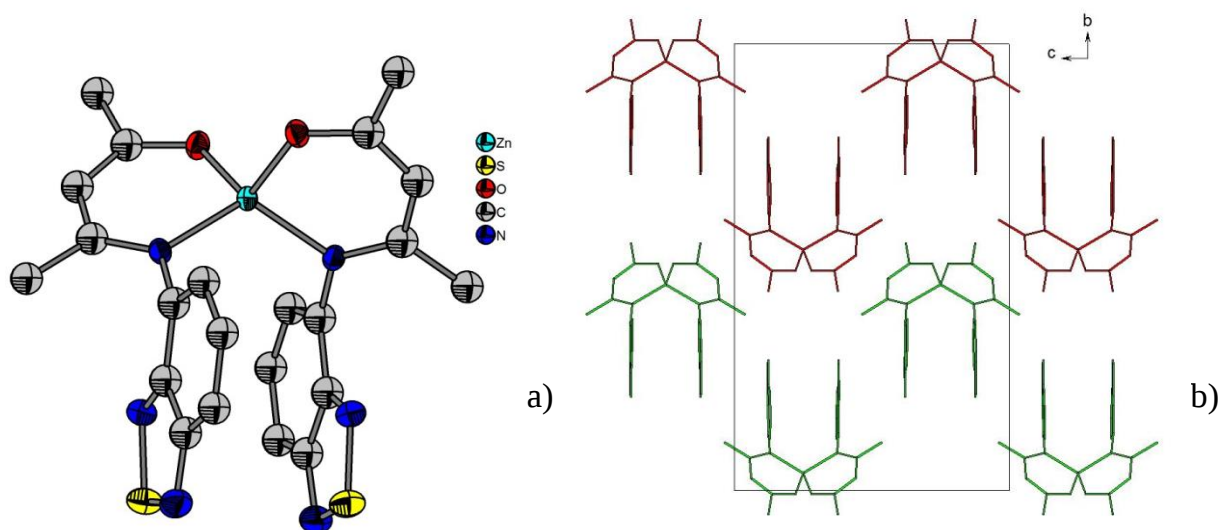


Рис. 43. Строение соединений $[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$ (**27**) и $[\text{Co}(\text{acnacbtd})_2]$ (**28**) на примере **27** (a). Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Фрагмент упаковки комплексов (b). Атомы H не показаны

Соединения **29** и **30** являются изоструктурными; их структура описана далее на примере комплекса Sm. По сравнению с предыдущими комплексами с $(\text{acnacbtd})^-$ в **29** лиганды связаны с металлом по-другому: кроме атомов N и O кетоиминного фрагмента в координации участвует и атом N гетерокольца (Рис. 44a). Таким образом, в данном соединении $(\text{acnacbtd})^-$ является тридентатным лигандом. Координационное число центрального атома оказывается равным девяти, и ближайшее окружение Sm можно описать трехшапочной тригональной призмой с дополнительными вершинами над боковыми гранями (Рис. 44b) или квадратной одношапочной антипризмой с дополнительной вершиной над основанием (Рис. 44c). Длины связей Sm–N и Sm–O (в среднем 2,68 Å и 2,32 Å соответственно) хорошо согласуются с соответствующими значениями в известных структурно охарактеризованных комплексах. Усреднение длин связей кетоиминного фрагмента, как и в вышеописанных комплексах с $(\text{acnacbtd})^-$, также свидетельствует о делокализации электронной плотности, но, в отличие от предыдущих случаев, атом Sm существенно отклоняется от плоскости данного фрагмента (в среднем на 0,8 Å). Возможно такое искажение связано с изменением дентатности лиганда. Особенностью структуры является то, что атом Sm и один из трех лигандов разупорядочены по двум позициям с заселенностью 0,83 и 0,17 (на Рис. 44a не показано). Такое разупорядочение наблюдается как для самариевого

комплекса (подтверждено для двух различных монокристаллов), так и для европиевого.

Аналогично **12a**, **12b** и **19a** в комплексе **29** имеются внутримолекулярные π - π взаимодействия между бензотиадиазольными фрагментами. Расстояние между центрами шестичленных колец 3,55 Å, а углы между линией, соединяющей их центры и нормалью колец, составляют 15,1° и 17,0°.

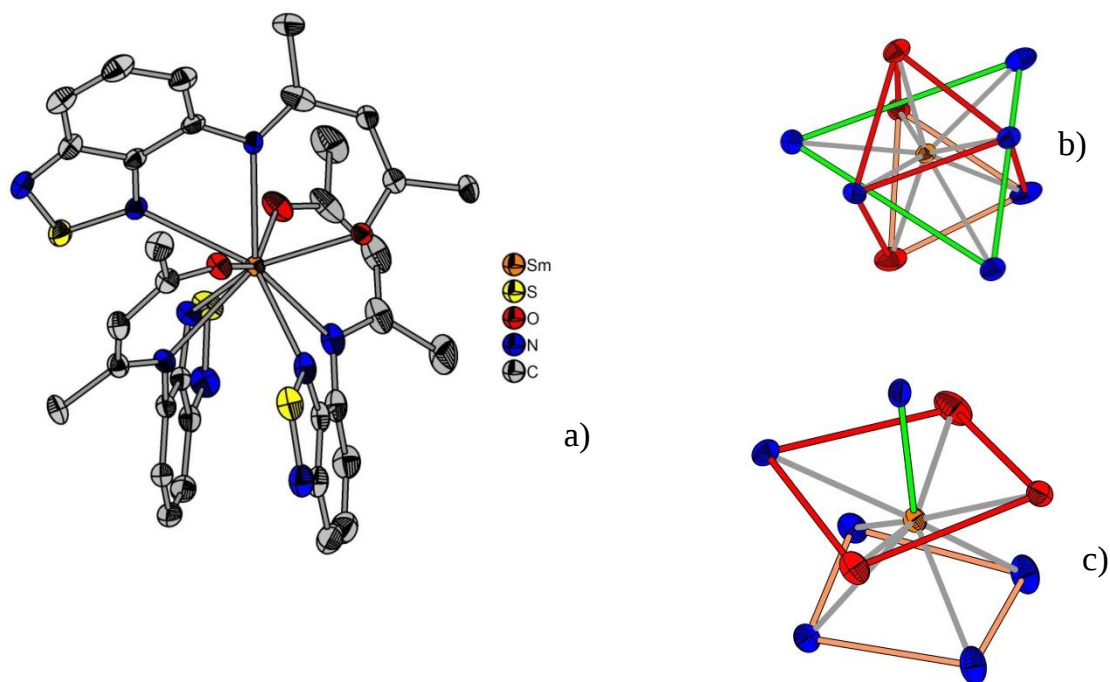


Рис. 44. Строение соединений $[\text{Sm}(\text{acnacbtd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ (**29**) и $[\text{Eu}(\text{acnacbtd})_3] \cdot \text{ТГФ}$ (**30**) на примере **29**. Эллипсоиды приведены с вероятностью 50%. Атомы Н и молекулы растворителя не показаны (а). Ближайшее координационное окружение Sm и Eu (b, c).

Таким образом, в **29** и **30** тиадиазольные фрагменты находятся достаточно близко к центральным атомам, что немаловажно для осуществления эффективного переноса энергии на ионы лантаноидов [177]. С другой стороны, данные комплексы оказались неустойчивыми к действию влаги воздуха и даже в твердом состоянии гидролизуются в течение нескольких дней. Это вносит дополнительные трудности при работе с ними и ограничивает способы их дальнейшего применения.

3.5 Общие закономерности в структурах комплексов с R-btd

На основании структурных данных по полученным соединениям можно сделать несколько выводов. Бензотиадиазольный фрагмент во всех лигандах является плоским, максимальное отклонение атомов от среднеквадратичной плоскости не превышает 0,15 Å. 4-NH₂-btd способен координироваться как атомом

N^1 , так и N^4 (нумерацию атомов см. на Рис. 29). Кроме того, при депротонировании данный лиганд координируется хелатным или хелатно-мостиковым способом (Рис. 45a). 4-ОН-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 гетероатомами (Рис. 45b). В случае комплексов с β -кетоиминном на основе бензотиадиазола лиганд $(acnacbtd)^-$ находится в депротонированном состоянии. Координация $(acnacbtd)^-$ происходит хелатным способом с помощью атомов N и O кетоиминного фрагмента, а в комплексах лантаноидов лиганд дополнительно координирован атомом N гетероцикла.

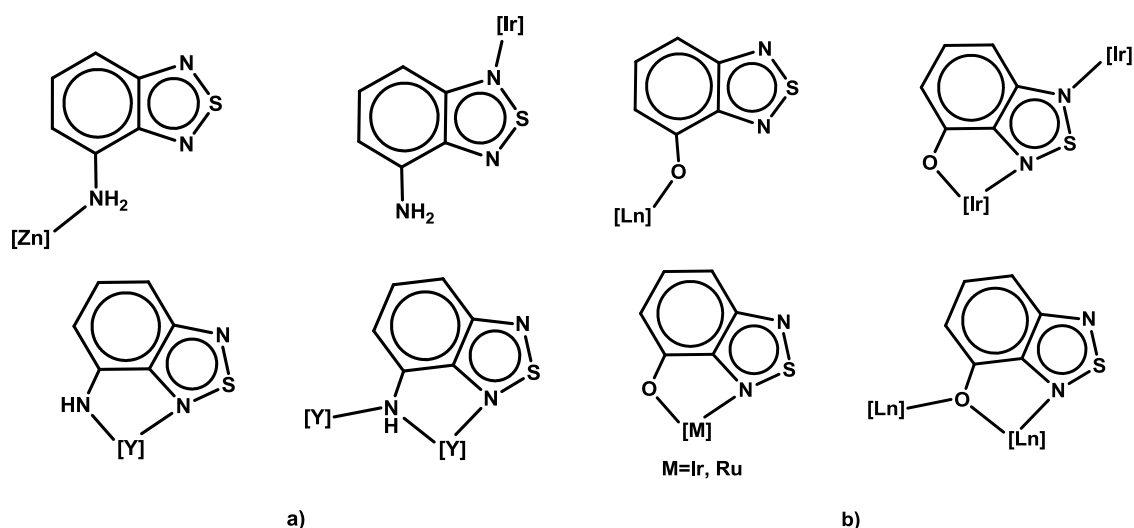


Рис. 45. Способы координации 4-NH₂-btd и (4-NH-btd)⁻ (a). Способы координации (4-O-btd)⁻ (b)

Анализ полученных в работе структур показал, что в некоторых случаях наблюдаются короткие межмолекулярные контакты $S \cdots N$, соответствующие расстояния составляют в среднем 3,2 Å. Плоскости бензотиадиазольных фрагментов, которые связаны этими контактами, параллельны. В большинстве случаев расстояние между этими плоскостями не больше 0,5 Å. Единственным исключением является структура комплекса $[Ir(4-O-btd)Cp^*Cl] \cdot C_7H_8$, в которой соответствующее расстояние между плоскостями равно 3,15 Å (Рис. 34). В целом полученные данные по межмолекулярным контактам $S \cdots N$ согласуются с таковыми, полученными при анализе литературы (см. раздел 1.2.4.3).

В ряде случаев межмолекулярных контактов $S \cdots N$ в комплексах с R-btd не наблюдается. Возникает вопрос о причинах наличия или отсутствия этих контактов. В тех случаях, когда один из атомов S или N стерически затруднен (как в $[Pd(4-Br,7-OMeC_6H_4-btd)PyCl]$ [118] или в $[Co(btd)Br_2]$ [86]), причина отсутствия этих контактов очевидна. В других случаях причина отсутствия контактов неясна. Так, в комплексах меди и золота идентичного состава $(n-Bu_4N)[M(btdas)_2]$ ($M = Cu, Au$) и с близким строением комплексных анионов в первом случае контакты $S \cdots N$ отсутствуют, а во втором – присутствуют [111]. В **19a** геометрическое расположение тиадиазольных фрагментов, атомы которых образуют короткие межмолекулярные контакты $S \cdots N$, близко к таковым в **18a** и **18b**. Тем не менее, в последних двух комплексах этих контактов не наблюдается. Таким образом, можно сделать вывод, что межмолекулярные контакты $S \cdots N$ не играют главной структурообразующей роли. Упаковка этих комплексов обусловлена в первую очередь влиянием ван-дер-ваальсовых и π - π взаимодействий. Из всех 69 структурно охарактеризованных комплексов с R-btd, которые описаны в Кембриджской базе структурных данных и в данной работе, примерно 30% имеют короткие контакты $S \cdots N$ между тиадиазольными фрагментами. Межмолекулярные π - π взаимодействия между бензотиадиазольными фрагментами в комплексах с R-btd встречаются чаще: примерно в 50% структур.

3.6 Фотопизические свойства комплексов

3.6.1 Электронные спектры поглощения комплексов

Длинноволновая полоса в ЭСП 4-NH₂-btd (407 нм) обусловлена p - π сопряжением неподеленной электронной пары аминогруппы с π -системой бицикла и относится к π - π^* переходу [35]. В твердом комплексе **6** происходит исчезновение этой полосы в результате подавления p - π сопряжения. Следует отметить, что в твердом $[Cd(4-NH_2-btd)_2Cl_2]$ происходит батохромный сдвиг данной полосы, что позволяет рассматривать ее поведение в качестве критерия различных типов координации 4-NH₂-btd [35, 108].

ЭСП для полученных в данной работе комплексов Ir в растворе в CH₂Cl₂ за исключением таковых с $(4-O-btd)^-$ идентичны ЭСП соответствующих R-btd. Поскольку в ¹H ЯМР-спектрах растворов всех этих соединений наблюдается

смещение сигналов лигандов при координации, существование комплексов в растворе не подвергается сомнению. Таким образом, электронная спектроскопия поглощения далеко не всегда является методом, позволяющим определять факт образования комплексов с данными гетероциклами в растворе. В ЭСП комплексов Ir с $(4\text{-O-btd})^-$ помимо сигналов архетипного 4-ОН-btd появляются дополнительные сигналы на 535 нм. Поскольку в комплексах эрбия, в которых данный лиганд имеет аналогичный способ координации, таких сигналов не проявляется (см. далее), их можно отнести к полосам переноса заряда. Низкоинтенсивных полос на 430–450 нм, соответствующих внутрилигандным $\pi\text{-}\pi^*$ -переходам хелатного $(4\text{-O-btd})^-$ [34], не наблюдается, что возможно связано с перекрыванием их более интенсивными полосами переноса заряда. Примечательно, что положение полос поглощения в комплексах Ir с разными типами координации $(4\text{-O-btd})^-$ не отличается.

Для комплекса **11** в растворе в CH_2Cl_2 также был записан ЭСП (Рис. 46). Характерных высокоинтенсивных полос на 298, 304 и 311 нм, относящихся к $(4\text{-O-btd})^-$, не наблюдается из-за их перекрывания с еще более интенсивной полосой на 290 нм, соответствующей внутрилигандным переходам $\pi\text{-}\pi^*$ бипиридилных лигандов [142]. В длинноволновой области имеется широкая полоса с максимумом 480 нм, которая относится к полосе переноса заряда. Так же, как и в случае комплексов Ir с $(4\text{-O-btd})^-$ обнаружить полосу длинноволнового внутрилигандного $\pi\text{-}\pi^*$ -перехода не удастся. То есть для определения структуры данных комплексов с $(4\text{-O-btd})^-$, имеющих интенсивные полосы переноса заряда, метод ЭСП тоже неинформативен.

В гетеролигандных комплексах Er и Eu в растворе в CH_2Cl_2 все полосы поглощения идентичны полосам 4-ОН-btd за исключением низкоинтенсивной полосы поглощения на 450 нм, соответствующей $\pi\text{-}\pi^*$ -переходу. Интенсивность данной полосы коррелирует с содержанием $(4\text{-O-btd})^-$ в комплексах: в случае **19** коэффициент экстинкции сигнала выше, чем в **18** (Рис. 47а). Тем не менее, вследствие низкой интенсивности этих полос, а также вследствие сильного перекрывания полос других внутрилигандных переходов $(4\text{-O-btd})^-$ и $(\text{dbm})^-$ не представляется возможным даже полуколичественное определение состава комплексов (то есть соотношения $(4\text{-O-btd})^- / (\text{dbm})^-$) в растворе методом ЭСП.

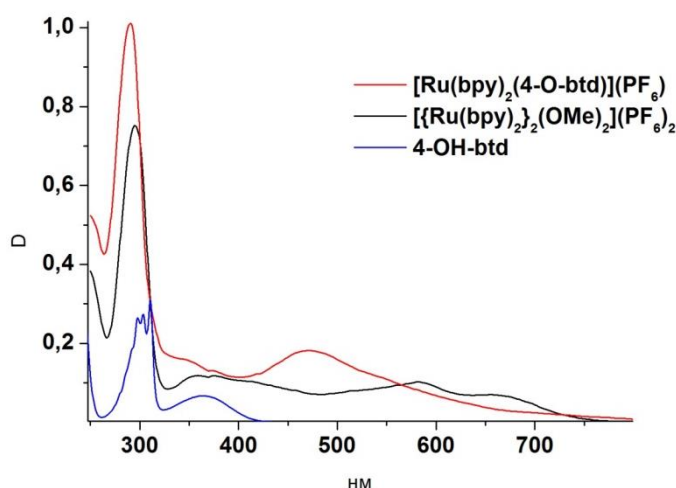


Рис. 46. Электронные спектры поглощения 4-OH-btd ($C = 1.8 \cdot 10^{-1}$ ммоль/л), $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(4\text{-O-btd})](\text{PF}_6)$ (**11**) ($C = 1.0 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л) и $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\text{OMe})_2](\text{PF}_6)_2$ ($C = 1.0 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л) в CH_2Cl_2

Спектры поглощения, полученные при пересчете из спектров диффузного отражения для комплексов **19** и **18** хорошо согласуются с ЭСП комплексов в растворе (Рис. 47b).

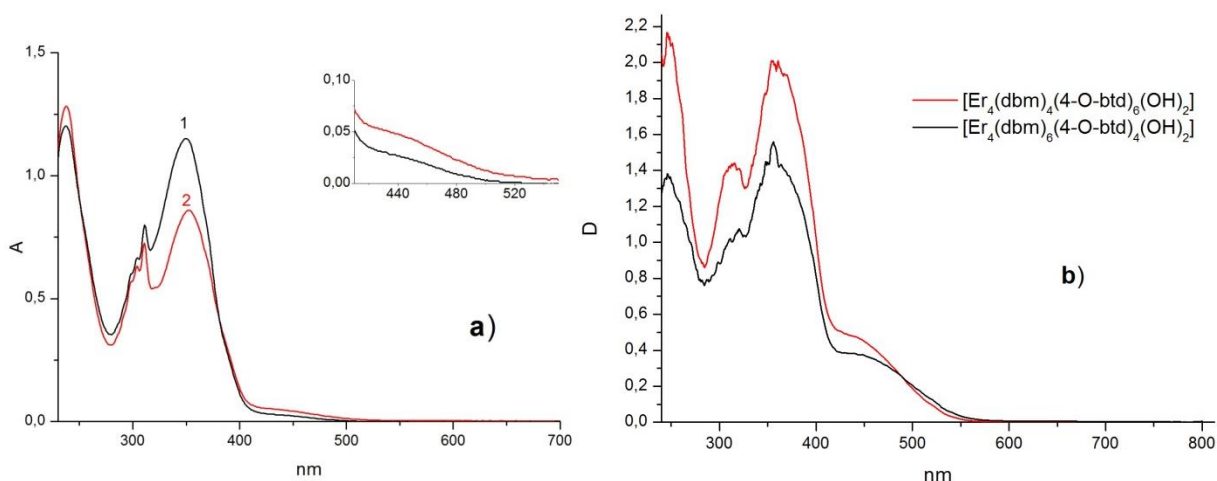


Рис. 47. Спектры поглощения комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**18**) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**19**) в CH_2Cl_2 , $C = 1 \cdot 10^{-2}$ ммоль/л (а). Спектры поглощения твердых образцов **18** и **19** в смеси с BaSO_4 (b) (молярная доля комплексов $4.2 \cdot 10^{-3}$)

В ЭСП Насnacbtbd положение полос поглощения идентично таковым в 4-NH₂-btd за исключением полосы в области 330 нм, которая проявляется в виде плеча (Рис. 48). Коэффициенты экстинкции Насnacbtbd и 4-NH₂-btd (за исключением полосы на 240 нм) также близки. В случае комплекса **27** положение полос поглощения идентично таковому в свободном нейтральном лиганде, что ожидаемо для комплекса цинка, а коэффициенты экстинкции этих полос увеличиваются примерно в три раза по сравнению с Насnacbtbd.

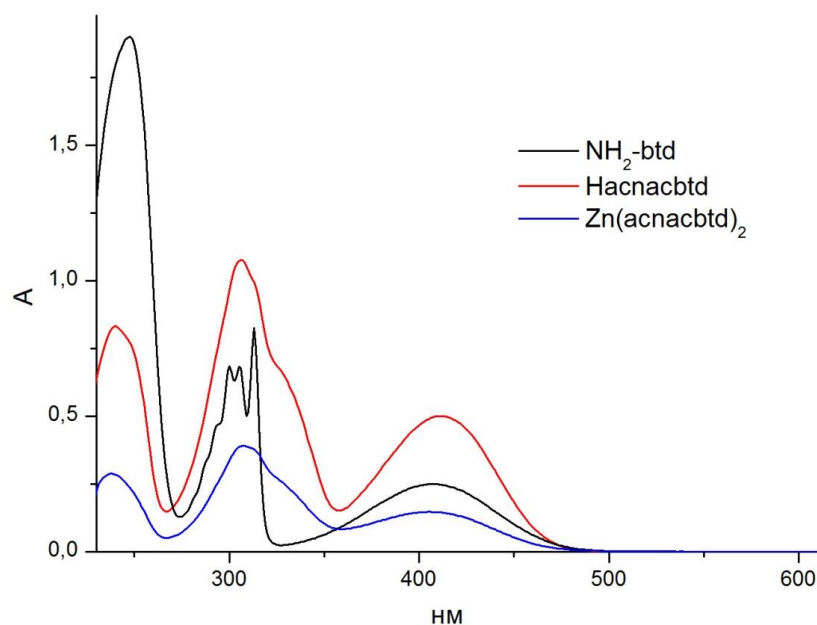


Рис. 48. Спектры поглощения $\text{NH}_2\text{-btd}$ ($C = 0,1$ ммоль/л), Hacnacbtd ($C = 0,1$ ммоль/л) и $\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2$ (**27**) ($C = 0,01$ ммоль/л) в CH_2Cl_2

3.6.2 Спектры фотолюминесценции комплексов

3.6.2.1 Спектры фотолюминесценции комплексов Ir, Zn, Ru

Было установлено, что полученные комплексы Ir в растворе проявляют люминесценцию, но их эмиссия носит интралигандный характер. В таблице 8 представлены длины волн излучения комплексов и лигандов. Относительный квантовый выход комплексов был оценен по формуле $\eta_k = \frac{Q_k}{D_k} \cdot \frac{D_L}{Q_L} \cdot \eta_L$, где η – квантовый выход, Q – величина площади под кривой люминесценции, D – величина поглощения на длине волны возбуждения, а индексы k и L обозначают значения для комплекса и соответствующего лиганда. Согласно этой формуле, отношение квантовых выходов комплексов Ir и соответствующих лигандов примерно равно 1, то есть при комплексообразовании люминесценция лигандов не усиливается. Комплекс **11** в растворе проявляет лишь интралигандную люминесценцию, других полос эмиссии не наблюдается ни в видимой, ни в инфракрасной областях. В спектре люминесценции раствора комплекса **27**, как и ожидалось, также наблюдается интралигандная люминесценция на длине волны 530 нм. Оценка квантового выхода по формуле, приведенной выше, показала, что $\frac{\eta_k}{\eta_L} = 0,5$, то есть усиления люминесценции лиганда при комплексообразовании также не происходит.

В случае комплексов цинка **6** и **27** в твердом состоянии наоборот, наблюдается более интенсивная фотолюминесценция по сравнению с 4-NH₂-btd и Hascabtd соответственно. Необычным является тот факт, что в спектре эмиссии **6** помимо широкой полосы в области ~550 нм, смещенной в длинноволновую область по сравнению со свободным гетероциклом, появляется более коротковолновая доминирующая полоса в области 450 нм (Рис. 49). Как правило, при образовании комплексов Zn с нейтральными органическими лигандами изменения длины волны люминесценции не происходит, или наблюдается bathochromный сдвиг [178-183]. Примеров гипсохромного сдвига максимума эмиссии таких лигандов при координации к Zn немного [184-186]. При охлаждении 4-NH₂-btd и соответствующего комплекса до 80 К наблюдается увеличение интенсивности люминесценции в 4 раза без изменения формы спектров и положения полос эмиссии. Следует также отметить, что по сравнению с 4-NH₂-btd в растворе длина волны эмиссии твердых соединений смещена в коротковолновую область на 50 нм для 4-NH₂-btd и 115 нм для **6**. Данный факт указывает на существенное влияние межмолекулярных взаимодействий на фотолюминесценцию в кристаллических соединениях.

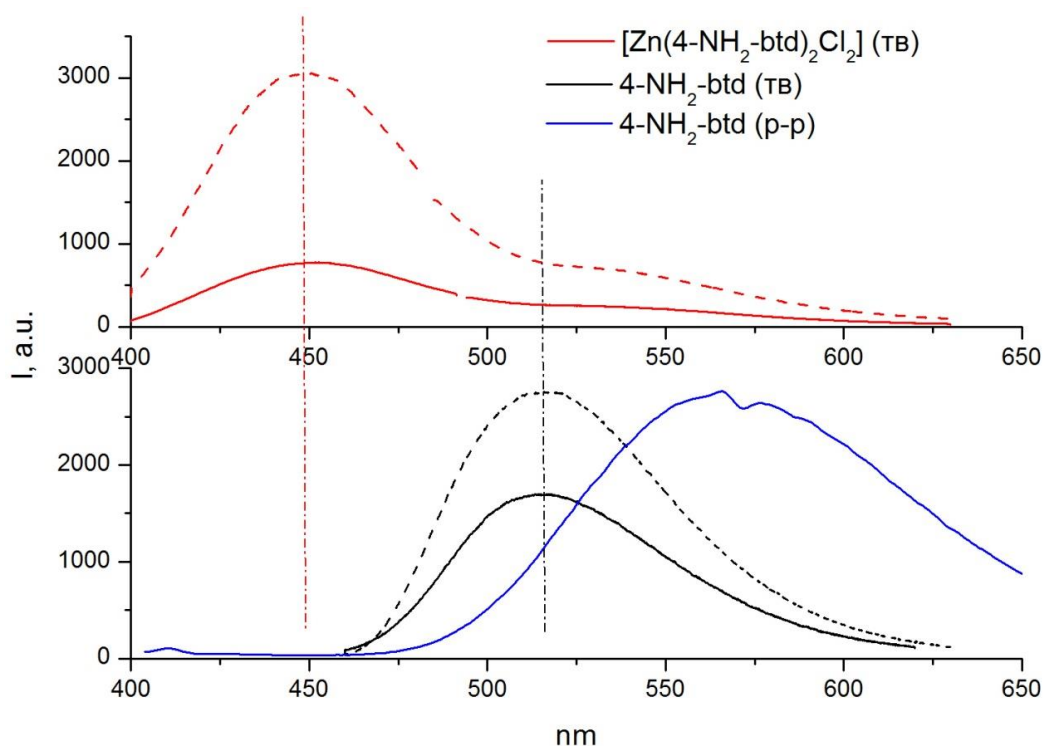


Рис. 49. Нормированные спектры люминесценции [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] (**6**) и 4-NH₂-btd в твердом виде и 4-NH₂-btd в растворе в CH₂Cl₂ (C = 0,1 ммоль/л). Пунктиром обозначены спектры, записанные при 80 К. $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм

В спектре фотолюминесценции твердого **27** также наблюдается смещение длины волны эмиссии в коротковолновую область на 15 нм по сравнению со свободным Hасnacbtd (Рис. 50). Аналогичная зависимость была обнаружена для комплексов Zn с различными основаниями Шиффа в качестве лигандов. Причина такого сдвига может состоять в следующем: в молекуле основания Шиффа, находящейся в возбужденном состоянии, происходит фотоиндуцированный внутримолекулярный перенос протона, что приводит к образованию низкоэнергетической таутомерной формы и, как следствие, батохромному сдвигу максимума излучения фотолюминесценции по сравнению с депротонированной формой [187]. При охлаждении **27** и Hасnacbtd до 80 К наблюдаются нетривиальные изменения формы спектров люминесценции: наряду с основной полосой появляется дополнительное плечо, которое смещено в коротковолновую область.

В отличие от **6**, для **27** при переходе от твердого состояния к раствору длина волны люминесценции не изменяется. Максимум эмиссии Hасnacbtd, напротив, смещается в коротковолновую область при переходе от твердого состояния к раствору.

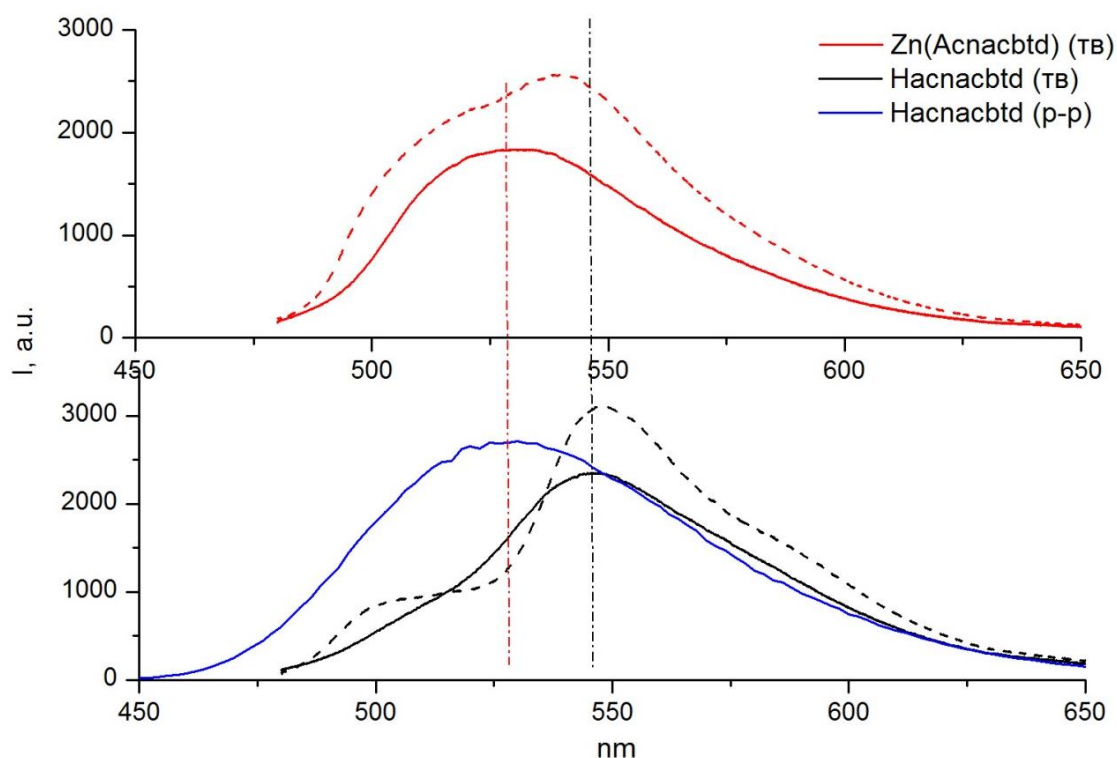


Рис. 50. Нормированные спектры люминесценции $[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$ (**27**) и Hасnacbtd в твердом виде и Hасnacbtd в растворе в CH_2Cl_2 ($C = 0,1$ ммоль/л). Пунктиром обозначены спектры, записанные при 80 К. $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм

3.6.2.2 Спектры фотолюминесценции комплексов Ln

Для комплексов лантаноидов обычно предлагается следующая схема передачи энергии с лиганда на металл: 1) переход лиганда в синглетное возбужденное состояние S_1 , 2) интеркомбинационная конверсия на триплетный уровень лиганда T_1 , 3) перенос энергии на Ln(III) (Рис. 51). Известно, что эффективность хромофора для сенсibilизации люминесценции Ln(III) зависит от энергии T_1 . Для оценки этой энергии используют данные спектра люминесценции комплекса Gd с исследуемым лигандом: благодаря эффекту тяжелого атома при комплексообразовании происходит увеличение эффективности интеркомбинационной конверсии и существенное повышение вероятности фосфоресценции по сравнению с флюоресценцией [147]. Для того чтобы оценить энергию T_1 (4-O-btd)⁻, была проведена реакция $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ и 4-OH-btd в ТГФ. Для полученного *in situ* продукта “ $\text{Gd}(4\text{-O-btd})_3$ ” в растворе был записан спектр люминесценции. Полоса эмиссии на длине волны 470–480 нм соответствует фосфоресценции (4-O-btd)⁻, а величина энергии T_1 составляет около 20000 см^{-1} . Таким образом, потенциально уровень T_1 является подходящим для осуществления эффективного переноса энергии на уровни Eu(III) и Sm(III) [188], а также для Er(III) и Yb(III), излучающих в ближней инфракрасной области.

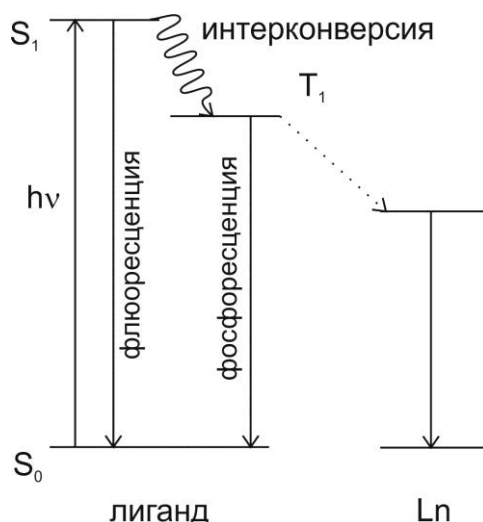


Рис. 51. Основные пути передачи энергии в координационных соединениях лантаноидов

В продукте реакции хлорида европия с 4-OH-btd состава “ $\text{Eu}(4\text{-O-btd})_2(\text{OH})$ ” и комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}, \text{Dy}$) единственный сигнал эмиссии соответствует интралигандной люминесценции. Уменьшение концентрации растворов в 10 раз не приводит к появлению других полос эмиссии.

Можно было бы предположить, что тушение люминесценции обусловлено наличием ОН-групп, колебания которых, как известно, приводят к безызлучательной дезактивации Ln(III) [154]. Однако для комплекса $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, содержащего 5 гидроксильных лигандов, наблюдается интенсивная люминесценция Eu(III) [127]. Кроме того, в спектре люминесценции раствора комплекса **26**, не содержащего ОН-лигандов, в CH_2Cl_2 также наблюдается только полоса, соответствующая интралигандной люминесценции. Был проведен эксперимент, в котором к раствору $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ в CH_2Cl_2 добавляли ОН-btd. При одинаковой концентрации данных веществ 0,1 ммоль/л происходит тушение люминесценции Eu(III) и уменьшение интенсивности эмиссии основного сигнала на 612 нм примерно в 10 раз по сравнению с исходным пятиядерным комплексом (Рис. 52). Таким образом, наличие ОН-btd приводит к значительному тушению люминесценции Eu(III). Одной из возможных причин появления этого эффекта может быть фотоиндуцированный перенос электрона с гетероциклического лиганда на металл и восстановление Eu(III) до Eu(II) [189]; последний, как известно, не проявляет люминесценцию в рассматриваемой области. Следует отметить, что при замене растворителя на ДМФА или ДМСО полоса на длине волны 612 нм появляется (Рис. 53); возможно, это связано с изменением координационного окружения центрального атома в растворе.

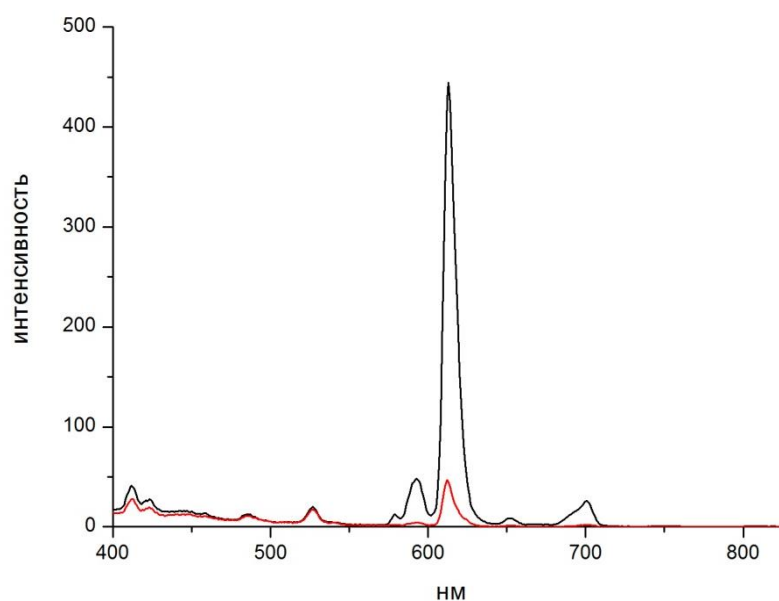


Рис. 52. Спектр люминесценции $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ (черным) и смеси $[\text{Eu}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ и 4-ОН-btd (красным) в CH_2Cl_2 . $\lambda_{\text{возб}} = 300$ нм. Концентрации комплекса и гетероцикла 0,1 ммоль/л

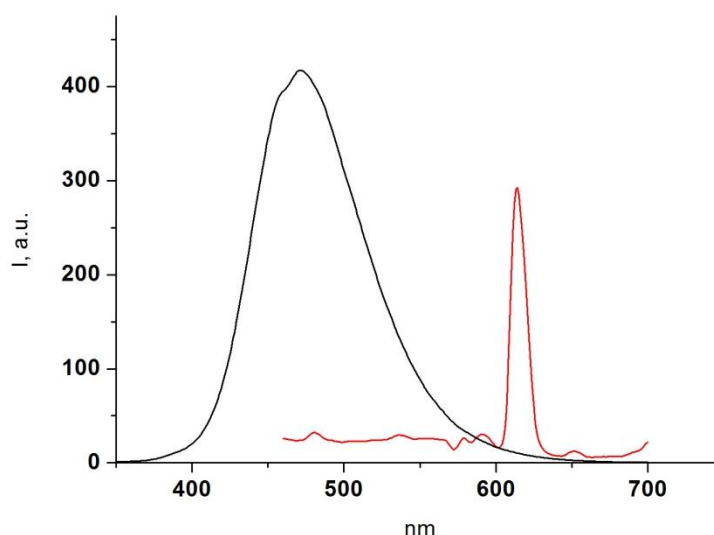


Рис. 53. Спектр люминесценции $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_5]$ (**26**) в CH_2Cl_2 , $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм (черным) и в ДМФА, $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (красным). $C = 0,1$ ммоль/л.

Были записаны спектры фотолюминесценции растворов полученных комплексов эрбия **18**, **19** и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ в растворе в CH_2Cl_2 . 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 на 1520 нм ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), характерной для $\text{Er}(\text{III})$ (Рис. 54). Интенсивность эмиссии в комплексе **19**, содержащем 6 тиadiaзольных лигандов выше, чем таковая в комплексе **18**, содержащем 4 тиadiaзольных лиганда. Таким образом интенсивность эмиссии зависит от содержания (4-O-btd). В спектре эмиссии $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, записанном в тех же условиях, сигнал в области 1520 нм не наблюдается.

Предварительные эксперименты показали, что **18** и **19** проявляют интенсивную люминесценцию и в твердом виде. Длина волны эмиссии обоих комплексов составляет примерно 1550 нм, а интенсивность эмиссии при облучении лазером с длиной волны 325 нм (Рис. 55a) напрямую коррелирует с содержанием тиadiaзольного лиганда. При облучении лазером с более длинноволновым излучением 532 нм интенсивности эмиссии комплексов становятся сравнимыми (Рис. 55b). Данный факт можно объяснить тем, что на 325 нм комплексы имеют различные коэффициенты экстинкции, а на 532 нм – идентичные (Рис. 47b).

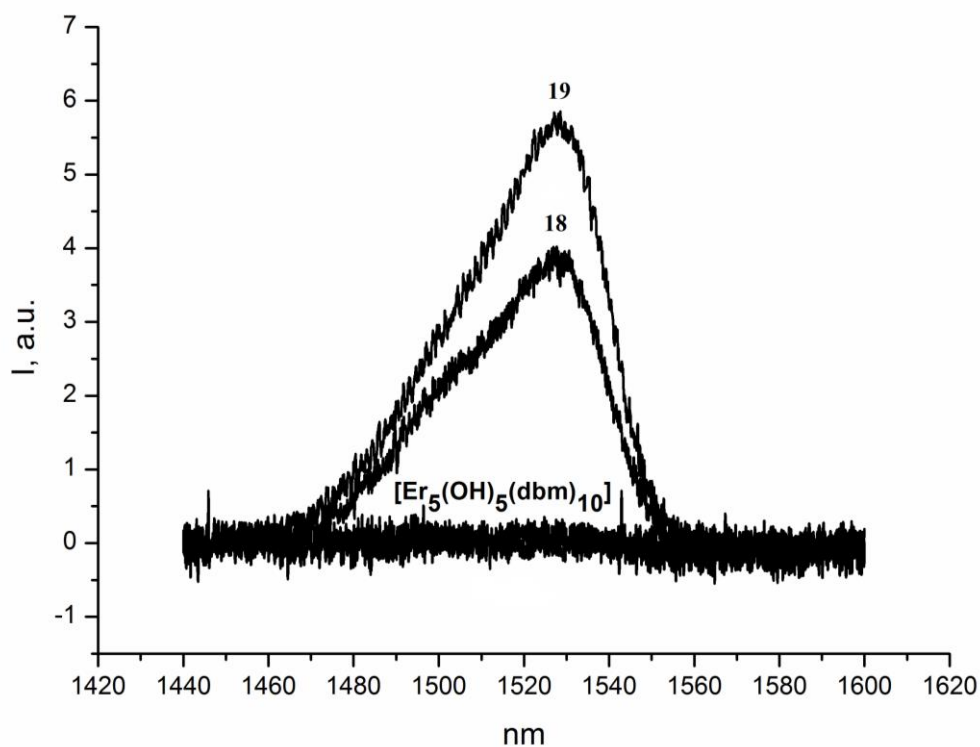


Рис. 54. Спектр люминесценции комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**18**), $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**19**), $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм и $[\text{Er}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$, $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм в CH_2Cl_2 , $C = 0,1$ ммоль/л.

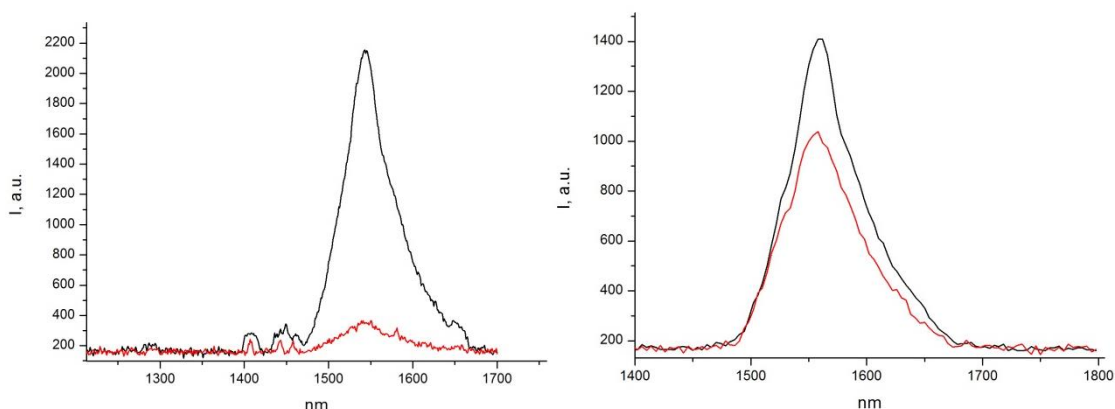


Рис. 55. Спектры люминесценции твердых образцов комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (**18**) (красным) и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (**19**) (черным), $\lambda_{\text{возб}} = 325$ нм (а) и $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм (б)

В случае комплекса самария в растворе и в твердом состоянии не наблюдается полос эмиссии, характерных для самария (Рис. 56). Для твердого комплекса по сравнению с кетоиминном наблюдается батохромный сдвиг полосы люминесценции.

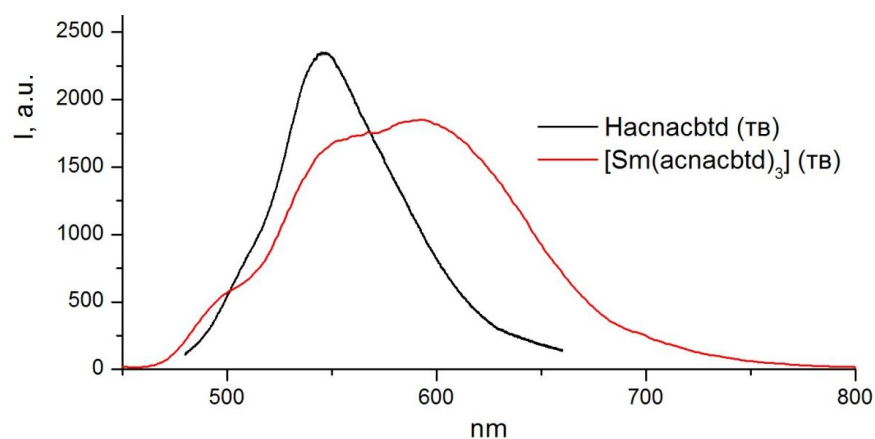


Рис. 56. Спектры люминесценции твердых образцов комплекса $[\text{Sm}(\text{acnacbtd})_3]$ (**29**) и Hascnbtd , $\lambda_{\text{возб}} = 300 \text{ нм}$

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.

4 Основные результаты и выводы

1. В результате изучения реакций ряда соединений d- (Zn, Ir, Ru, Y) и f-элементов (Er, Yb, Nd, Sm, Dy, Eu) с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd) и 4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазолом (4-OH-btd) синтезировано 22 новых гетеролигандных комплексов с этими лигандами, из них структурно охарактеризовано 14 соединений. Установлено, что депротонированные формы лигандов 4-NH₂-btd и 4-OH-btd всегда 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 LnCl₃·6H₂O со смесью лигандов в присутствии основания и реакции [Ln₅(dbm)₁₀(OH)₅] с 4-OH-btd. Найдены условия, в которых образуются комплексы с разным соотношением лигандов: [Ln₄(dbm)₆(4-O-btd)₄(OH)₂] (Ln = Er, Yb) и [Ln₄(dbm)₄(4-O-btd)₆(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 [M(acnacbtd)₂] (M = Co, Zn) и [M(acnacbtd)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 растворе. Установлено, что:
а) люминесценция полученных комплексов d-металлов в видимой области носит интралигандный характер;

б) в комплексах $[\text{Zn}(\text{acnacbtd})_2]$ и $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ 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 $[\text{Eu}_3(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_5]$ и $[\text{Eu}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ лиганд 4-O-btd^- вызывает тушение фотолюминесценции Eu(III) ;

г) интенсивность люминесценции комплексов $[\text{Er}_4(\text{dbm})_6(4\text{-O-btd})_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{Er}_4(\text{dbm})_4(4\text{-O-btd})_6(\text{OH})_2]$ в ИК области, как в твердом состоянии, так и в растворе повышается с увеличением количества $(4\text{-O-btd})^-$ в их составе, что свидетельствует об эффективности в данном случае этого лиганда как антенны для поглощения и передачи энергии на металл.

Список литературы

1. Wolmershäuser G., Johann R. 1,3,5-trithia-2,4,6-triazapentalenyl — a stable sulfur-nitrogen radical. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1989. – V. 28, N 7. – P. 920-921.
2. Strunskaya E.I., Yanilkin V.V., Bredikhina Z.A., Nastapova N.V., Morozov V.I., Maksimiyuk N.I., Sharafutdinova D.R., Bredikhin A.A. Electrochemical reduction and oxidation of 3,4-disubstituted 1,2,5-thiadiazoles. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2003. – V. 73, N 5. – P. 806-815.
3. Nastapova N.V., Yanilkin V.V., Eliseenkova R.M., Morozov V.I., Strunskaya E.I., Bredikhina Z.A., Bredikhin A.A., Buzykin B.I. Electroreduction of phthalazines and 1,2,5-thiadiazoles: Structural factors determining the opening of heterocycle. // *Russ. J. Electrochem.* – 2003. – V. 39, N 11. – P. 1166-1180.
4. Richardson C., Steel P.J., D'Alessandro D.M., Junk P.C., Keene F.R. Mono- and dinuclear complexes of the ligands 3,4-di(2-pyridyl)-1,2,5-oxadiazole and 3,4-di(2-pyridyl)-1,2,5-thiadiazole; new bridges allowing unusually strong metal-metal interactions. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 2002. – N 13. – P. 2775-2785.
5. Patent N 2651604 A1. "Verfahren zur herstellung von 3,4-dicyano-1,2,5-thiadiazol". 02.06.1977. Authors: Ribaldone G., Grecu R. German Pat. 1977.
6. Conte G., Bortoluzzi A.J., Gallardo H. [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline as a building block for organic materials. // *Synthesis.* – 2006. – V. 2006, N 23. – P. 3945-3947.
7. Patent N 2711203 A1. "Verfahren zur herstellung des monolaliumsalses von 1,2,5-thiadiazol-3,4-dicarbonsaure, und 3-cyan-4-carbamoyl-1,2,5-thiadiazol". 29.09.1977. Authors: Ribaldone G., Grecu R. German Pat. 1977.
8. Makarov A.Y., Irtegov I.G., Vasilieva N.V., Bagryanskaya I.Y., Borrmann T., Gatilov Y.V., Lork E., Mews R., Stohrer W.-D., Zibarev A.V. [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: A long-lived radical anion and its stable salts. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, N 20. – P. 7194-7199.
9. Pushkarevsky N.A., Lonchakov A.V., Semenov N.A., Lork E., Buravov L.I., Konstantinova L.S., Silber G.T., Robertson N., Gritsan N.P., Rakitin O.A.,

- Woollins J.D., Yagubskii E.B., Beckmann J., Zibarev A.V. First charge-transfer complexes between tetrathiafulvalene and 1,2,5-chalcogenadiazole derivatives: Design, synthesis, crystal structures, electronic and electrical properties. // *Synth. Met.* – 2012. – V. 162, N 24. – P. 2267-2276.
10. Ikorskii V.N., Irtegorova I.G., Lork E., Makarov A.Y., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A.V. Early alkali metal (Li, Na, K) and tris(dimethylamino)sulfonium (tas) salts of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl radical anion: Rational syntheses, structures and magnetic properties. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2006. – V. 2006, N 15. – P. 3061-3067.
 11. Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A.V., Irtegorova I.G., Mews R., Ovcharenko V.I., Radius U., Zibarev A.V. Cobaltocenium [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl: Synthesis, structure, and magnetic properties. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2008. – V. 2008, N 24. – P. 3833-3838.
 12. Fujita W., Awaga K. Room-temperature magnetic bistability in organic radical crystals. // *Science*. – 1999. – V. 286, N 5438. – P. 261-262.
 13. Morkved E.H., Neset S.M., Kjosén H., Hvistendahl G., Mo F. Template assisted cyclotetramerisations of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dicarbonitrile. // *Acta Chem. Scand.* – 1994. – V. 48. – P. 912-916.
 14. Neto B.A.D., Lapis A.A.M., da Silva Júnior E.N., Dupont J. 2,1,3-benzothiadiazole and derivatives: Synthesis, properties, reactions, and applications in light technology of small molecules. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2013. – V. 2013, N 2. – P. 228-255.
 15. Зибарев А.В., Фугаева О.М., Миллер А.О., Конченко С.Н., Коробейничева И.К., Фурин Г.Г. Циклические ариленазахалькогены: Синтез, колекабельные спектры и π -электронная структура. // *Хим. гетероцикл. соед.* – 1990. – № 8. – С. 1124.
 16. Murashima T., Fujita K.-i., Ono K., Ogawa T., Uno H., Ono N. A new facet of the reaction of nitro heteroaromatic compounds with ethyl isocyanoacetate. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* – 1996. – N 12. – P. 1403-1407.

17. Эфрос Л.С., Левит Р.М. // Журн. общ. химии. – 1953. – Т. 23, № 9. – С. 1552-1553.
18. Эфрос Л.С., Левит Р.М. // Журн. общ. химии. – 1955. – Т. 25. – С. 199-209.
19. Песин В.Г., Халецкий А.М., Лоцманенко И.А. // Журн. общ. химии. – 1963. – Т. 33, № 6. – С. 1746-1752.
20. Беленькая И.А., Цепова Н.С., Костюковский Я.Л., Песин В.Г. Окисление и восстановление некоторых производных бензо-2,1,3-тиадиазола. // Хим. гетероцикл. соед. – 1973. – № 7. – С. 926-929.
21. Tao Y.-M., Li H.-Y., Xu Q.-L., Zhu Y.-C., Kang L.-C., Zheng Y.-X., Zuo J.-L., You X.-Z. Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties. // Synth. Met. – 2011. – V. 161, N 9–10. – P. 718-723.
22. Ritonga M.T., Shibatani H., Sakurai H., Moriuchi T., Hirao T. Crystal structure and complexation behavior of quinonediimine bearing thiadiazole unit. // Heterocycles. – 2006. – V. 68. – P. 829-836.
23. Sakurai H., Ritonga M.T.S., Shibatani H., Hirao T. Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing an electron-acceptor unit. // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70, N 7. – P. 2754-2762.
24. Ritonga M.T.S., Sakurai H., Hirao T. Synthesis and characterization of p-phenylenediamine derivatives bearing a thiadiazole unit. // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43, N 50. – P. 9009-9013.
25. Wang Q., Wong W.-Y. New low-bandgap polymetallaynes of platinum functionalized with a triphenylamine-benzothiadiazole donor-acceptor unit for solar cell applications. // Polymer Chemistry. – 2011. – V. 2, N 2. – P. 432-440.
26. Neto B.A.D., Lopes A.S.A., Ebeling G., Gonçalves R.S., Costa V.E.U., Quina F.H., Dupont J. Photophysical and electrochemical properties of π -extended molecular 2,1,3-benzothiadiazoles. // Tetrahedron. – 2005. – V. 61, N 46. – P. 10975-10982.

27. Kitamura C., Saito K., Ouchi M., Yoneda A., Yamashita Y. Synthesis and crystal structure of 4,7-bis(2-thienylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole. // J. Chem. Res. – 2002. – N 10. – P. 511-513.
28. Luzzati V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. // Acta Crystallogr. – 1951. – V. 4, N 3. – P. 193-200.
29. Suzuki T., Tsuji T., Okubo T., Okada A., Obana Y., Fukushima T., Miyashi T., Yamashita Y. Preparation, structure, and amphoteric redox properties of p-phenylenediamine-type dyes fused with a chalcogenadiazole unit. // J. Org. Chem. – 2001. – V. 66, N 26. – P. 8954-8960.
30. Tomura M., Akhtaruzzaman M., Suzuki K., Yamashita Y. 4,7-diiodo-2,1,3-benzothiadiazole and 7,7'-diiodo-4,4'-bi(2,1,3-benzothiadiazole). // Acta Crystallogr. Sect. C. – 2002. – V. 58, N 7. – P. o373-o375.
31. Akhtaruzzaman M., Tomura M., Zaman M.B., Nishida J.-i., Yamashita Y. Synthesis and characterization of new linear π -conjugated molecules containing bis(ethynylpyridine) units with a benzothiadiazole spacer. // J. Org. Chem. – 2002. – V. 67, N 22. – P. 7813-7818.
32. Khan M.S., Ahrens B., Mahon M.F., Male L., Raithby P.R. 4,7-bis(trimethylsilylethynyl)-2,1,3-benzothiadiazole. // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2002. – V. 58, N 11. – P. o1202-o1203.
33. Akhtaruzzaman M., Kamata N., Nishida J.-i., Ando S., Tada H., Tomura M., Yamashita Y. Synthesis, characterization and FET properties of novel dithiazolylbenzothiadiazole derivatives. // Chem. Commun. – 2005. – N 25. – P. 3183-3185.
34. Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Давыдов В.В., Горелик М.В., Гладышева Т.Х. Синтез и спектрохимическое изучение комплексных соединений 4-оксибенз-2,1,3-тиадиазола с солями некоторых металлов. // Журн. неорган. хим. – 1980. – Т. 25, № 7. – С. 1877-1885.
35. Зайцев Б.Е., Молодкин А.К., Давыдов В.В., Горелик М.В., Гладышева Т.Х. Синтез и строение комплексных соединений 4-аминобенз-2,1,3-тиадиазола с

солями некоторых металлов. // Журн. неорган. хим. – 1980. – Т. 25, № 3. – С. 752-760.

36. Berionni G., Goncalves A.-M., Mathieu C., Devic T., Etcheberry A., Goumont R. Electrochemical and spectrophotometrical investigation of the electron-accepting strength of organic superelectrophiles: X-ray structure of their charge transfer complexes with tetrathiafulvalene. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – V. 13, N 7. – P. 2857-2869.
37. Тодрес З.В., Жданов С.И., Цвениашвили В.Ш. Исследование в области ароматических гетероциклов. // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1968. – Т. 5. – С. 975-982.
38. Цвениашвили В.Ш., Гаприндашвили В.Н., Цкалобадзе Л.А., Сергеев В.А. Полярографическое исследование производных 2,1,3-х-диазолов (x=s, se, o). // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, № 9-10. – С. 2044-2048.
39. Boeré R.T., Roemmele T.L. Electrochemistry of redox-active group 15/16 heterocycles. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – V. 210, N 1. – P. 369-445.
40. Цвениашвили В.Ш., Гаприндашвили Н.С., Хавтаси Н.С. Полярографическое исследование производных 2,1,3-х-диазолов. // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, № 9-10. – С. 2049-2054.
41. Fajer J., Bielski B.H.J. Electronic and electron spin resonance spectra of the perfluoro-2,1,3-benzoselenadiazole anion radical. // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72, N 4. – P. 1281-1288.
42. Strom E.T., Russel G.A. The electron spin resonance spectra of 2,1,3-benzoxadiazole, -benzothiadiazole, and -benzoselenadiazole radical anions. Electron withdrawal by group VI elements. // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V. 87, N 15. – P. 3326-3329.
43. Atherton N.M., Ockwell J.N., Dietz R. Electron spin resonance and polarographic studies of the radical-anions of some nitrogen- and sulphur-containing heterocyclic molecules. // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. – 1967. – N 0. – P. 771-777.

44. Konchenko S.N., Gritsan N.P., Lonchakov A.V., Radius U., Zibarev A.V. Isolation of the 2,1,3-benzothiadiazolidyl radical anion: X-ray structure and properties of a [K(thf)][C₆H₄N₂S] salt. // *Mendeleev Comm.* – 2009. – V. 19, N 1. – P. 7-9.
45. Kwan C.L., Carmack M., Kochi J.K. Electron spin resonance spectra of the thiadiazolothiadiazole radical anion and related sulfur-nitrogen heterocycles // *J. Phys. Chem.* – 1976. – V. 80, N 16. – P. 1786-1792.
46. Semenov N.A., Pushkarevsky N.A., Lonchakov A.V., Bogomyakov A.S., Pritchina E.A., Suturina E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Mews R., Ovcharenko V.I., Zibarev A.V. Heterospin π -heterocyclic radical-anion salt: Synthesis, structure, and magnetic properties of decamethylchromocenium [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazolidyl. // *Inorg. Chem.* – 2010. – V. 49, N 16. – P. 7558-7564.
47. Liu J., Zhou Q.G., Cheng Y.X., Geng Y.H., Wang L.X., Ma D.G., Jing X.B., Wang F.S. White electroluminescence from a single-polymer system with simultaneous two-color emission: Polyfluorene as the blue host and a 2,1,3-benzothiadiazole derivative as the orange dopant. // *Adv. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16, N 7. – P. 957-965.
48. Raimundo J.-M., Blanchard P., Brisset H., Akoudad S., Roncali J. Proquinoid acceptors as building blocks for the design of efficient π -conjugated fluorophores with high electron affinity. // *Chem. Commun.* – 2000. – N 11. – P. 939-940.
49. Bangcuyo C.G., Smith M.D., Bunz U.H.F. Tetraethynylbenzo[2,1,3]thiadiazole. // *Synlett.* – 2004. – V. 2004, N 01. – P. 169-172.
50. Justin Thomas K.R., Lin J.T., Velusamy M., Tao Y.T., Chuen C.H. Color tuning in benzo[1,2,5]thiadiazole-based small molecules by amino conjugation/deconjugation: Bright red-light-emitting diodes. // *Adv. Funct. Mater.* – 2004. – V. 14, N 1. – P. 83-90.
51. Fang Q., Xu B., Jiang B., Fu H., Chen X., Cao A. Bisindoles containing a 2,1,3-benzothiadiazole unit: Novel non-doping red organic light-emitting diodes with excellent color purity. // *Chem. Commun.* – 2005. – N 11. – P. 1468-1470.

52. Aldred M.P., Vlachos P., Dong D., Kitney S.P., Chung Tsoi W., O'Neill M., Kelly S.M. Heterocyclic reactive mesogens: Synthesis, characterisation and mesomorphic behaviour. // *Liq. Cryst.* – 2005. – V. 32, N 8. – P. 951-965.
53. Neto B.A.D., Carvalho P.H.P.R., Santos D.C.B.D., Gatto C.C., Ramos L.M., Vasconcelos N.M.d., Correa J.R., Costa M.B., de Oliveira H.C.B., Silva R.G. Synthesis, properties and highly selective mitochondria staining with novel, stable and superior benzothiadiazole fluorescent probes. // *RSC Advances.* – 2012. – V. 2, N 4. – P. 1524-1532.
54. Hawkins I., Underhill A.E. Synthesis of novel metal complexes of the 1,2-dithiolene ligand, 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiol: Precursors to new molecular conductors. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1990. – N 22. – P. 1593-1594.
55. Wang Z.-m., Wang F.-q., Liu Z.-y. Bis[1-(4-chlorobenzyl)pyridinium] bis(1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolato)nickelate(II). // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 2011. – V. 67, N 8. – P. m1143.
56. Pilia L., Faulmann C., Malfant I., Colliere V., Mercuri M.L., Deplano P., Cassoux P. (BETS)₂[Fe(tdas)₂]₂: A new metal in the molecular conductor family. // *Acta Crystallogr. Sect. C.* – 2002. – V. 58, N 4. – P. m240-m242.
57. Simao D., Alves H., Santos I.C., Gama V., Almeida M. Synthesis and crystal structure of copper and gold complexes of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate. Charge transfer salt with TTF. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2003. – V. 6, N 5. – P. 565-568.
58. Liu M.-G., Ni C.-L. Bis[4-methyl-1-(4-nitrobenzyl)pyridinium] bis(1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolato)nickelate(II). // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 2006. – V. 62, N 11. – P. m3039-m3041.
59. Zuo H.-r., Tian J., Chen X., Huang Q., Zhou J.-r., Liu X.-p., Ni C.-l., Hu X.-l. Synthesis and crystal structure of a new ion-pair complex based on [Ni(tdas)₂]₂ anion and triphenylphosphinium cation. // *J. Chem. Crystallogr.* – 2009. – V. 39, N 10. – P. 698-701.
60. Liu J.-F., Tian J., Chen W.-Q., Liang L.-B., Yu L.-L., Yang L.-M., Zhou J.-R., Ni C.-L. Two new salts based on bis(1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate)nickelate anion

with substituted benzyl 4-ethylpyridinium: Syntheses, crystal structures and properties. // J. Chem. Crystallogr. – 2012. – V. 42, N 5. – P. 450-454.

61. Ni C., Dang D., Ni Z., Li Y., Xie J., Meng Q., Yao Y. Syntheses and crystal structures of two new nickel 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate complexes as benzylpyridinium salts. // J. Coord. Chem. – 2004. – V. 57, N 17-18. – P. 1529-1536.
62. Yamochi H., Sogoshi N., Simizu Y., Saito G., Matsumoto K. The crystal and electronic structure analysis of (OMTTF)[Ni(tdas)]. // J. Mater. Chem. – 2001. – V. 11, N 9. – P. 2216-2220.
63. Deplano P., Leoni L., Laura Mercuri M., Schlueter J.A., Geiser U., Wang H.H., Kini A.M., Manson J.L., Gomez-Garcia C.J., Coronado E., Koo H.J., Whangbo M.H. A two-dimensional radical salt based upon BEDT-TTF and the dimeric, magnetic anion $[\text{Fe}(\text{tdas})_2]_2^{2-}$: $(\text{BEDT-TTF})_2[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ (tdas = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate). // J. Mater. Chem. – 2002. – V. 12, N 12. – P. 3570-3577.
64. Staniland S.S., Fujita W., Umezono Y., Awaga K., Crawford S., Parsons S., Robertson N. Synthesis, structure, and magnetic properties of $[\text{dithiazolylum}]_x[\text{M}(\text{tdas})_2]$ salts. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 2006. – V. 452, N 1. – P. 123-135.
65. Dyachenko O.A., Konovalikhin S.V., Kotov A.I., Shilov G.V., Yagubskii E.B., Faulmann C., Cassoux P. The synthesis and first X-ray structures of nickel complexes of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – N 6. – P. 508-510.
66. Schenk S., Hawkins I., Wilkes S.B., Underhill A.E., Kobayashi A., Kobayashi H. First X-ray structure of a monoanionic nickel complex of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1993. – N 21. – P. 1648-1649.
67. Awaga K., Okuno T., Maruyama Y., Kobayashi A., Kobayashi H., Schenk S., Underhill A.E. Possible "reentrant" behavior in magnetic properties of $\text{TBA}[\text{Fe}(\text{tdas})_2]$ complex. // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33, N 24. – P. 5598-5600.
68. Xia C.-G., Bott S.G., Richmond M.G. Synthesis, molecular structure and electrochemical investigation of the 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate-substituted

- complex $\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{NO})(\text{tdas})$. Evidence for nitrosyl bending during reduction. // *Inorg. Chim. Acta.* – 1994. – V. 226, N 1-2. – P. 267-274.
69. Okuno T., Kuwamoto K., Fujita W., Awaga K., Nakanishi W. Crystal structures and magnetic properties of (m- or p-MPYNN) $_2$ Ni^{II}(tdas) $_2$. // *Polyhedron.* – 2003. – V. 22, N 14-17. – P. 2311-2315.
 70. Zeng Z.-H., Yang S.-B. Bis[(2-chloro-4-fluorobenzyl)triphenylphosphonium] bis(1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolato)nickelate(II). // *Acta Crystallogr. Sect. E.* – 2012. – V. 68, N 3. – P. m239-m240.
 71. Alberola A., Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Gomez-Garcia C. Structural diversity in charge transfer salts based on Mo $_3$ S $_7$ and Mo $_3$ S $_4$ Se $_3$ clusters complexes and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET). // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17, N 32. – P. 3440-3450.
 72. Bruno G., Almeida M., Simao D., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A., Deplano P. Peculiar electronic and vibrational properties of metal-dithiolenes (Ni, Au) based on 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolato. // *Dalton Trans.* – 2009. – N 3. – P. 495-503.
 73. Underhill A.E., Robertson N., Ziegenbalg J., Narvor N.L., Kilburn J.D., Awaga K. Molecular complexes of extended sulphur donor ligands. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1996. – V. 284, N 1. – P. 39-48.
 74. Robertson N., Awaga K., Parsons S., Kobayashi A., Underhill A.E. [TTF] $_2$ [Fe(td_{as}) $_2$]: A molecular conductor containing magnetic counter-ions. // *Adv. Mater. Opt. Electron.* – 1998. – V. 8, N 2. – P. 93-96.
 75. Curreli S., Deplano P., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A., Schlueter J.A., Whited M.A., Geiser U., Coronado E., Gomez-Garcia C.J., Canadell E. Synthesis, crystal structure, and physical properties of (BEDT-TTF)[Ni(td_{as}) $_2$] (BEDT-TTF = bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene; td_{as} = 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate): First monomeric [Ni(td_{as}) $_2$][−] monoanion. // *Inorg. Chem.* – 2004. – V. 43, N 6. – P. 2049-2056.
 76. Zuo H.-r., Huang Q., Zheng Y., Liu X.-p., Yu L.-l., Zhou J.-r., Ni C.-l. Two new salts based on bis(1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate)nickelate anion with

benzylpyridinium derivatives: Syntheses, crystal structures and properties. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* – 2010. – V. 40, N 1. – P. 12-18.

77. Chen W.-Q., Liu X.-Y., Zhou D.-D., Yin W.-T., Han S., Liu X.-P., Yang L.-M., Zhou J.-R., Ni C.-L. Syntheses, crystal structures, and properties of two new ion-pair compounds based upon bis(1,2,5-thiadiazole-3, 4-dithiolate)nickelate anion and substituted benzyltriphenylphosphium cations. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* – 2013. – V. 43, N 4. – P. 434-439.
78. Matsumoto K., Nishizawa M., Hirao Y., Kurata H., Kubo T. Isolation and first X-ray structures of nickel complexes of 1,2,5-thiadiazole-3,4-dithiolate (tdas) in protonated forms. // *Heterocycles.* – 2012. – V. 86, N 2. – P. 991-996.
79. Li J.-R., Yu Q., Tao Y., Bu X.-H., Ribas J., Batten S.R. Magnetic canting or not? Two isomorphous 3D Co^{II} and Ni^{II} coordination polymers with the rare non-interpenetrated (10,3)-d topological network, showing spin-canted antiferromagnetism only in the Co^{II} system. // *Chem. Commun.* – 2007. – N 22. – P. 2290-2292.
80. Bauer E.M., Cardarilli D., Ercolani C., Stuzhin P.A., Russo U. Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 2. Metal complexes with $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, and $\text{Zn}(\text{II})$. // *Inorg. Chem.* – 1999. – V. 38, N 26. – P. 6114-6120.
81. Suzuki Y., Fujimori M., Yoshikawa H., Awaga K. Packing motifs and magneto-structural correlations in crystal structures of metallo-tetrakis(1,2,5-thiadiazole)porphyrazine series, MTTDPZ ($m=\text{H}_2$, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). // *Chem. Eur. J.* – 2004. – V. 10, N 20. – P. 5158-5164.
82. Donzello M.P., Agostinetto R., Ivanova S.S., Fujimori M., Suzuki Y., Yoshikawa H., Shen J., Awaga K., Ercolani C., Kadish K.M., Stuzhin P.A. Tetrakis(thiadiazole)porphyrazines. 4. Direct template synthesis, structure, general physicochemical behavior, and redox properties of Al^{III} , Ga^{III} , and In^{III} complexes. // *Inorg. Chem.* – 2005. – V. 44, N 23. – P. 8539-8551.
83. Miyoshi Y., Takahashi K., Fujimoto T., Yoshikawa H., Matsushita M.M., Ouchi Y., Kepenekian M., Robert V., Donzello M.P., Ercolani C., Awaga K. Crystal structure, spin polarization, solid-state electrochemistry, and high n-type carrier mobility of a

paramagnetic semiconductor: Vanadyl tetrakis(thiadiazole)porphyrazine. // Inorg. Chem. – 2012. – V. 51, N 1. – P. 456-462.

84. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Крылов В.К., Дьяченко С.А., Алашкевич В.П. Комплексные соединения родия с бенз-2,1,3-тиа- и селенадиазолами. // Журн. общ. химии. – 1972. – Т. 42, № 3. – С. 592-595.
85. Беззубец Э.А., Дьяченко Е.К., Фадеева И.И., Остапкевич Н.А. Синтез и ик спектры поглощения координационных соединений хлорида Cu(II) с нитро- и аминопроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола. // Журн. общ. химии. – 1983. – Т. 53, № 3. – С. 612-619.
86. Papaefstathiou G.S., Perlepes S.P., Escuer A., Vicente R., Gantis A., Raptopoulou C.P., Tsohos A., Psycharis V., Terzis A., Bakalbassis E.G. Topological control in two-dimensional cobalt(II) coordination polymers by π - π stacking interactions: Synthesis, spectroscopic characterization, crystal structure, and magnetic properties. // J. Solid State Chem. – 2001. – V. 159, N 2. – P. 371-378.
87. Papaefstathiou G.S., Tsohos A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Psycharis V., Gatteschi D., Perlepes S.P. Crystal engineering: Stacking interactions control the crystal structures of benzothiadiazole (btd) and its complexes with copper(II) and copper(I) chlorides. // Cryst. Growth Des. – 2001. – V. 1, N 3. – P. 191-194.
88. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Крылов В.К., Лукичева Т.М. О взаимодействии тиадиазольных комплексов родия(III) с газообразным аммиаком. // Журн. неорганич. хим. – 1975. – Т. 20. – С. 2418-2421.
89. Зайцев Б.Е., Иванова Т.М., Давыдов В.В., Молодкин А.К. Рентгеноэлектронные спектры и строение бензтиадиазолов и их координационных соединений с солями некоторых металлов. // Журн. неорганич. хим. – 1980. – Т. 25, № 11. – С. 3031-3036.
90. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Крылов В.К., Коновалов Л.В., Постникова Е.С. Термические превращения бензтиадиазольных комплексов родия (III). // Журн. общ. химии. – 1976. – Т. 46, № 6. – С. 1316-1320.

91. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Крылов В.К., Струков В.В. Карбонильно-аммиачный комплекс Rh(I). // Журн. общ. химии. – 1977. – Т. 47, № 8. – С. 1888-1892.
92. Кукушкин Ю.Н., Крылов В.К., Романова М.Ю. Аминокарбонильные комплексы родия (I). // Журн. общ. химии. – 1981. – Т. 51, № 1. – С. 178-182.
93. Крылов В.К., Кукушкин Ю.Н., Попова Н.Р., Яковлев В.Н. Карбонильные комплексы родия (I) с аминофенолами, анизидами и толуидами. // Журн. общ. химии. – 1991. – Т. 61, № 7. – С. 1647-1651.
94. Zanas S., Papaefstathiou G.S., Raptopoulou C.P., Papazisis K.T., Vala V., Zambouli D., Kortsaris A.H., Kyriakidis D.A., Zafiropoulos T.F. Synthesis, structure, and antiproliferative activity of three gallium(III) azole complexes. // Bioinorg. Chem. Appl. – 2010. – V. 2010. – P. 1-10.
95. Munakata M., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Nakamura M., Akiyama S., Kitagawa S. Architecture of 2D sheets with six-membered rings of coppers interconnected by 2,1,3-benzothiadiazoles and a layered structure composed of the 2D sheets. // Inorg. Chem. – 1994. – V. 33, N 7. – P. 1284-1291.
96. Hanson R.H., Meloon C.E. Study of the metal complexes of 2,1,3-benzoselenadiazole, 2,1,3-benzothiadiazole and their derivatives - I. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. – 1971. – V. 7, N 5. – P. 461-466.
97. Анцышкина А.С., Токарская О.А., Цвенишвили В.Ш., Острикова В.Н., Ухин Л.Ю., Порай-Кошиц М.А., Гарновский А.Д. Координация бенз-2,1,3-тиадиазольных лигандов. Синтез комплексов 5-метилбенз-2,1,3-тиадиазола с галогенидами меди (I). Кристаллическая структура аддукта иодида меди (I) с 5-метилбенз-2,1,3-тиадиазолом. // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 2. – С. 214-220.
98. Kaim W., Kohlmann S., Lees A.J., Zulu M. 2-heteroatom-1,3-diazole und chinoxalin als π -acceptor-brückenliganden für $M(CO)_5$ -fragmente ($M = Cr, Mo, W$) synthese, elektrochemie, absorptions- und emissions-spektroskopie. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1989. – V. 575, N 1. – P. 97-114.

99. Kaim W. Mono- and bi-nuclear pentacarbonyl complexes of chromium, molybdenum and tungsten with the anion radicals of 2,1,3-benzoxadiazole, 2,1,3-benzothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole. // J. Organomet. Chem. – 1984. – V. 264, N 3. – P. 317-326.
100. Kaim W., Kohlmann S. Coordination chemistry of π -electron deficient ligands. Binuclear tungsten pentacarbonyl complexes of the weakly basic 2,1,3-benzochalcogenadiazoles. // Inorg. Chim. Acta. – 1985. – V. 101, N 2. – P. L21-L22.
101. Alcock N.W., Hill A.F., Roe M.S. Notes. Hydrido(benzochalcogenadiazole) complexes of ruthenium: Crystal structure of $[\text{RuCl}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Sn}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1990. – N 5. – P. 1737-1740.
102. Hill A., D. E. T. Wilton-Ely J. Alkenyl and alkynyl complexes of osmium(II) derived from $[\text{OsH}(\text{Cl})(\text{CO})(\text{btd})(\text{PPh}_3)_2]$ (btd = 2,1,3-benzothiadiazole). // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – N 20. – P. 3501-3510.
103. Skorda K., Papaefstathiou G.S., Vafiadis A., Lithoxoidou A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Psycharis V., Bakalbassis E., Tangoulis V., Perlepes S.P. The $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{btd})_2]$ complex as a bridging unit: Preparation, characterisation, X-ray structure and magnetism of the 2D coordination polymer $\{[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4(\text{btd})_2]\}_n$ (btd=2,1,3-benzothiadiazole). // Inorg. Chim. Acta. – 2001. – V. 326, N 1. – P. 53-64.
104. Muir M.M., Cadiz M.E., Baez A. Synthesis and characterization of new platinum(II) complexes containing thiazole and imidazole donors. // Inorg. Chim. Acta. – 1988. – V. 151, N 3. – P. 209-213.
105. Кукушкин Ю.Н., Дьяченко Е.К., Власова Р.А., Глазюк Н.П. Комплексные соединения палладия с производными бенз-2,1,3-тиадиазола. // Журн. общ. химии. – 1973. – Т. 43, № 5. – С. 1179-1182.
106. Дьяченко С.А., Цвениашвили В.Ш., Герасимова С.О., Беленькая И.А., Хавтаси Н.С. Синтез и исследование комплексов некоторых металлов с оксипроизводными бенз-2,1,3-тиадиазола. // Журн. общ. химии. – 1974. – Т. 44, № 2. – С. 386-390.

107. Беззубец Э.А., Дьяченко Е.К., Иванов В.Е. Термическая устойчивость комплексных соединений хлорида меди (II) с бензо-2,1,3-тиадиазолом, бензо-2,1,3-селенадиазолом и их производными. // Журн. неорган. хим. – 1989. – С. 1895-1899.
108. Кузьмина Л.Г., Григорьева Л.П., Стручков Ю.Т., Ежкова З.И., Зайцев Б.Е., Давыдов В.В., Молодкин А.К. Рентгеноструктурное и спектрохимическое исследование комплекса 4-аминобенз-2,1,3-тиадиазола с бромидом кадмия (II). // Журн. неорган. хим. – 1980. – Т. 25, № 11. – С. 2931-2938.
109. Давыдов В.В., Маров И.Н., Беляева В.К., Катугин А.С., Зайцев Б.Е., Молодкин А.К. Исследование координационных соединений меди(II) с производными бенз-2,1,3-тиадиазола. // Журн. неорган. хим. – 1981. – Т. 26, № 4. – С. 969-973.
110. Munakata M., He H., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y. Dicopper complexes derived from 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole with versatile coordination number and geometry. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1998. – N 9. – P. 1499-1502.
111. Bolligarla R., Das S.K. New square-planar bis(dithiolene) complexes: Synthesis, crystallography, and properties of $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{M}^{\text{III}}(\text{btdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$) and $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{btdt})_2]$ ($\{\text{btdt}\}^{2-} = 2,1,3\text{-benzenethiadiazole-5,6-dithiolate}$). // Aust. J. Chem. – 2011. – V. 64, N 5. – P. 550-560.
112. Bolligarla R., Tripuramallu B.K., Sreenivasulu V., Das S.K. Synthesis and structural characterization of potassium coordination polymers based on a cooper-bis(dithiolato) complex: Role of coordinating solvents and counter cation. // Indian J. Chem., Sect A. – 2011. – V. 50A, N 9-10. – P. 1410-1417.
113. Bolligarla R., Das S.K. Dimensionality of coordination polymers decided by the type of hybridization of the central carbon atom of the solvent molecule that coordinates to an alkali metal cation: From discrete to 3D networks based on a gold(III) bis(dithiolene) complex. // CrystEngComm. – 2010. – V. 12, N 11. – P. 3409-3412.

114. Bolligarla R., Das S.K. Sulfur oxygenation of $[\text{Ni}(\text{btdt})_2]^{2-}$ by aerial oxidation under ambient conditions – syntheses, crystal structures, and properties of $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{btdt})_2]$ and $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{btdto}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\{\text{btdt}\}^{2-} = 2,1,3\text{-benzenethiadiazole-5,6-dithiolate}$). // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2012. – V. 2012, N 17. – P. 2933-2939.
115. Дьяченко С.А., Буренева М.И., Папирник М.П., Песин В.Г., Дубанова И.А. Синтез и исследование комплексных соединений Pt(II) и Cu(II) с α -аминокислотами, содержащими в β -положении остатки бенз-2,1,3-тиа- и селенадиазола. // *Журн. общ. химии.* – 1985. – Т. 55, № 11. – С. 2603-2607.
116. Бельский В.К., Эллерт О.Г., Сейфулина З.М., Новоторцев В.М., Цвениашвили В.Ш., Гарновский А.Д. Кристаллическая структура и магнитные свойства полимерного аддукта бис(триметилацетата) меди (II) с бензо-2,1,3-тиадиазолом. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* – 1984. – № 8. – С. 1914.
117. Renner M.W., Barkigia K.M., Melamed D., Smith K.M., Fajer J. Ligand-bridged heterobimetallic polymers: Silver(I)-benzothiadiazole-nickel porphyrin cation-benzothiadiazole arrays. // *Inorg. Chem.* – 1996. – V. 35, N 18. – P. 5120-5121.
118. Mancilha F.S., Barloy L., Rodembusch F.S., Dupont J., Pfeffer M. Cyclopalladated complexes of 4-aryl-2,1,3-benzothiadiazoles: New emitters in solution at room temperature. // *Dalton Trans.* – 2011. – V. 40, N 40. – P. 10535-10544.
119. Gallardo H., Conte G., Bortoluzzi A.J., Bechtold I.H., Pereira A., Quirino W.G., Legnani C., Cremona M. Synthesis, structural characterization, and photo and electroluminescence of a novel terbium(III) complex: {tris(acetylacetonate) [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline}terbium(III). // *Inorg. Chim. Acta.* – 2011. – V. 365, N 1. – P. 152-158.
120. Gallardo H., Conte G., Tuzimoto P., Bortoluzzi A., Peralta R.A., Neves A. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of new tris-OI-diketonate Eu(III) complex with thiadiazolophenanthroline derivative ligand. // *Inorg. Chem. Commun.* – 2008. – V. 11, N 10. – P. 1292-1296.
121. de Souza B., Xavier F.R., Peralta R.A., Bortoluzzi A.J., Conte G., Gallardo H., Fischer F.L., Bussi G., Terenzi H., Neves A. Oxygen-independent photonuclease

- activity of a new iron(II) complex. // Chem. Commun. – 2010. – V. 46, N 19. – P. 3375-3377.
122. Shuku Y., Suizu R., Awaga K., Sato O. Fe(II) spincrossover complex of [1,2,5]thiadiazolo[3,4-f][1,10]phenanthroline. // CrystEngComm. – 2009. – V. 11, N 10. – P. 2065-2068.
 123. Patent N US3661797 A. "Analytical reagents for ouantitative determination of water". 09.05.1972. Authors: Bunting T.G., Meloan C.E. United States Patent. 1972.
 124. Pereira A., Gallardo H., Conte G., Quirino W.G., Legnani C., Cremona M., Bechtold I.H. Investigation of the energy transfer mechanism in OLEDs based on a new terbium β -diketonate complex. // Org. Electron. – 2012. – V. 13, N 1. – P. 90-97.
 125. Sullivan B.P., Salmon D.J., Meyer T.J. Mixed phosphine 2,2'-bipiridine complexes of ruthenium. // Inorg. Chem. – 1978. – V. 17, N 12. – P. 3334-3341.
 126. Bardwell D., Jeffery J.C., Joulie L., Ward M.D. Dalton communications. Structural and spectroscopic properties of $[\{\text{Ru}(\text{bipy})_2\}_2(\mu\text{-OR})_2]^{2+}$ (R = Me or Et, bipy = 2,2[prime or minute]-bipyridine), a new class of strongly interacting bridged binuclear ruthenium complexes. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 1993. – N 14. – P. 2255-2256.
 127. 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.
 128. Baskar V., Roesky P.W. Synthesis and structural characterization of a series of tetranuclear lanthanide clusters. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – V. 631, N 13-14. – P. 2782-2785.
 129. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. // J. Opt. Soc. Am. – 1948. – V. 38. – P. 448-457.

130. Bruker AXS Inc., APEX2 (Version 2.0), SAINT (Version 8.18c), and SADABS (Version 2.11), Bruker Advanced X-ray Solutions, Madison, Wisconsin, USA, 2000–2012.
131. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – V. A64, N 1. – P. 112-122.
132. Панченко А.В., Толстых Н.Д., Громилов С.А. Методика рентгенодифрактометрического исследования сростков кристаллов. // *Журн. структур. химии.* – 2014. – Т. 55, Приложение №1. – С. S24-S26.
133. Liu Y., Lu Y., Prashad M., Repič O., 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.
134. 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.
135. Pedras B., Rosa V., Welter R., Lodeiro C., Avilés T. New quinoline α -diimine ligands as fluorescent probes for metal ions: Ultrasound-assisted and conventional synthetic methods. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2012. – V. 381, N 0. – P. 143-149.
136. Lonchakov A., Rakitin O., Gritsan N., Zibarev A. Breathing some new life into an old topic: Chalcogen-nitrogen π -heterocycles as electron acceptors. // *Molecules.* – 2013. – V. 18, N 8. – P. 9850-9900.
137. Yamashita Y., Tomura M. Highly polarized electron donors, acceptors and donor-acceptor compounds for organic conductors. // *J. Mater. Chem.* – 1998. – V. 8, N 9. – P. 1933-1944.
138. Hohloch S., Suntrup L., Sarkar B. Arene-ruthenium(II) and -iridium(III) complexes with “click”-based pyridyl-triazoles, bis-triazoles, and chelating abnormal carbenes: Applications in catalytic transfer hydrogenation of nitrobenzene. // *Organometallics.* – 2013. – V. 32, N 24. – P. 7376-7385.
139. 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

140. 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.
141. Janiak C. A critical account on π - π stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – N 21. – P. 3885-3896.
142. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P., von Zelewsky A. Ru(II) polypyridine complexes: Photophysics, photochemistry, eletrochemistry, and chemiluminescence. // Coord. Chem. Rev. – 1988. – V. 84, N 0. – P. 85-277.
143. Guillon T., Boggio-Pasqua M., Alary F., Heully J.-L., Lebon E., Sutra P., Igau A. Theoretical investigation on the photophysical properties of model ruthenium complexes with diazabutadiene ligands $[\text{Ru}(\text{bpy})_{3-x}(\text{dab})_x]^{2+}$ ($x = 1-3$). // Inorg. Chem. – 2010. – V. 49, N 19. – P. 8862-8872.
144. Nag S., Ferreira J.G., Cheneberg L., Ducharme P.D., Hanan G.S., La Ganga G., Serroni S., Campagna S. Changing the role of 2,2'-bipyridine from secondary ligand to protagonist in $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{N}-\text{N})]^{2+}$ complexes: Low-energy, red emission from a ruthenium(II)-to-2,2'-bipyridine $^3\text{MLCT}$ state. // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50, N 1. – P. 7-9.
145. Bryan Sears R., Joyce L.E., Turro C. Electronic tuning of ruthenium complexes by 8-quinolate ligands. // Photochem. Photobiol. – 2010. – V. 86, N 6. – P. 1230-1236.
146. 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
147. Artizzu F., Mercuri M.L., Serpe A., Deplano P. Nir-emissive erbium–quinolinolate complexes. // Coord. Chem. Rev. – 2011. – V. 255, N 21–22. – P. 2514-2529.

148. Xu H.-B., Li J., Shi L.-X., Chen Z.-N. Sensitized luminescence in dinuclear lanthanide(III) complexes of bridging 8-hydroxyquinoline derivatives with different electronic properties. // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, N 20. – P. 5549-5556.
149. Artizzu F., Bernot K., Caneschi A., Coronado E., Clemente-Juan J.M., Marchiò L., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A., Deplano P. Synthesis, structure, spectroscopic studies and magnetic properties of the tetrakis(5,7-dichloro-8-quinolinolato)gadolinium(III) complex. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 2008, N 24. – P. 3820-3826.
150. Leary S.G., Deacon G.B., Junk P.C. The synthesis of a homoleptic lanthanoid complex of the 8-quinolinolate ion directly from the metal. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2005. – V. 631, N 13-14. – P. 2647-2650.
151. Van Deun R., Fias P., Nockemann P., Van Hecke K., Van Meervelt L., Binnemans K. Rare-earth nitroquinolinates: Visible-light-sensitizable near-infrared emitters in aqueous solution. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – V. 2007, N 2. – P. 302-305.
152. Katkova M.A., Balashova T.V., Pushkarev A.P., Ilyin I.Y., Fukin G.K., Baranov E.V., Ketkov S.Y., Bochkarev M.N. Anhydrous mono- and dinuclear tris(quinolinolate) complexes of scandium: The missing structures of rare earth metal 8-quinolinolates. // Dalton Trans. – 2011. – V. 40, N 30. – P. 7713-7717.
153. Deacon G.B., Junk P.C., Leary S.G. Novel heterobimetallic neodymium/calcium 8-quinolinolate complexes prepared directly from the metals. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 2004. – V. 630, N 11. – P. 1541-1543.
154. Ermolaev V.L., Sveshnikova E.B. The application of luminescence-kinetic methods in the study of the formation of lanthanide ion complexes in solution. // Russian Chemical Reviews. – 1994. – V. 63, N 11. – P. 905.
155. Quochi F., Orrù R., Cordella F., Mura A., Bongiovanni G., Artizzu F., Deplano P., Mercuri M.L., Pilia L., Serpe A. Near infrared light emission quenching in organolanthanide complexes. // J. Appl. Phys. – 2006. – V. 99, N 5. – P. 053520-053524.
156. 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

157. Petit S., Baril-Robert F., Pilet G., Reber C., Luneau D. Luminescence spectroscopy of europium(III) and terbium(III) penta-, octa- and nonanuclear clusters with β -diketonate ligands. // Dalton Trans. – 2009. – N 34. – P. 6809-6815.
158. Andrews P.C., Brown D.H., Fraser B.H., Gorham N.T., Junk P.C., Massi M., St Pierre T.G., Skelton B.W., Woodward R.C. Multifunctional hybrid materials based on transparent poly(methyl methacrylate) reinforced by lanthanoid hydroxo clusters. // Dalton Trans. – 2010. – V. 39, N 46. – P. 11227-11234.
159. 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.
160. Roesky P.W., Canseco-Melchor G., Zulys A. A pentanuclear yttrium hydroxo cluster as an oxidation catalyst. Catalytic oxidation of aldehydes in the presence of air. // Chem. Commun. – 2004. – N 6. – P. 738-739.
161. Lennartson A., Vestergren M., Håkansson M. Resolution of seven-coordinate complexes. // Chem. Eur. J. – 2005. – V. 11, N 6. – P. 1757-1762.
162. Baskar V., Roesky P.W. Lanthanide hydroxide cubane clusters anchoring ferrocenes: Model compounds for fixation of organometallic fragments on a lanthanide oxide surface. // Dalton Trans. – 2006. – N 5. – P. 676-679.
163. Andrews P.C., Beck T., Forsyth C.M., Fraser B.H., Junk P.C., Massi M., Roesky P.W. Templated assembly of a μ_6 -CO₃²⁻ dodecanuclear lanthanum dibenzoylmethanide hydroxido cluster with concomitant formation of phenylglyoxylate. // Dalton Trans. – 2007. – N 48. – P. 5651-5654.
164. Xu G., Wang Z.-M., He Z., Lü Z., Liao C.-S., Yan C.-H. Synthesis and structural characterization of nonanuclear lanthanide complexes. // Inorg. Chem. – 2002. – V. 41, N 25. – P. 6802-6807.
165. Thielemann D.T., Fernandez I., Roesky P.W. New amino acid ligated yttrium hydroxy clusters. // Dalton Trans. – 2010. – V. 39, N 29. – P. 6661-6666.

166. Hurt C.R., Mcavoy N., Bjorklund S., Filipescu N. High intensity triboluminescence in europium tetrakis (dibenzoylmethide)-triethylammoniu. // Nature. – 1966. – V. 212, N 5058. – P. 179-180.
167. Sweeting L.M., Rheingold A.L. Crystal disorder and triboluminescence: Triethylammonium tetrakis(dibenzoylmethanato)europate. // J. Am. Chem. Soc. – 1987. – V. 109, N 9. – P. 2652-2658.
168. Binnemans K., Rare-earth beta-diketonates, in Handbook on the physics and chemistry of rare earths, K.A. Gschneidner, J.C. Bunzli, and V.K. Pecharsky, Editors. 2005, Elsevier. p. 107-272.
169. Datta S., Baskar V., Li H., Roesky P.W. Synthesis and structural characterization of tetra- and pentanuclear lanthanide hydroxido clusters. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2007. – V. 2007, N 26. – P. 4216-4220.
170. Andrews P.C., Beck T., Fraser B.H., Junk P.C., Massi M., Moubaraki B., Murray K.S., Silberstein M. Functionalised β -diketonate polynuclear lanthanoid hydroxo clusters: Synthesis, characterisation, and magnetic properties. // Polyhedron. – 2009. – V. 28, N 11. – P. 2123-2130.
171. 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
172. Сухих Т.С., Баширов Д.А., Куратьева Н.В., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. Кристаллические структуры $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5] \cdot n\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($\text{Ln} = \text{Yb}$, $n = 2$, $\text{Ln} = \text{Er}$, $n = 6$). // Журнал структурной химии. – 2014. – Т. 55, приложение № 2. – С. S264-S267.
173. Thielemann D.T., Klinger M., Wolf T.J.A., Lan Y., Wernsdorfer W., Busse M., Roesky P.W., Unterreiner A.-N., Powell A.K., Junk P.C., Deacon G.B. Novel lanthanide-based polymeric chains and corresponding ultrafast dynamics in solution. // Inorg. Chem. – 2011. – V. 50, N 23. – P. 11990-12000.

174. Gamer M.T., Lan Y., Roesky P.W., Powell A.K., Clérac R. Pentanuclear dysprosium hydroxy cluster showing single-molecule-magnet behavior. // *Inorg. Chem.* – 2008. – V. 47, N 15. – P. 6581-6583.
175. 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
176. 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
177. Armelao L., Quici S., Barigelletti F., Accorsi G., Bottaro G., Cavazzini M., Tondello E. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254, N 5–6. – P. 487-505.
178. Zheng S.L., Chen X.M. Recent advances in luminescent monomeric, multinuclear, and polymeric Zn(II) and Cd(II) coordination complexes. // *Aust. J. Chem.* – 2004. – V. 57, N 8. – P. 703-712.
179. Wang S. Luminescence and electroluminescence of Al(III), B(III), Be(II) and Zn(II) complexes with nitrogen donors. // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 215, N 1. – P. 79-98.
180. Shyamal M., Panja A., Saha A. Five new mononuclear zinc(II) complexes with a tetradentate N-donor schiff base: Syntheses, structures and influence of anionic coligands on the luminescence behaviour and supramolecular interactions. // *Polyhedron.* – 2014. – V. 69, N 0. – P. 141-148.
181. Ho K.-Y., Yu W.-Y., Cheung K.-K., Che C.-M. Blue luminescent zinc(II) complexes with polypyridylamine ligands: Crystal structures and luminescence properties. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – N 10. – P. 1581-1586.

182. Alcock N.W., Barker P.R., Haider J.M., Hannon M.J., Painting C.L., Pikramenou Z., Plummer E.A., Rissanen K., Saarenketo P. Red and blue luminescent metallo-supramolecular coordination polymers assembled through π - π interactions. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – N 9. – P. 1447-1462.
183. Larionov S.V., Kokina T.E., Plyusnin V.F., Glinskaya L.A., Tkachev A.V., Bryleva Y.A., Kuratieva N.V., Rakhmanova M.I., Vasilyev E.S. Synthesis, structure and photoluminescence of Zn(II) and Cd(II) complexes with pyridophenazine derivative. // Polyhedron. – 2014. – V. 77, N 0. – P. 75-80.
184. Hao E., Meng T., Zhang M., Pang W., Zhou Y., Jiao L. Solvent dependent fluorescent properties of a 1,2,3-triazole linked 8-hydroxyquinoline chemosensor: Tunable detection from zinc(II) to iron(III) in the CH₃CN/H₂O system. // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115, N 29. – P. 8234-8241.
185. Móczár I., Huszthy P., Maidics Z., Kádár M., Klára T. Synthesis and optical characterization of novel enantiopure bodipy linked azacrown ethers as potential fluorescent chemosensors. // Tetrahedron. – 2009. – V. 65, N 39. – P. 8250-8258.
186. Qin W., Baruah M., Sliwa M., Van der Auweraer M., De Borggraeve W.M., Beljonne D., Van Averbek B., Boens N. Ratiometric, fluorescent bodipy dye with aza crown ether functionality: Synthesis, solvatochromism, and metal ion complex formation. // J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 112, N 27. – P. 6104-6114.
187. Котова О.В., Елисеева С.В., Аверюшкин А.С., Лепнев Л.С., Ващенко А.А., Рогачев А.Ю., Витухновский А.Г., Кузьмина Л.Г. Комплексы цинка(II) с основаниями шиффа, производными этилендиамина и салицилового альдегида: Синтез и фотолюминесцентные свойства. // Изв. АН. Сер. хим. – 2008. – № 9. – С. 1-10.
188. Latva M., Takalo H., Mikkala V.-M., Matachescu C., Rodríguez-Ubis J.C., Kankare J. Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield. // J. Lumin. – 1997. – V. 75, N 2. – P. 149-169.
189. Villata L.S., Wolcan E., Félix M.R., Capparelli A.L. Competition between intraligand triplet excited state and LMCT on the thermal quenching in β -diketonate

complexes of europium(III). // J. Phys. Chem. A. – 1999. – V. 103, N 29. – P. 5661-5666.