

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

ОГИЕНКО Дарья Сергеевна

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ЛИГАНДАМИ НА ОСНОВЕ
2,1,3-БЕНЗОТИАДИАЗОЛА И 2,1,3-БЕНЗОСЕЛЕНАДИАЗОЛА:
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Конченко Сергей Николаевич

Новосибирск – 2018

Оглавление

Список сокращений	4
Введение	6
Глава 1. Обзор литературы	12
Введение	12
1.1. Синтез, строение и свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их производных....	12
1.1.1. Методы синтеза	12
1.1.2. Некоторые особенности строения бензохалькогенадиазолов btd и bsd	20
1.1.3. Свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd)	21
1.1.3.1. Окислительно-восстановительные свойства	21
1.1.3.2. Фотофизические свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd).....	23
1.2. Синтез, строение и свойства координационных соединений с лигандами на основе bqd.....	24
1.2.1. Комплексы с незамещенными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами	24
1.2.1.1. Координационные полимеры	25
1.2.1.2. Молекулярные комплексы с лигандами bqd	32
1.2.1.3. Комплексы с лигандами (bqd) ⁻	34
1.2.2. Комплексы с замещенными бензохалькогенадиазолами.....	35
1.2.2.1. Комплексы с 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом	38
1.2.2.2. Комплексы с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами	40
1.2.2.3. Комплексы с 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиолатом	44
1.2.3. Металлоорганические комплексы с лигандами на основе btd	46
1.2.4. Металл-органические координационные полимеры на основе bqd	47
1.3. Заключение	48
Глава 2. Экспериментальная часть	51
2.1. Общая информация.....	51
2.2. Описание синтетических экспериментов	57
Глава 3. Результаты и их обсуждение	69
3.1. Комплексы Cd ²⁺ и Zn ²⁺ с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами.....	69
3.1.1. Синтез комплексов Cd ²⁺ с 4-NH ₂ -bqd.....	69
3.1.2. Строение комплексов Cd ²⁺ с 4-NH ₂ -bqd	72
3.1.2.1. Рентгеноструктурный анализ (РСА).....	72

3.1.2.2. ИК-спектроскопия	75
3.1.3. Синтез и строение комплекса $[Zn(4-NH_2-bsd)_2Cl_2]$ (5)	76
3.1.4. Фотофизические свойства комплексов Cd^{2+} и Zn^{2+} с 4-NH ₂ -bqd	77
3.1.4.1. Электронные спектры поглощения 4-NH ₂ -btd и 4-NH ₂ -bsd	77
3.1.4.2. Электронные спектры поглощения комплексов Cd^{2+} и Zn^{2+} с 4-NH ₂ -bqd	78
3.1.4.3. Спектры фотолюминесценции 4-NH ₂ -bqd и комплексов Cd^{2+} и Zn^{2+} с ними	80
3.2. Кетоимины на основе 4-NH ₂ -btd и комплексы с ними	82
3.2.1. Синтез кетоиминов на основе 4-NH ₂ -btd	82
3.2.2. Синтез комплексов <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов с H^R асnacbtd	83
3.2.3. Строение кетоимина H^{Ph} асnacbtd и комплексов <i>d</i> - и <i>f</i> -элементов с ним	84
3.2.4. Фотофизические свойства кетоиминов и комплексов с ними	89
3.2.4.1. Электронные спектры поглощения H асnacbtd и H^{Ph} асnacbtd	89
3.2.4.2. Спектры фотолюминесценции H асnacbtd и H^{Ph} асnacbtd и комплексов с ними	90
3.2.5. Окислительно-восстановительные свойства кетоиминов и комплексов	92
3.3. Синтез и строение комплексов <i>d</i> -элементов с $(btDas)^{2-}$ и $(tdas)^{2-}$	97
3.3.1. Синтез и строение комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} с $(btDas)^{2-}$	97
3.3.2. Синтез и строение комплексов кобальта с $(btDas)^{2-}$	99
3.3.3. Синтез и строение гетеролигандных комплексов Pt^{2+} и Ni^{2+} с $(btDas)^{2-}$	101
3.3.4. Взаимодействие комплексов $(NMe_4)_2[Mo_2S_2O_2Cl_4]$ и $(NEt_4)_2[W_2S_4Cl_4]$ с солями анионов $(tdas)^{2-}$ и $(btDas)^{2-}$	103
3.3.5. Фотофизические свойства комплексов с лигандом $(btDas)^{2-}$	106
3.3.5.1. Электронные спектры поглощения H_2btDas	106
3.3.5.2. Электронные спектры поглощения комплексов с $(btDas)^{2-}$	106
3.3.5.3. Фотоиндуцированное окисление $(btDas)^{2-}$ в координационной сфере металла	107
3.3.5.4. Спектры фотолюминесценции комплексов с $(btDas)^{2-}$	110
Заключение	111
Выводы	113
Список литературы	115

Список сокращений

4-NH₂-bqd	4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазол
4-NH₂-bsd	4-амино-2,1,3-бензоселенадиазол
4-NH₂-btd	4-амино-2,1,3-бензотиадиазол
4-NO₂-btd	4-нитро-2,1,3-бензотиадиазол
4-OH-btd	4-гидроксо-2,1,3-бензотиадиазол
5-NO₂-btd	5-нитро-2,1,3-бензотиадиазол
acac	ацетилацетонат
Ar	арил
bqd	2,1,3-бензохалькогенадиазол
bsd	2,1,3-бензоселенадиазол
btd	2,1,3-бензотиадиазол
H₃btc	1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота
btdas	2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиолат
Ср	циклопентадиенил
Ср*	пентаметилциклопентадиенил
Dppe	бис-дифенилфосфиноэтан
H₃ctc	1,3,5-циклогексантрикарбоновая кислота
Et	этил
Насас	ацетилацетон
Насnacbtd	4-(2,1,3-бензотиадиазол-4-иламино)-пент-3-ен-2-он
Hdbm	дибензоилметан
iPr	изо-пропил
L	лиганд
M	металл
Me	метил
MeCN,	ацетонитрил
CH₃CN	
Mes	мезитил
NEt₃	триэтиламин
Nu	нуклеофил
Ph	фенил
PPh₃	трифенилфосфин
Pу	пиридин
R	если не указано, под R понимается произвольный заместитель.

	Для уточнения см. ссылки в тексте
R-btd	замещенный по атому С 2,1,3-бензотиадиазол
solv	сольватная молекула растворителя
^tBu	трет-бутил
tdas	3,4-дитиолат-1,2,5-тиадиазол
THF, ТГФ	тетрагидрофуран
DMCO	диметилсульфоксид
DMFA	диметилформамид
OFET	organic field-effect transistor, органический полевой транзистор
OLED	organic light-emitting diode, органический светодиод
OPV	organic photovoltaic cell
PCR	polymerase chain reaction, полимеразная цепная реакция
КПЗ	комплекс с переносом заряда
МОКП	металл-органический координационный полимер
НОМО	высшая занятая молекулярная орбиталь
LUMO	низшая вакантная молекулярная орбиталь
СТС	сверхтонкая структура
РСА	рентгеноструктурный анализ
ЦВА	цикловольтамперометрия
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс
ЭСП	электронный спектр поглощения

Введение

Актуальность работы. 2,1,3-бензохалькогенадиазолы (**bqd**) являются одним из подклассов гетероароматических халькоген-азотных соединений, исследование которых, спровоцированное потребностями современного материаловедения, активно развивается на стыке органической и неорганической химии. Благодаря фотофизическим и электроноакцепторным свойствам производные **bqd** перспективны для создания органических светодиодов (**OLED**), солнечных батарей (**OPV**), органических полевых транзисторов (**OFET**), разработка которых является активно развивающимися направлениями современной микроэлектроники. Возможность получения анион-радикальных солей и комплексов с переносом заряда на основе **bqd** позволяет рассматривать их в качестве перспективных «строительных блоков» для создания новых магнитных и электропроводящих материалов. Производные **bqd** находят также применение в биологической сфере как флуорофоры для селективного обнаружения двухцепочечной ДНК и определения концентрации ДНК, маркеры для ПЦР-анализов и флуоресцентные биологические метки. До недавнего времени эти области применения, в основном, были ассоциированы с чисто органическими производными **bqd**, что стимулировало развитие методов синтеза и изучение их свойств. Значительно меньшее внимание уделялось их координационной химии, т.е. химии, в которой **bqd** выступают лигандами. Вместе с тем, интерес к системам, сочетающим **bqd** и ионы металлов, растет, что связано с проявлением ими принципиально новых свойств. Например, было установлено, что **bqd** могут выступать лигандами-антеннами, вызывающими люминесценцию лантаноидов в ближней ИК-области; сочетание **bqd** в восстановленной анион-радикальной форме с парамагнитным ионом металла позволяет создавать гетероспиновые соединения с интересными магнитными свойствами; а полученные недавно координационные полимеры с линкерами на основе **bqd** представляют интерес для гетерогенного фотокатализа и других областей, связанных с фотофизическими процессами.

Таким образом, на сегодняшний день актуальными задачами являются разработка методов синтеза координационных соединений с лигандами на основе **bqd**, изучение их строения и выявление основных типов структур, изучение их фотофизических и окислительно-восстановительных свойств, выявление закономерностей состав-строение-свойство. Решению этих задач посвящена данная работа.

Степень разработанности темы исследования. На данный момент известно большое количество работ, посвященных функционализации bqd. Возможность варьирования заместителей в бензольном кольце позволяет изменять электронные свойства и координационную способность этих гетероароматических соединений. Координационная химия bqd сильно отстает от химии органических производных: число работ по органическим и координационным соединениям относятся примерно как 100 : 1. Работы по координационной химии bqd первого этапа (1960-1980 гг.) не содержат данных рентгеноструктурного анализа (РСА), поэтому сведения о составе и строении комплексов в них противоречивы и в ряде случаев ошибочны. По настоящему химия координационных соединений bqd стала развиваться с использованием РСА в 1980-х годах. На данный момент химия комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола (**btd**) развита в большей степени. Известно 71 структурно охарактеризованное соединение. Из них примерно 80% опубликованы в последние 8 лет, причем 16 комплексов получено в нашей лаборатории. Практически не изученными остаются соединения с производными 2,1,3-бензоселенадиазола (**bsd**): известно 15 структурно охарактеризованных соединений, и почти все они опубликованы после 2010 г. К этому времени – последние 7-8 лет – относится и прогрессирующее изучение свойств координационных соединений с лигандами на основе bqd. Основное внимание уделяется фотофизическим свойствам, хотя от этих объектов можно ожидать и сочетания нескольких интересных свойств, например, люминесценцию, парамагнетизм, редокс-активность, проводимость. Эти исследования проводятся в нашем коллективе, и данная работа является их частью.

Таким образом, можно констатировать, что химия координационных соединений металлов с лигандами на основе bqd, по сути, только начинает свое развитие, и разработка методов синтеза, накопление знаний о строении комплексов и проявляемых ими свойствах является важной фундаментальной задачей.

Цель работы. Разработка методов синтеза комплексов *d*- и *f*-металлов с 2,1,3-бензохалькогенадиазолами, имеющими amino-, тиолатные и кетоиминатную функциональные группы. Изучение состава, строения, фотофизических и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- разработка методов синтеза новых:

- координационных соединений Zn(II) и Cd(II) с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами,
 - β -кетоиминов на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и β -кетоиминатных комплексов *d*-элементов (M = Co, Zn, Ni, Pd) и *f*-элементов (Ln = Sm, Gd, Nd, Er, Dy),
 - гомо- и гетеролигандных комплексов *d*-элементов (Zn(II), Cd(II), Co(III), Ni(II), Pt(II), Mo(V) и W(V)) с тиадиазолдителиолатными лигандами;
- установление состава и строения полученных соединений, выявление особенностей координации гетероциклических лигандов и межмолекулярных взаимодействий;
 - получение и анализ данных электронных спектров поглощения и спектров фотолюминесценции халькогенадиазолов и комплексов с ними;
 - изучение окислительно-восстановительных свойств тиадиазолов и координационных соединений с ними.

Научная новизна работы.

Разработаны методики синтеза 25 новых комплексов переходных металлов с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и 4 новых соединений с ядром {Mo₂S₂O₂}. На основании данных рентгеноструктурного анализа установлено строение 31 кристаллической фазы на основе синтезированных комплексов металлов и одного органического производного btd.

Подобраны оптимальные условия выделения индивидуальных твердых фаз в реакции CdCl₂ с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd): α -[Cd(NH₂-btd)Cl₂]_n, β -[Cd(NH₂-btd)Cl₂]_n и [Cd(NH₂-btd)₂Cl₂]_n. Получены первые примеры комплексов цинка и кадмия с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом. Полученные данные спектров фотолюминесценции этих комплексов позволили выявить корреляцию квантовых выходов и положений максимумов эмиссии со способом координации лиганда и наличием серы или селена в гетероциклическом фрагменте.

Разработана методика синтеза нового β -кетоимина на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она (H^{Ph}асnacbtd). Изучены его люминесцентные свойства. Разработаны методы синтеза комплексов *d*- и *f*-элементов с H^{Ph}асnacbtd в депротонированной форме: [M(H^{Ph}асnacbtd)₂] (M = Co, Zn, Ni), [Ln(H^{Ph}асnacbtd)₃] (Ln = Nd, Dy, Er, Dy) и [SmCp*₂(H^{Ph}асnacbtd)]. Показано, что (H^{Ph}асnacbtd)⁻ является подходящей «антенной»

для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне. Методом цикловольтамперометрии (ЦВА) показана возможность обратимого восстановления $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtd}$ и комплексов d -элементов. С помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) зафиксирован анион-радикал на основе $(^{\text{Ph}}\text{acnacbtd})^-$.

Впервые изучены фотолуминесцентные свойства 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиола (H_2btDas). Установлено, что для комплексов $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btDas})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) наблюдается интралигандная флуоресценция, а для комплекса $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{btDas})]$ – интенсивная фосфоресценция, которая соответствует переносу заряда с металла на лиганд.

Практическая значимость работы. Данные о строении кристаллических фаз полученных соединений депонированы в Кембриджский банк структурных данных и доступны для научной общественности.

Получена фундаментальная информация о методах синтеза и способах координации к металлам разной природы халькоген-азотных ароматических гетероциклов 4- NH_2 -btd, 4- NH_2 -bsd, $(^{\text{Ph}}\text{acnacbtd})^-$ и $(\text{btDas})^{2-}$, которая позволит развить дальнейшие исследования комплексов с этими лигандами. Получены данные о влиянии халькогена в гетероциклическом фрагменте (S или Se), природы центрального атома, заместителей в лигандах и способов их координации к иону металла на фотофизические и окислительно-восстановительные свойства, что может быть использованы для создания новых материалов.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя этапы синтеза координационных соединений и получения их монокристаллов, в основном, в инертной атмосфере с использованием аргон-вакуумной линии и стандартной аппаратуры Шленка. Для достоверной характеристики полученных соединений и исследования их свойств использовались современные методы исследования – РСА, ИК-спектроскопия, элементный анализ, электронная спектроскопия поглощения (ЭСП), фотолуминесцентная спектроскопия (ФЛС) и ЦВА. Подготовка чувствительных к действию воздуха образцов полученных соединений для исследования люминесцентных и окислительно-восстановительных свойств проводилась в аргоновом боксе.

Положения, выносимые на защиту:

- методы синтеза координационных соединений $\text{Zn}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4- NH_2 -btd) и 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом (4- NH_2 -bsd);

- метод синтеза нового β -кетоимина – 3-(бензо[с][1,2,5]тиадиазол-4-иламино)-1,3-дифенилпропан-1-она ($H^{Ph}acnacbtd$);
- методы синтеза новых β -кетоиминатных комплексов d -элементов ($M = Co, Zn, Ni, Pd$) и f -элементов ($Ln = Sm, Gd, Nd, Er, Dy$);
- методы синтеза биядерных комплексов $Mo(V)$, содержащих фрагмент $\{Mo_2S_2O_2\}$;
- методы синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов d -элементов ($Zn(II), Cd(II), Co(III), Ni(II), Pt(II), Mo(V)$ и $W(V)$) с тиадиазолдитиолатными лигандами;
- результаты исследования полученных соединений методами РСА, ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии и элементного анализа;
- результаты исследования фотофизических и окислительно-восстановительных свойств полученных соединений методами фотолюминесцентной спектроскопии и цикловольтамперометрии.

Личный вклад автора. Личный вклад автора состоит в выполнении всех синтетических экспериментов по разработке методик синтеза комплексов, записи ИК-спектров и электронных спектров поглощения большинства образцов, получении монокристаллов комплексов, пригодных для проведения РСА, а также в анализе полученных кристаллических структур, обработке полученных данных по фотолюминесценции и ЦВА. Планирование экспериментов, обсуждение, интерпретация, подготовка научных статей к печати и обобщение результатов проходили совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на конференциях российского и международного уровней: IVth International Workshop on Transition Metal Clusters, IWTMC (Новосибирск, Россия, 2014); Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Новосибирск, Россия, 2015); Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная памяти чл.-к. АН СССР, профессора Г. Б. Бокия (Новосибирск, 2015); VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (Санкт-Петербург, Россия, 2016); III Российский день редких земель (Новосибирск, 2017); XXVII Международная Чугаевская конференция по координационной химии и IV Молодежная школа-конференция «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Нижний Новгород, Россия, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи, из них 2 статьи в зарубежных рецензируемых журналах, 1 статья в рецензируемом российском журнале и тезисы 8 докладов на всероссийских и международных конференциях. Все статьи входят в списки индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами, между собой и с данными других исследований. Достоверность подтверждается также признанием информативности и значимости результатов работы мировым научным сообществом – опубликование в рецензируемых журналах высокого уровня и высокая оценка на российских и международных конференциях.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п. 3. «Химическая связь и строение неорганических соединений» и п. 7 «Процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, Реакции координированных лигандов» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 133 странице, содержит 70 рисунков, 20 таблиц и 38 схем, список литературы содержит 173 работ отечественных и зарубежных авторов. Работа состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части (гл. 2), результатов и их обсуждения (гл. 3), выводов, и списка цитируемой литературы.

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) в соответствии с планом научно-исследовательских работ ИНХ СО РАН, а также при поддержке грантов РФФИ (16-33-00305, 16-03-00637).

Глава 1. Обзор литературы

Введение

В первой части литературного обзора рассматриваются основные методы получения 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd) и их функционализированных производных. Под функционализацией в данном случае подразумевается введение заместителей по карбоциклу или гетероциклическому фрагменту, влияющих на электронные свойства и координационную способность bqd. На рис. 1 представлена нумерация атомов углерода, используемая в номенклатуре bqd. Помимо методов синтеза описывается также строение незамещенных bqd. Подробно рассмотрены окислительно-восстановительные свойства, возможность получения анион-радикалов, а также фотофизические свойства bqd.

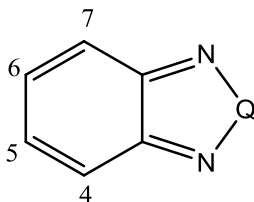


Рис. 1. Нумерация атомов углерода в bqd

Во второй части обзора описаны синтез, строение и некоторые свойства комплексов с незамещенными и функционализированными bqd.

1.1. Синтез, строение и свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов и их производных

1.1.1. Методы синтеза

В этом разделе описаны основные методы получения функционализированных 2,1,3-бензохалькогенадиазолов.

Существуют два основных подхода к синтезу bqd:

1. Взаимодействие различных *o*-фенилендиаминов с SOCl_2 , S_2Cl_2 , SeO_2 или SeCl_4 – замыкание халькогенадиазольного цикла (схема 1). Используя этот подход, получают 2,1,3-бензотиадиазол (btd), 2,1,3-бензоселенадиазол (bsd) и ряд функционализированных btd и bsd [1-16].

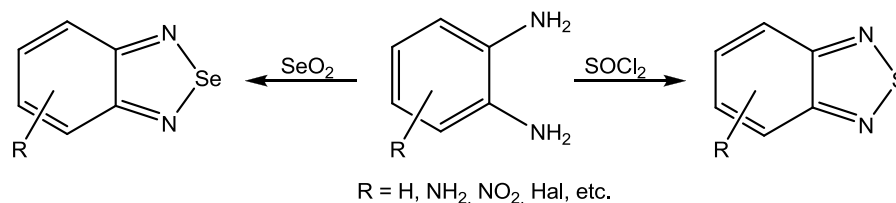


Схема 1. Синтез bqd взаимодействием *o*-фенилендиаминов с SOCl₂ или SeO₂

2. Введение функциональных групп в карбоцикл уже готового bqd. Для первичной функционализации – введения простейших групп, которые возможно далее модифицировать, используются классические реакции, характерные для ароматических соединений: галогенирование, нитрование, сульфирование и т.д. Далее простейшие функциональные группы модифицируются в более сложные.

Во многих случаях используются комбинации первого и второго подхода. Например, 4-нитро-2,1,3-бензохалькогенадиазолы (4-NO₂-bqd) получают прямым нитрованием bqd смесью азотной и серной кислот (схема 2), но для синтеза 5-нитро-2,1,3-бензохалькогенадиазолов (5-NO₂-bqd) используют метод замыкания халькогенадиазольного цикла, исходя из 4-нитро-1,2-фенилендиамина [1, 6, 9, 17]. 4-NO₂-btd также может быть получен реакцией 3-нитро-1,2-фенилендиамина с SOCl₂, но выход в этом случае существенно меньше по сравнению с нитрованием btd [1].

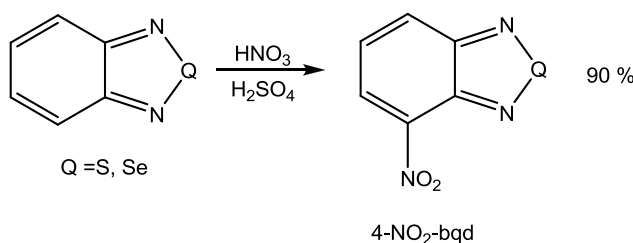


Схема 2. Нитрование bqd

Нитрованием 5-NO₂-bsd с последующей перекристаллизацией продукта из уксусной кислоты можно получить 4,6-динитро-2,1,3-бензоселенадиазол (4,6-(NO₂)₂bsd, схема 3) [18].

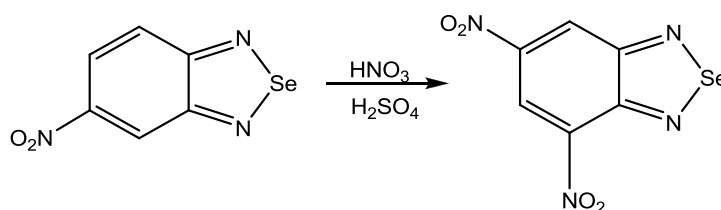


Схема 3. Получение 4,6-(NO₂)₂-bsd

4,6-динитро-2,1,3-бензотиадиазол образуется при взаимодействии 2,4,6-тринитроанилина со смесью S_2Cl_2 и пиридина в ацетонитриле (схема 4) [19].

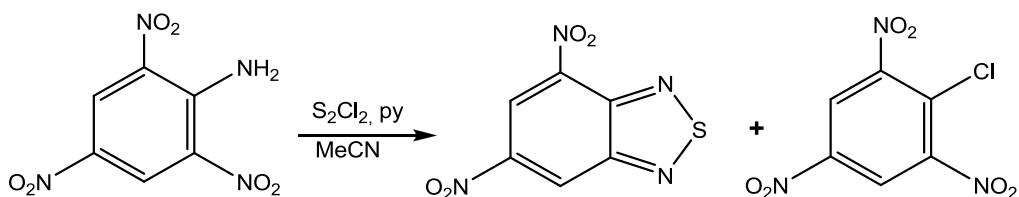


Схема 4. Получение 4,6-(NO₂)₂-btd

Легкость синтеза нитропроизводных bqd делает легкодоступными также соответствующие амины, которые получают их восстановлением [6, 17, 20]. При этом следует избегать избытка восстановителя, который приводит к восстановлению не только нитро-группы, но и гетероцикла, с образованием триаминобензолов (схема 5). Хотя, при необходимости, последние также могут быть превращены в amino-bqd реакцией с $SOCl_2$ или SeO_2 [20, 21].

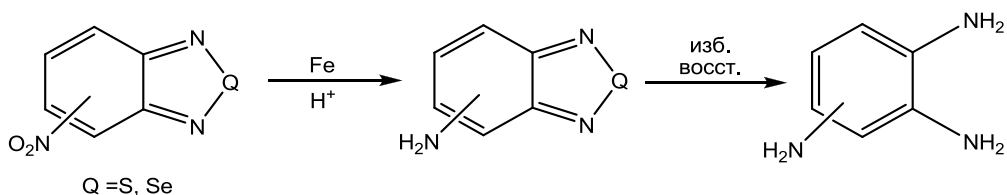


Схема 5. Получение аминопроизводных bqd и триаминобензолов

Аминирование 4-NO₂-bqd гидроксиламином приводит к нитроаминопроизводным 4-NO₂-5-NH₂-bqd, которые далее восстановлением превращаются в соответствующие 4,5-(NH₂)₂-bqd (схема 6) [22, 23].

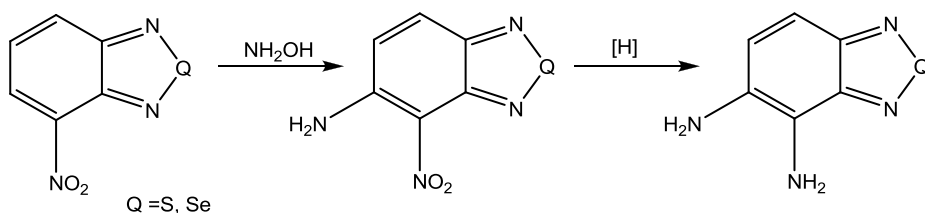


Схема 6. Получение 4,5-(NH₂)₂-bqd

Из 4-NH₂-btd по реакции Бухера можно получить гидроксопроизводное (4-ОН-btd) [15, 24]. Для получения селена-производного удобнее восстановить 4-ОН-btd до соответствующего диамина, а далее замкнуть селенадиазольный цикл взаимодействием с SeO_2 [25] (схема 7).

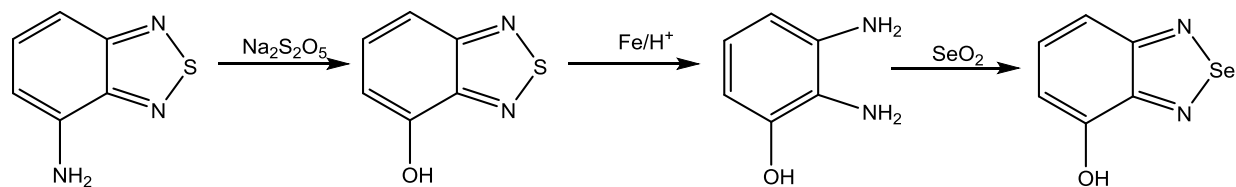


Схема 7. Получение 4-ОН-bqd

Также 4- или 5-NH₂-bqd взаимодействуют с ангидридами и хлорангидридами органических кислот, в результате чего образуются ацетильные производные [6, 17]. Аминопроизводные могут вступать в реакции нуклеофильного замещения с образованием вторичных аминов, амидов органических кислот и других производных (схема 8) [4, 21, 26, 27].

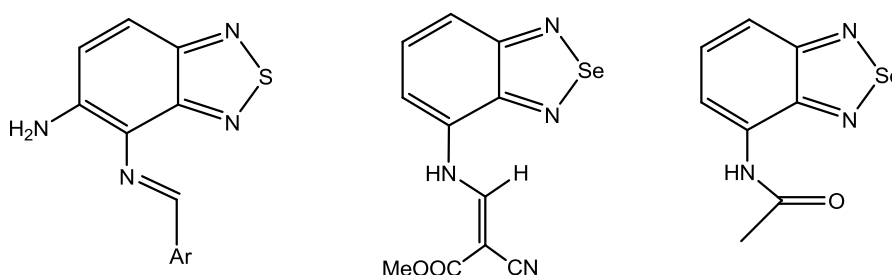


Схема 8. Примеры органических соединений, полученных из аминопроизводных bqd

Сульфирование или хлорсульфирование bqd может быть осуществлено действием на них олеума или хлорсульфоновой кислоты, что приводит к сульфохалькогенадиазолам или хлорсульфоновым производным, соответственно (схема 9) [6, 28, 29]. В дальнейшем они могут быть модифицированы до сульфонил-N-гидроксигуанидиновых соединений, для которых была обнаружена противораковая активность [30].

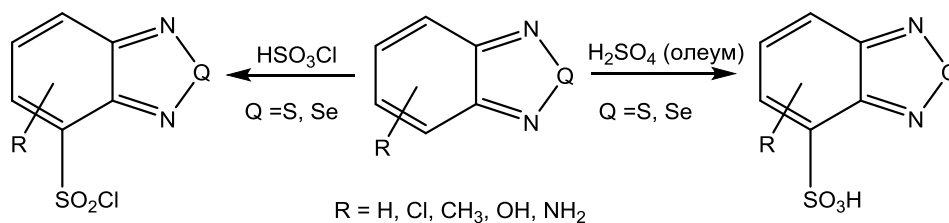


Схема 9. Сульфирование и хлорсульфирование R-bqd

Важное значение для синтеза большого числа функционализированных bqd имеют реакции их галогенирования. Прямое хлорирование бензохалькогенадиазолов происходит по-разному: в случае bsd образуется преимущественно тетрахлор-2,1,3-бензоселенадиазол (Cl₄-bsd), тогда как при хлорировании btd в тех же условиях полу-

чается

4,7-Cl₂-btd (схема 10) [6, 28].

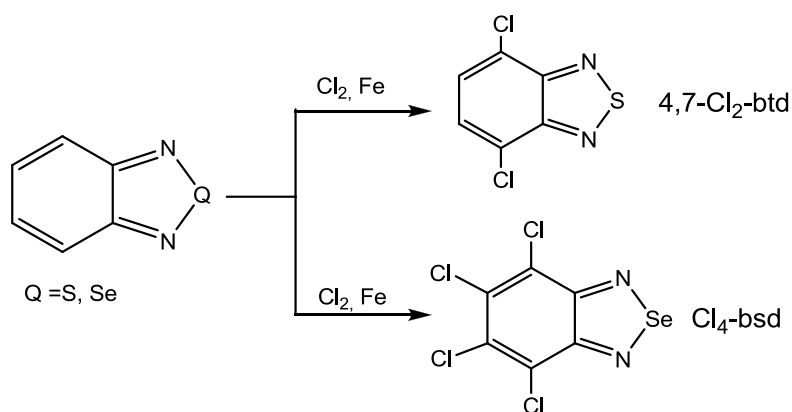


Схема 10. Способы получения хлорпроизводных bqd

4-Cl-bqd или 5-Cl-bqd получают из соответствующих *o*-фенилендиаминов (схема 11) [20, 29, 31].

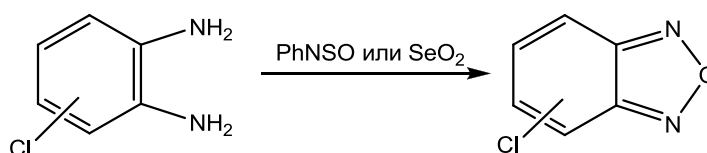


Схема 11. Получение монохлорпроизводных bqd

Реакция 5-Cl-bsd с хлором в присутствии сульфата серебра и серной кислоты приводит к образованию 4,5-дихлор-2,1,3-бензоселенадиазола (4,5-Cl₂-bsd, схема 12) [2, 17].

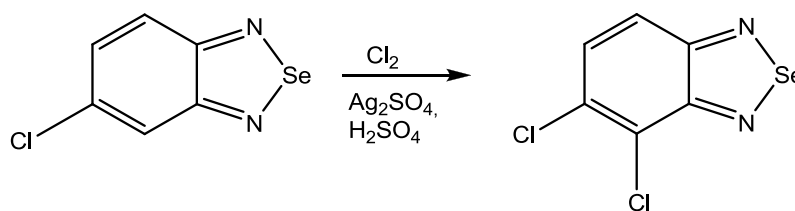


Схема 12. Получение 4,5-Cl-bsd

4,7-дибром-2,1,3-бензотиадиазол с количественным выходом образуется при взаимодействии btd с Br₂ в присутствии 47%-ого раствора HBr (схема 13) [32]. Реакция bsd с двумя эквивалентами Br₂ и сульфатом серебра в концентрированной серной кислоте при комнатной температуре приводит к 4,7-дибром-2,1,3-бензоселенадиазолу (4,7-Br₂-bsd). В случае хлора и йода реакция идет при 100°C с образованием смеси продуктов 4-X-bsd и 4,7-X₂-bsd (X = Cl, I) (схема 13) [2].

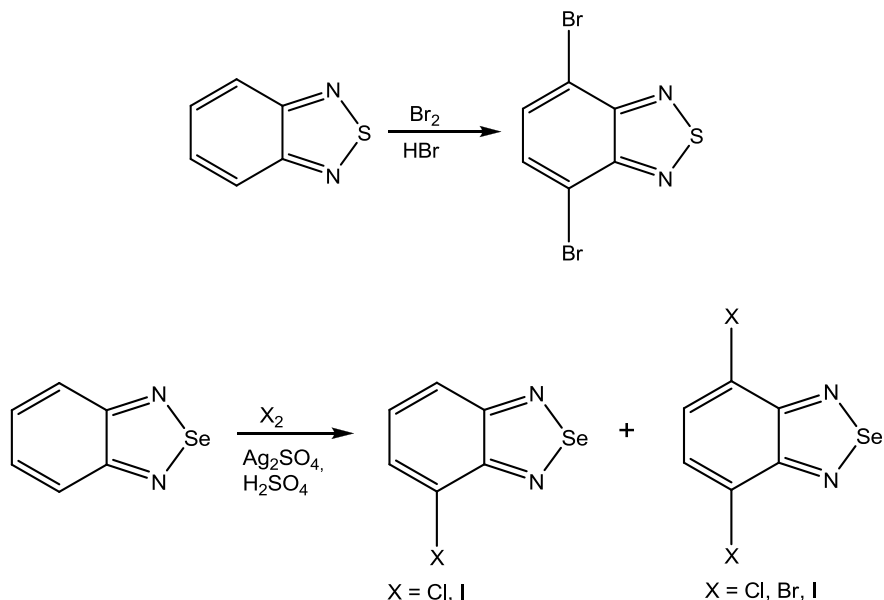


Схема 13. Реакции галогенирования bqd

Галогенидные производные bqd очень важны для дальнейшей функционализации путем замещения галогенов. Как правило, это производится с помощью реакций кросс-сочетания (присоединение ароматических [33-35], гетероароматических [36-38] или алифатических заместителей [10, 39, 40]) или реакций с аминами (схема 14) [41-43], позволяющих получать соединения с разными свойствами [4, 44, 45].

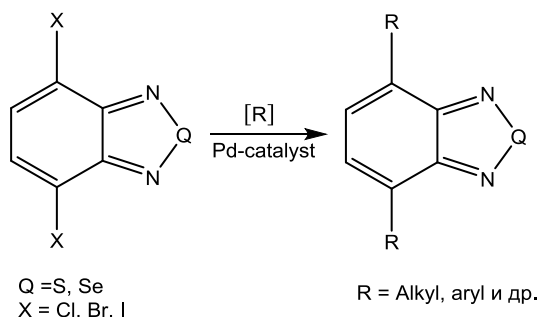


Схема 14. Получение производных из 4,7-Hal-bqd

Еще одним способом первичной модификации bqd является реакция хлорметилирования (схема 15). Атомы хлора в ди(хлорметил)производных обладают высокой реакционной способностью и в дальнейшем легко замещаются на другие заместители, придающие новые свойства bqd и расширяющие их применение [28, 46-49].

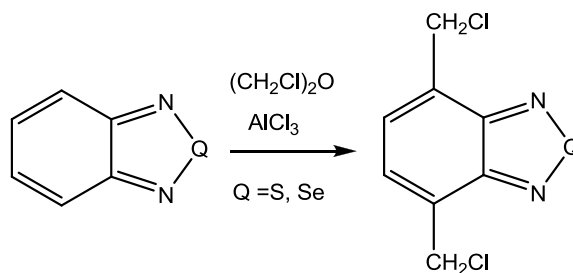


Схема 15. Реакция хлорметилирования bqd

Отдельным классом галогенированных bqd являются полифторированные производные, интерес к которым связан с повышенными электроакцепторными свойствами, а, следовательно, со способностью образовывать устойчивые анион-радикалы и комплексы с переносом заряда [50, 51]. Кроме того, отсутствие связей C–H позволяет ожидать интересные фотофизические свойства.

В работе [50] Зибаревым А.В. и соавторами описываются органические соединения, в которых в качестве заместителей помимо фторов присутствуют $R = Cl, CF_3$ (схема 16). Причем наличие фтора в *o*-положении к азоту позволяет применить еще один способ внутримолекулярного замыкания циклического фрагмента btd путем обработки $Ar^F-N=S=N-SiMe_3$ фторидом цезия в ацетонитриле (схема 16) [50].

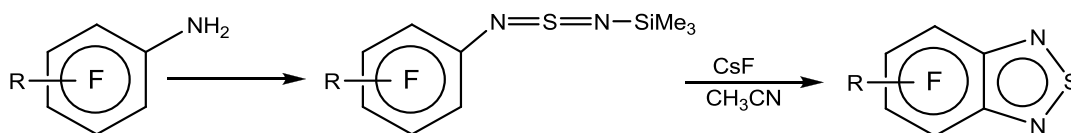


Схема 16. Синтез полифторированных btd внутримолекулярной конденсацией силилированных тиодиимидов

Полифторированные bsd могут быть получены взаимодействием соответствующих *o*-фенилендиаминов с оксидом или хлоридом селена (схема 17) [50].

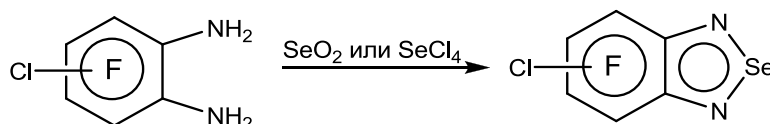


Схема 17. Синтез полифторированных bsd из *o*-фенилендиаминов

В работе [51] авторы описывают эффективный метод функционализации полифторированных bqd – нуклеофильное замещение фторов, которое протекает региоселективно. В зависимости от условий проведения реакции можно получать соединения, содержащие от 1 до 4 функциональных групп (OMe^- и Me_2N^-) (схема 18). Даль-

нейшее восстановление тиа- и селенадиазолов позволяет получить соответствующие замещенные 1,2-диаминобензолы.

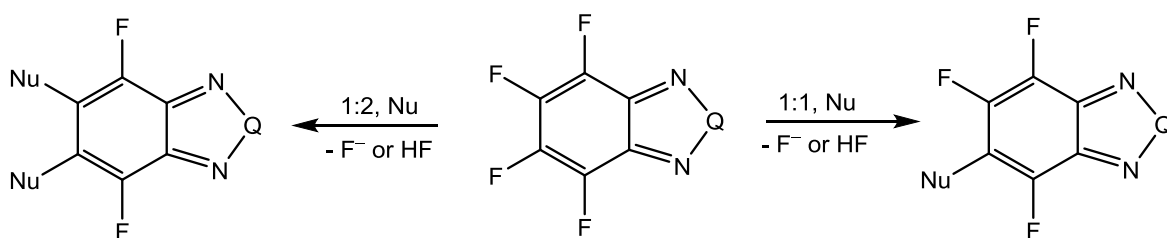


Схема 18. Нуклеофильное замещение в полифторированных bqd

Есть возможность получать моно- и дифтор-бензотиадиазолы с арильными заместителями в 4 и 7 положениях при взаимодействии с арилбромидами в присутствии палладиевого катализатора (схема 19) [52, 53].

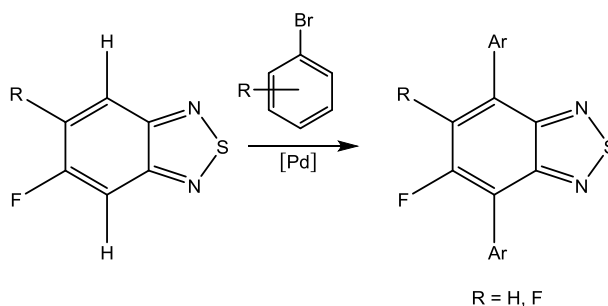


Схема 19. Реакция арирования фторпроизводных btd

2,1,3-Бензотиадиазол-5,6-дитиол (H_2btdas) образуется при взаимодействии соответствующего тиоцианатного производного с водным раствором сульфида натрия (схема 20) [54].

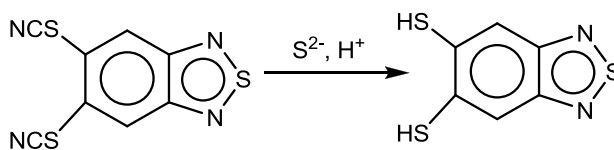


Схема 20. Синтез H_2btas

Рассмотренные выше реакции отображают способы введения функциональных групп в карбоцикл. Также в литературе существуют примеры функционализации по азоту гетероцикла, а именно реакции алкилирования.

При действии на bqd таких алкилирующих агентов, как диалкилсульфаты, тетрафторборат триметилксония или алкилиодиды, происходит присоединение алкила

к атому азота гетероцикла и образуются соответствующие четвертичные соли (схема 21) [55-58].

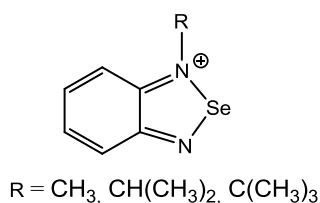


Схема 21. N-алкилпроизводные bsd

В случае btd происходит прямое алкилирование, а в случае bsd возможно два варианта: прямое алкилирование (схема 22) или взаимодействие N-алкилированного *орто*-фенилендиамина с селенистой кислотой в сухом спирте в присутствии NaI с образованием [N-alkyl-bsd]I [58].

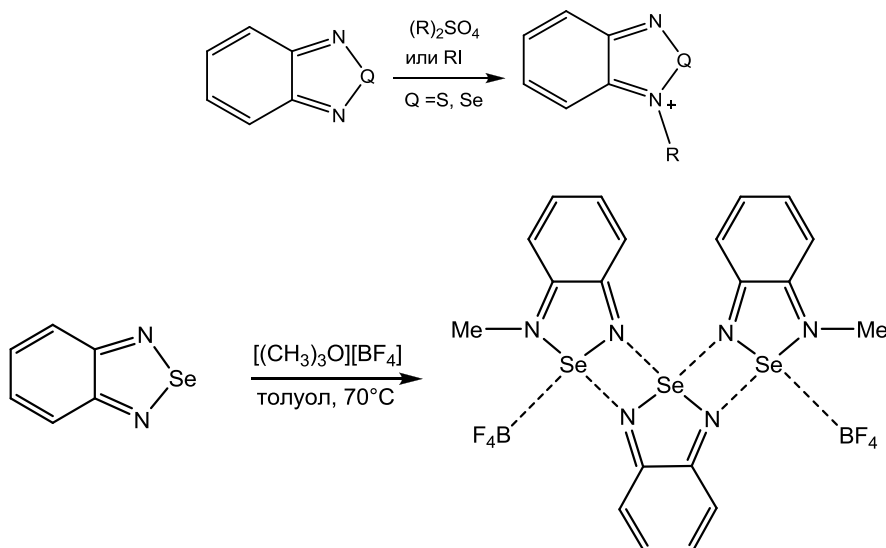


Схема 22. Реакции алкилирования по азоту

1.1.2. Некоторые особенности строения бензохалькогенадиазолов btd и bsd

Строение btd и bsd было впервые опубликовано в работе Луццати в 1951 году [59]. В более поздних работах [60] и [61] структуры были уточнены другими авторами. В Кембриджской структурной базе данных (версия 5.39, ноябрь 2017) находится 219 производных бензотиадиазолов и значительно меньше бензоселенадиазолов (52). Длины связей, относящиеся к гетероароматическому фрагменту, близки и находятся в пределах:

- а) для тиадиазольного гетероцикла: 1,595–1,638 Å (S–N); 1,319–1,362 Å (C–N); 1,409–1,457 Å (C–C);

б) для селенадиазольного гетероцикла: 1,773–1,808 (Se–N); 1,311–1,354 Å (C–N); 1,429–1,469 Å (C–C).

Существенное отклонение длин связей, связанное с изменением их кратности, в гетероцикле наблюдается при присоединении заместителей к атому азота (протонирование, алкилирование) [55-58].

Характерные особенности упаковок бензохалькогенадиазолов – наличие коротких межмолекулярных контактов $Q \cdots N$ ($Q = S, Se$) и π - π взаимодействий. Так, например, в кристаллических упаковках незамещенных btd и bsd наблюдаются короткие контакты $S \cdots N$ (3,215(7) Å) и $Se \cdots N$ (3,155(3) Å) (рис. 2), соответственно. Межплоскостное расстояние в этих соединениях равно 3,49 Å (btd) и 3,57 Å (bsd), что указывает на π - π взаимодействия (рис. 3) [60, 61].

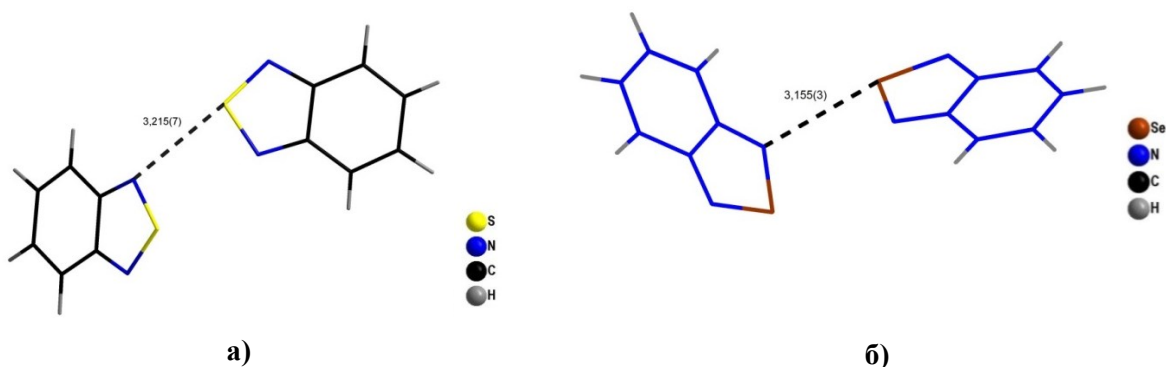


Рис. 2. Фрагменты упаковок btd (а) и bsd (б), в которых показаны короткие контакты $S \cdots N$

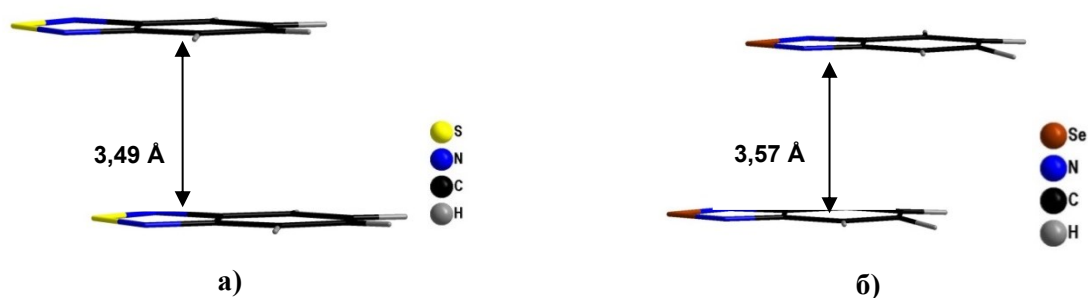


Рис. 3. Фрагменты упаковок btd (а) и bsd (б), в которых показаны π - π взаимодействия

1.1.3. Свойства 2,1,3 – бензохалькогенадиазолов (bqd)

1.1.3.1. Окислительно-восстановительные свойства

Как было сказано выше, bqd интересны своими окислительно-восстановительными свойствами. Они обладают положительным сродством к электрону, что позволяет получать стабильные анион-радикалы или комплексы с переносом заряда на их основе [62, 63]. Подобно 1,2,5-тиадиазолам, bqd могут восстанавли-

ваться в две стадии: сначала происходит одноэлектронное обратимое восстановление с образованием анион-радикала, дальнейшее восстановление приводит к разрушению гетероароматического фрагмента [62, 64, 65]. Исключением являются нитропроизводные bqd, в которых восстановление нитрогруппы происходит раньше, чем гетероароматического фрагмента [64]. В присутствии сильного восстановителя в протонных растворителях (M/H^+ , $M = Zn, Sn; HI$) происходит раскрытие тиadiaзольного кольца. Такие реакции часто используют для получения *o*-фенилендиаминов с различными заместителями, в тех случаях, когда их невозможно получить напрямую [66]. Известно, что в зависимости от природы заместителя потенциал восстановления ($E_{1/2}$) смещается относительно незамещенных bqd ($E_{1/2}(btd) = -1,51$ В, $E_{1/2}(bsd) = -1,38$ В) [62]. Так, в случае электронодонорных заместителей потенциал полуволны смещается в более отрицательную область, тогда как в случае электроноакцепторных заместителей – в положительную область по сравнению с незамещенными bqd [12, 40, 60, 67-69].

Как правило, bqd устойчивы к окислению ($E_{1/2}(btd) = 2,3$ В, $E_{1/2}(bsd) = 2,15$ В). При взаимодействии халькогенадиазолов и сильных окислителей в первую очередь разрушается бензольное кольцо с образованием тиadiaзол-дикарбоновых кислот и других соединений [70].

Анион-радикалы (схема 23) образуются при одноэлектронном восстановлении bqd металлическим натрием или калием в апротонных растворителях. Это было впервые установлено в 60-х годах методом ЭПР [71, 72]. Полученные данные подтверждают наличие одного неспаренного электрона в анион-радикале ($g = 2,004$) и демонстрируют расщепление на двух атомах азота и четырех атомах водорода [73, 74]. Также было исследовано взаимодействие перфторированного бензоселенадиазола с металлом (К или Na) в тетрагидрофуране и с помощью ЭПР подтверждено наличие анион-радикала [75]. В случае бензотиadiaзола была выделена соль в твердом виде $K^+(thf)(btd)^-$, и установлена кристаллическая структура с помощью РСА [76]. При восстановлении btd происходит удлинение связей S-N и укорочение связи C5–C6 [60, 76]. Также в литературе известны примеры стабильных радикалов на основе замещенных бензотиadiaзолов [26, 27].

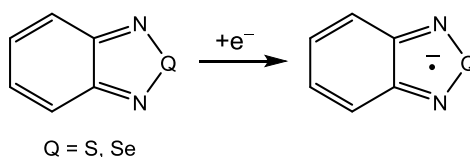


Схема 23. Получение анион-радикалов на основе bqd

Восстановление bqd может быть как полным, так и частичным. В случае последнего при переносе электрона с донора (восстановителя) на акцептор (bqd) возможно образование комплексов с переносом заряда (КПЗ) [77]. В работе [78] описан первый пример КПЗ, в котором одновременно в качестве донора и акцептора электронов выступают молекулы производных 2,1,3-бензотиадиазола: 4-NO₂-btd·4-NH₂-btd. Позднее были получены другие примеры КПЗ, в которых NH₂-btd выступает в качестве донора [79].

1.1.3.2. Фотофизические свойства 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd)

Интерес к бензохалькогенадиазолам во многом вызван их фотофизическими свойствами [4, 44]. За последние десять лет было опубликовано большое число статей, посвященных фотофизическим свойствам этих соединений. В настоящее время, в основном, исследуются органические производные bqd, в том числе полимерные, полученные на основе продуктов кросс-сочетания соответствующих 4,7-Br₂-bqd с непредельными производными тиофена. Благодаря фотофизическим свойствам эти соединения находят применения в производстве органических светодиодов (OLED) [80], солнечных батарей (OPV) [12, 81, 82], органических полупроводников (OFET) [83, 84]. Кроме того, производные btd используются в биологических исследованиях, например, как флуорофоры для селективного обнаружения двухцепочечной ДНК, определения концентрации ДНК, PCR анализов [44]. Также бензотиадиазолы находят применение в качестве флуоресцентных биологических меток. Например, нитропроизводное бензотиадиазола, изображенное на рис. 4 (не флуоресцирующее) может распознавать нормальные и раковые клетки. Попадая в клетку, фермент нитроредуктаза восстанавливает нитрогруппы до аминогрупп, и образующийся гетероцикл дает интенсивную красную флуоресценцию [44].

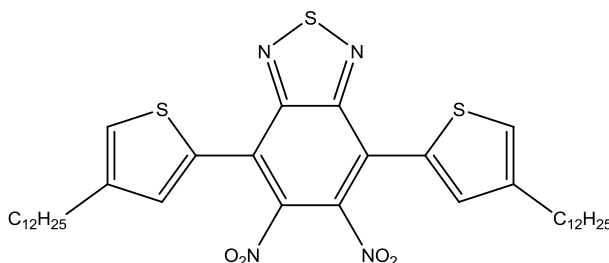


Рис. 4. Нитропроизводное btd, являющееся маркером раковых клеток

1.2. Синтез, строение и свойства координационных соединений с лигандами на основе bqd

В этой части рассмотрены методы синтеза, строение и свойства комплексных соединений *d* и *f*-элементов с бензохалькогенадиазолами. Она содержит два раздела: комплексы с незамещенными бензохалькогенадиазолами и комплексы с функционализированными бензохалькогенадиазолами.

1.2.1. Комплексы с незамещенными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами

Первые работы по координационным соединениям с незамещенными bqd были выполнены в 1970-х годах. В них содержатся достаточно противоречивые сведения о методах синтеза, составе и строении продуктов, что связано с отсутствием прямой структурной информации. Так, например, в одной из ранних работ утверждалось, что из водно-спиртовой смеси были получены нерастворимые комплексы состава $[\text{Cu}(\text{bqd})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{bsd})_2\text{Cl}_2]$ [85]. Однако позже другими авторами было установлено, что $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ в присутствии воды разрушается до водного хлорида меди и btd [86], поэтому получение его в водно-спиртовой среде сомнительно. Бензохалькогенадиазолы являются слабыми основаниями, и вода в этом случае является конкурирующим лигандом в образовании комплекса. Поэтому авторы работы [86] для синтеза $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ использовали безводный хлорид меди (II), а реакцию проводили в абсолютном этаноле. Комплексы с bsd оказываются более устойчивыми, чем с btd. Так, комплекс с $[\text{Cu}(\text{bsd})_2\text{Cl}_2]$ может быть получен и из водно-спиртовой (50%) смеси [87], однако при добавлении большого количества воды $[\text{Cu}(\text{bsd})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{bsd})_2\text{Cl}_2]$ также разрушаются до исходных реагентов.

В первых работах по координационной химии bqd выводы о составе продуктов и координации bqd к металлу атомом азота были сделаны на основании данных элементного анализа и ИК-спектроскопии. Например, в случае комплексов $[\text{Cu}(\text{bqd})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(\text{bqd})_2\text{Cl}_2]$, на основании наличия полос колебания связей $\text{Cu}-\text{Cl}_{(\text{конц.})}$ и $\text{Cu}-\text{Cl}_{(\text{мост.})}$ им было приписано димерное строение (рис. 5) [86, 87].

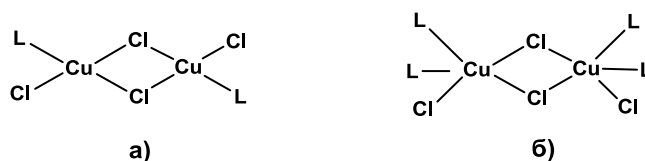


Рис. 5. Предположительное строение комплексов $[\text{Cu}(\text{bqd})\text{Cl}_2]$ (а) и $[\text{Cu}(\text{bsd})_2\text{Cl}_2]$ (б)

Однако единого мнения о способах координации бензохалькогенадиазолов к металлам не было: одни авторы считали, что лиганд координируется к металлу через атом халькогена [88, 89], другие – через атом азота [85, 86, 90]. Надежная характеристика комплексов могла быть сделана только на основании прямого рентгеноструктурного исследования. Работы по изучению структуры комплексов bqd стали появляться в 1980-х годах. Они показали, что во всех координационных соединениях, известных на сегодняшний день, присутствует координация только атомами азота. В зависимости от того, оба атома азота координируются к ионам металлов или один из них, возможно образование координационных полимеров, а также полиядерных или моноядерных молекулярных комплексов.

1.2.1.1. Координационные полимеры

Координационные полимеры с bqd можно разделить на 2 типа. К первому из них относятся соединения, в которых bqd выступают линкерами отдельных ионов металла, которые в свою очередь связаны неорганическими анионами – галогенидами, NO_3^- , ClO_4^- . Второй тип – координационные полимеры, в которых bqd выступают линкерами дискретных полиядерных комплексных фрагментов, в которых ионы металлов прочно связаны между собой другими органическими лигандами, но имеют лабильные терминальные группировки. Таковыми являются, например, «китайские фонарики» – карбоксилаты меди(I) $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{L}_2]$, где L – лабильный терминальный лиганд.

Координационные полимеры первого типа получают взаимодействием bqd с солями MX (Cu, Ag) и MX_2 (M = Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Zn, Cd, Hg), где $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , ClO_4^- .

При взаимодействии CuCl, CuCl₂ и CoX₂ (X = Cl, Br) с btd в органических растворителях были получены комплексы состава $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$, $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]_n$ и $[\text{Co}(\text{btd})\text{X}_2]_n$. Было установлено, что при добавлении даже большого избытка btd в этих реакциях образуются только продукты с соотношением M:L 1:1, что коррелирует с результатами, описанными выше [86]. Комплекс $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$ помимо прямого метода из хлорида меди (I) может быть получен восстановлением $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]_n$ медной проволокой [91, 92].

Комплексы $[\text{M}(\text{btd})\text{X}_2]_n$ (M = Cu, Co) и $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$ имеют 2D-полимерное строение. Бензотиадиазол во всех случаях является мостиковым лигандом и координирует-

ся атомами азота. Мостиковыми также являются атомы галогенов, которые связывают между собой атомы металлов по другому направлению (рис. 6).

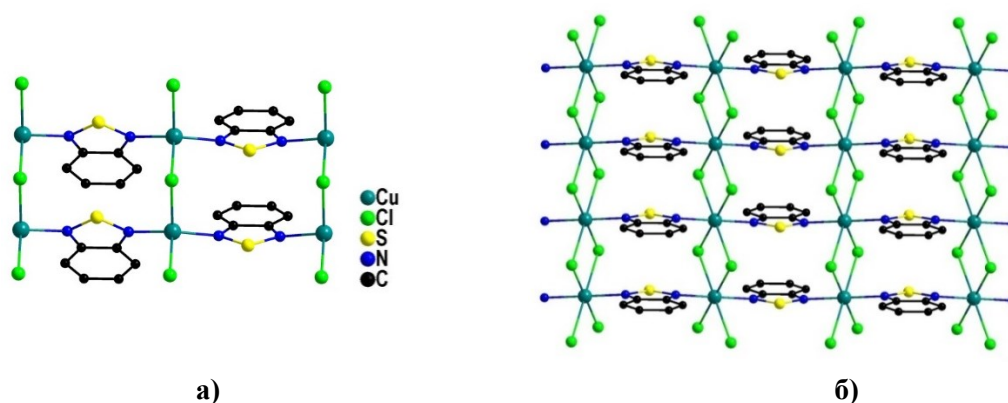


Рис. 6. Строение комплексов: а) $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}]_n$; б) $[\text{M}(\text{btd})\text{Hal}_2]_n$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}$) (на примере меди)

Комплексы меди $\{[\text{Cu}_2(\text{btd})_3(\text{ClO}_4)]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{thf}\}_n$ и $[\text{Cu}(\text{NO}_3)\text{btd}]_n$ были получены в реакциях $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с btd в присутствии металлической меди. Оба соединения имеют строение 2D полимеров, которые состоят из шестичленных колец $\{\text{Cu}_6\text{btd}_6\}$ или $\{\text{Cu}_6\text{btd}_4(\text{NO}_3)_4\}$. Эти кольцевые фрагменты соединены мостиковыми btd лигандами (рис. 7). В случае нитратного комплекса в кристаллической упаковке имеются π - π взаимодействия. Для этого соединения также была измерена удельная электропроводность ($5 \cdot 10^{-7}$ См/см) [93].

При взаимодействии перхлората серебра с btd в ацетоне образуется $[\text{Ag}(\text{btd})\text{ClO}_4]_n$. В этом случае строение комплекса представляет собой полимерную цепь, где атомы металла связаны мостиковыми бензотиадиазолами (рис. 8) [93].

В реакции нитрата серебра с двукратным избытком bsd в смеси растворителей ацетонитрил/вода (2:1) с высоким выходом был получен комплекс серебра с селенадиазолом $\{[\text{Ag}(\text{bsd})_2\text{NO}_3] \cdot 0,5\text{bsd}\}_n$. В зависимости от температуры проведения реакции были выделены две полиморфные модификации $\{\alpha\text{-}[\text{Ag}(\text{bsd})_2\text{NO}_3] \cdot 0,5\text{bsd}\}_n$ и $\{\beta\text{-}[\text{Ag}(\text{bsd})_2\text{NO}_3] \cdot 0,5\text{bsd}\}_n$ [94].

При взаимодействии хлорида ртути с bsd были получены $[\text{HgCl}_2(\text{bsd})]_n$ и $[\text{HgCl}_2(\text{bsd})_2]_n$ [95]. Образование соответствующих комплексов зависит только от мольного соотношения исходных реагентов и не зависит от температуры. При проведении реакции с избытком bsd всегда образуется $[\text{HgCl}_2(\text{bsd})_2]_n$, тогда как увеличение концентрации соли ртути приводит к образованию $[\text{HgCl}_2(\text{bsd})]_n$.

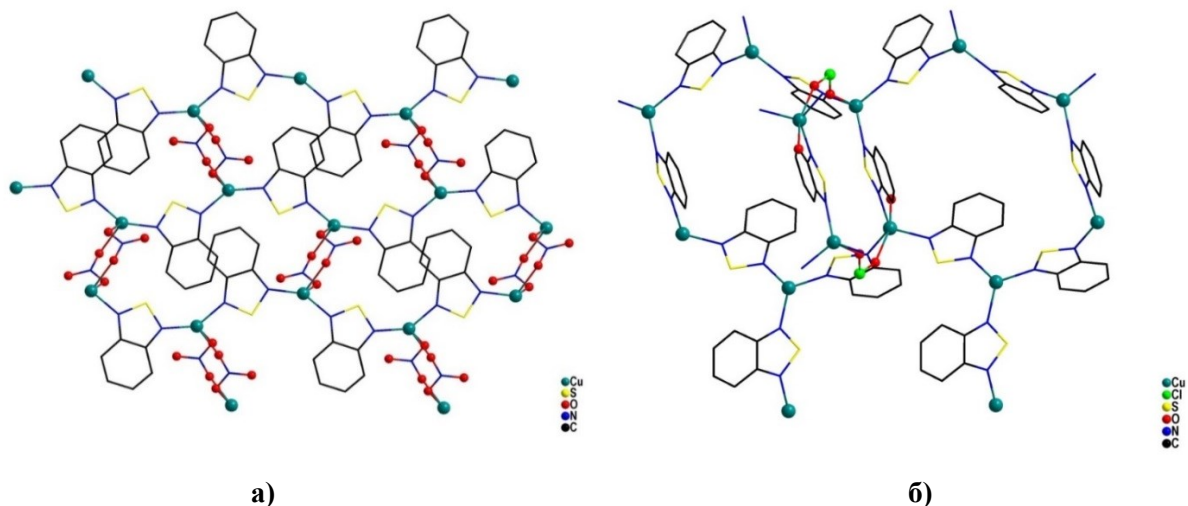


Рис. 7. Строение комплексов $\{[Cu_2(btd)_3(ClO_4)]ClO_4 \cdot 2thf\}_n$ (а) и $[Cu(NO_3)btd]_n$ (б)

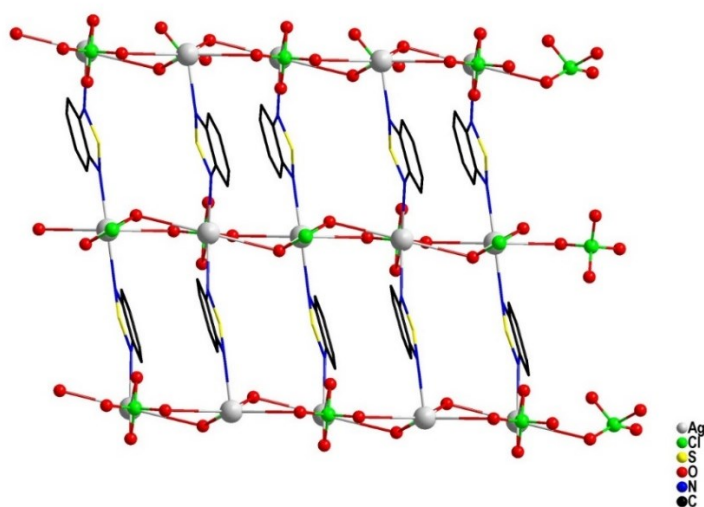


Рис. 8. Строение комплекса $[Ag(btd)ClO_4]_n$

Комплекс $[HgCl_2(bsd)]_n$ имеет строение 2D полимера. Вдоль оси a атомы ртути связаны мостиковыми атомами галогенов, в то время как вдоль оси b полимерные цепи образованы мостиковыми bsd . Кристаллическая упаковка имеет схожее строение с вышеописанными комплексами $[M(btd)Hal_2]$ ($M = Cu, Co$) (рис. 6б). $[HgCl_2(bsd)_2]_n$ имеет строение полимерной цепи (1D). Атомы ртути связаны между собой мостиковыми атомами хлора, а бензоселенадиазол координируется монодентатно (рис. 9а). В кристаллической упаковке соседние слои связаны между собой через короткие парные контакты $Se \cdots N$ (2,8748 Å) (рис. 9б).

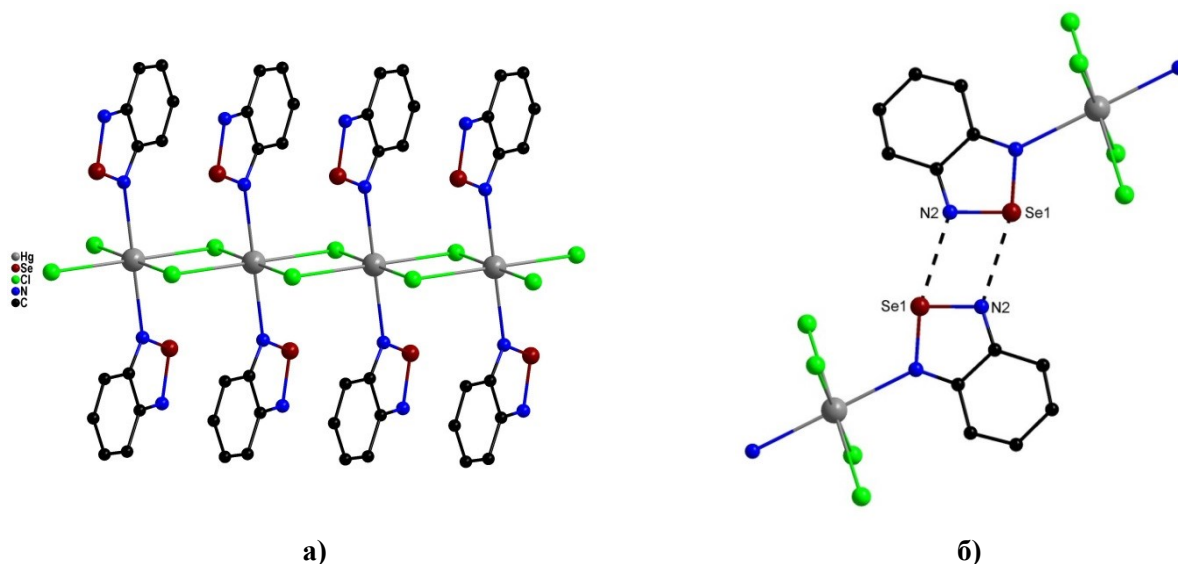


Рис. 9. а) Структура комплексов $[MCl_2(bsd)_2]_n$ ($M = Hg, Mn, Cd$), показано на примере комплекса ртути; б) фрагмент упаковки с межмолекулярными контактами $Se \cdots N$

Координационные соединения Mn, Cd, Fe, Co и Ni были получены наслаиванием этанольных растворов MCl_2 на раствор bsd в ДМСО в эквимолярном соотношении исходных реагентов [96]. В случае Mn и Cd образуются комплексы состава $[MCl_2(bsd)_2]_n$, которые являются изоструктурными $[HgCl_2(bsd)_2]_n$ (рис. 9). В случае Fe, Co, Ni полученные комплексы имеют другой состав – $[MCl_2(ДМСО)_2(bsd)]_n$, где к центральному атому металла дополнительно координированы две молекулы ДМСО. В этом случае полимерная цепь образована фрагментами $\{M(ДМСО)Cl_2\}$, которые связаны через мостиковый селенадиазол. В обоих случаях координационное окружение центрального атома – октаэдр (рис. 10).

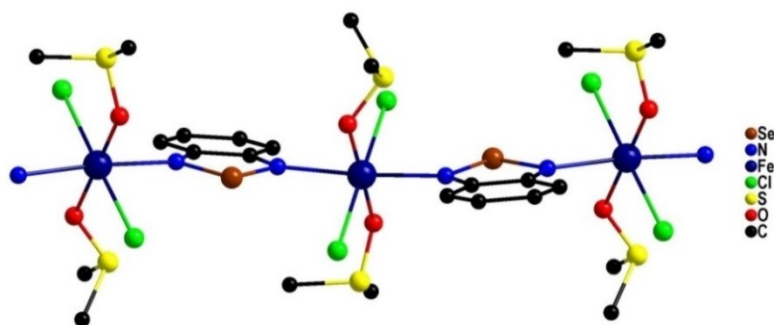


Рис. 10. Структура комплексов $[MCl_2(ДМСО)_2(bsd)]_n$

Типичными представителями координационных полимеров второго типа являются, например, соединения, полученные на основе «китайских фонариков» – карбоксилатов меди(I) $[Cu_2(O_2CMe)_4L_2]$, где L – лабильный терминальный лиганд. Заме-

щение одного лабильного лиганда в таких соединениях на bqd и дальнейшая конденсация получившихся промежуточных комплексов $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{L}(\text{bqd})]$ с выделением второго L из координационной сферы должно приводить к полимерным структурам, в то время как замещение сразу двух L на bqd – к молекулярным комплексам, но их частичная диссоциация также приводит к полимеризации через bqd, выступающих линкерами.

В работе [97] был структурно охарактеризован координационный полимер $[\text{Cu}_2(\text{btd})(\text{O}_2\text{CCMe}_3)_4]$, однако описание синтеза этого соединения не приводится. Соединение имеет строение полимерной цепи, триадиазольный лиганд в этом случае является мостиковым и координируется атомами азота гетероцикла. Каждый атом меди имеет квадратно-пирамидальное окружение.

В работе [98] описано, что взаимодействие $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ с btd в соотношении 1:1 в ацетонитриле приводит к образованию зеленого осадка. Авторы приписывают ему состав $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{btd}]$ и на основании низкой растворимости в разных растворителях предполагают, что комплекс имеет полимерное строение. Однако получить монокристалл этого соединения не удалось.

Молекулярный биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{btd}_2]$ был получен при взаимодействии $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ с избытком триадиазола (1:5, 1:7, 1:8) в ацетонитриле. Было обнаружено, что аналогичная реакция с недостатком btd в метаноле приводит к полимеру $\{[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4\text{btd}_2]\}_n$, но при повышении концентрации btd образуется молекулярный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{btd}_2]$. Координационная полимеризация наблюдалась также при кипячении в метаноле $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4\text{btd}_2]$ и $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, приводящем к $\{[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4\text{btd}_2]\}_n$ (схема 24).

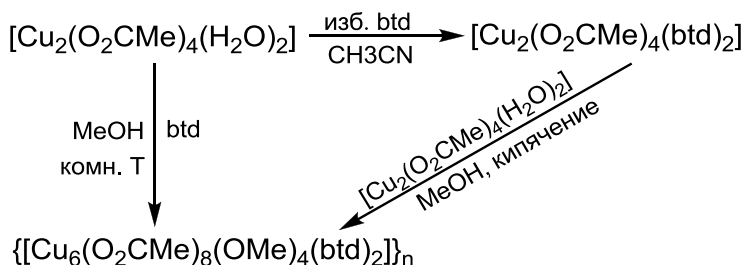


Схема 24. Синтез btd/ацетатных комплексов меди

Строение $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{btd})_2]$ и $\{[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4\text{btd}_2]\}_n$ было установлено с помощью РСА [97, 98]. Как отмечалось выше, гетеролигандный комплекс $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{btd})_2]$ является молекулярным, лиганд btd координируется к меди од-

ним атомом азота. Каждый атом меди имеет квадратно-пирамидальное окружение (рис. 11). $[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4\text{btd}_2]$ имеет полимерное строение (2D), в этом случае лиганд является мостиковым, связывая разные атомы меди в полимерную цепь вдоль одной оси (рис. 12).

Координационный полимер был получен также взаимодействием $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ с бензотиадиазолом в эквимольных количествах в ацетоне. Комплекс имеет состав $[\text{Cu}(\text{btd})(\text{HPO}_3\text{F})]_n$. Его строение – 2D координационный полимер, состоящий из шестичленных колец $[\text{Cu}_6(\text{btd})_4(\text{HPO}_3\text{F})_4]$, связанных между собой мостиковыми btd лигандами (рис. 13) [93].

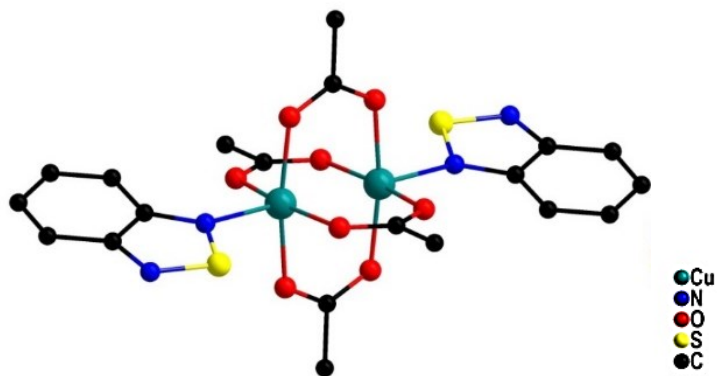


Рис. 11. Строение комплекса $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CMe})_4(\text{btd})_2]$

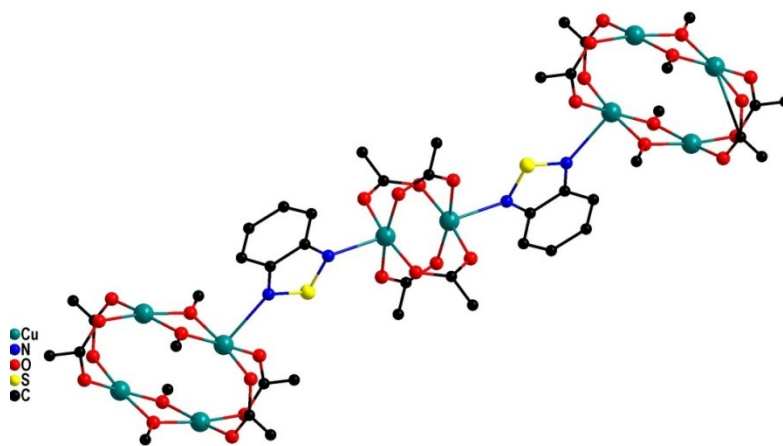


Рис. 12. Строение комплекса $[\text{Cu}_6(\text{O}_2\text{CMe})_8(\text{OMe})_4\text{btd}_2]$

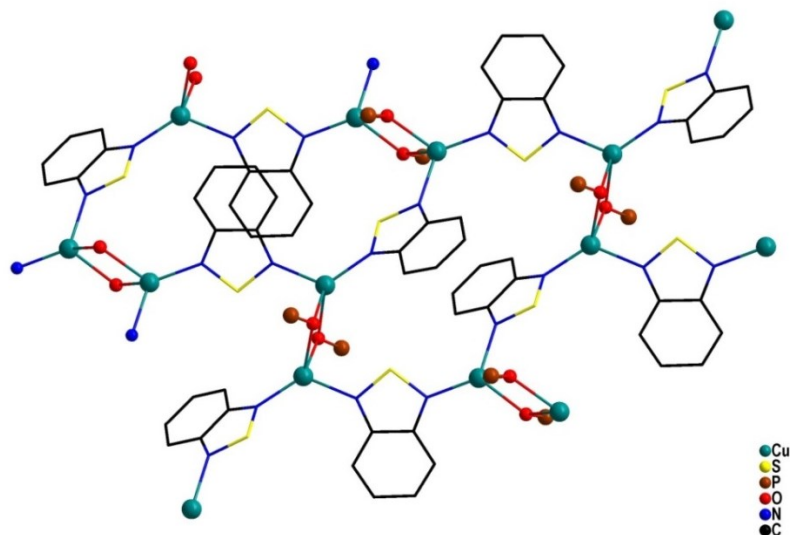


Рис. 13. Строение комплекса $[\text{Cu}(\text{btd})(\text{HPO}_3\text{F})_n]$

Соединения $[\text{Ag}_3(\text{btc})(\text{bsd})_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ag}_3(\text{ctc})(\text{bsd})_3] \cdot 1,5\text{bsd} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_3\text{btc} = 1,3,5$ -бензолтрикарбоновая кислота и $\text{H}_3\text{ctc} = 1,3,5$ -циклогексантрикарбоновая кислота), также представляют собой координационные полимеры, в которых сложный поляидерный фрагмент «сшит» в полимерные цепи лигандом bsd . Эти соединения были получены из свежеприготовленного аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и bsd в присутствии соответствующих трехосновных кислот (рис. 14) [99].

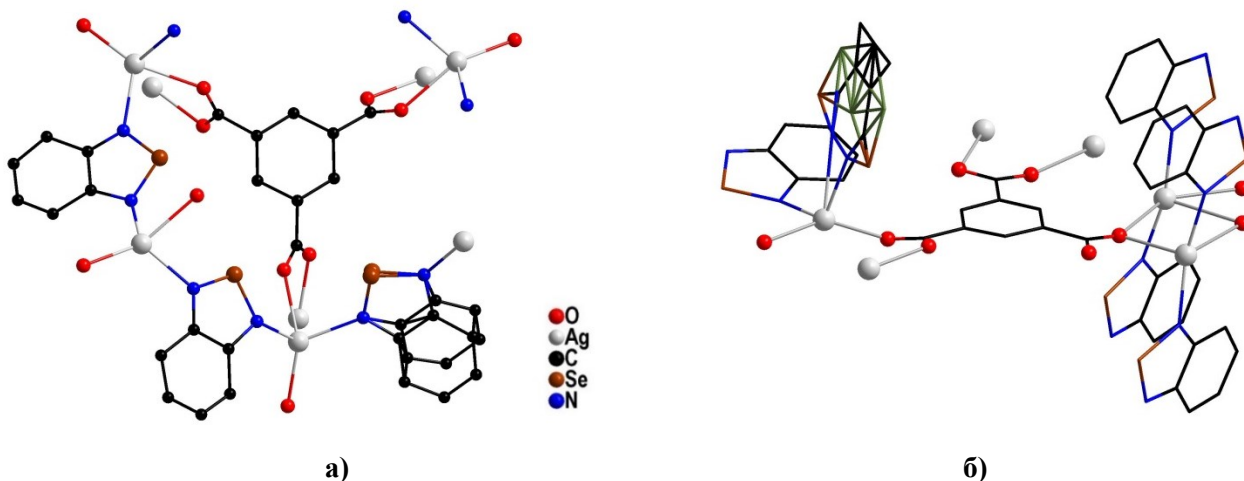


Рис. 14. Строение комплексов $[\text{Ag}_3(\text{btc})(\text{bsd})_6] \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (а) и $[\text{Ag}_3(\text{ctc})(\text{bsd})_3] \cdot 1,5\text{bsd} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (б)
(в обоих случаях наблюдается разупорядочение bsd по двум позициям)

Отдельно можно отметить порфириновые комплексы. Такие примеры были получены для обоих халькогенадиазолов. Гетерометаллический полимерный комплекс $[\text{NiOETPP}(\text{btd})_2\text{Ag}]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (OETPP = 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,10,15,20-tetraphenylporphyrin) (II или III) образуется в результате окисления исходного порфиринового комплекса никеля перхлоратом серебра AgClO_4 в присутствии бензотиadia-

зола [100]. С бензоселенадиазолом был получен другой порфириновый комплекс $[\text{NiOETNP}(\text{bsd})_2]$ (OETNP = 2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-5,10,15,20-tetranitroporphyrin) [101].

1.2.1.2. Молекулярные комплексы с лигандами *bqd*

В реакции GaCl_3 с *btd* из смеси толуол/эфир (60:40) был выделен $[\text{GaCl}_3(\text{btd})_2]$ [102]. Кипячение безводных солей Zn^{2+} и Cu^{2+} с бензоселенадиазолом в соотношении 1:2 в сухом метаноле в течение двух часов и последующем охлаждении до комнатной температуры приводит к образованию комплексов $[\text{ZnCl}_2(\text{bsd})_2]$ и $[\text{CuBr}_2(\text{bsd})_2]$ [103, 104]. Во всех полученных соединениях халькогенадиазольные лиганды координируются монодентатно атомами азота (рис. 15).

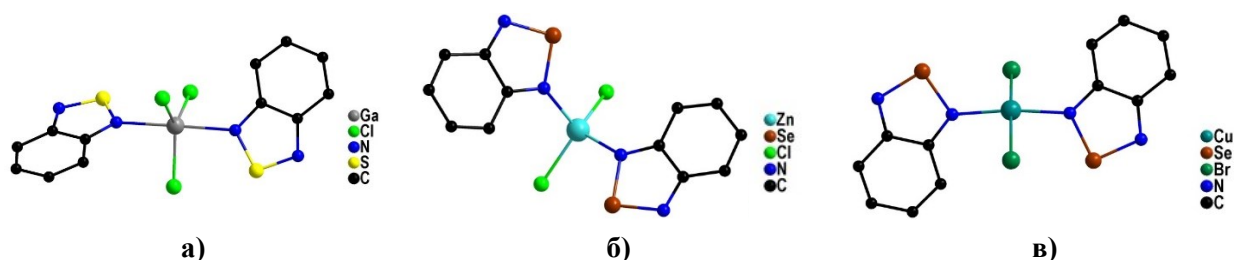


Рис. 15. Строение комплекса $[\text{GaCl}_3(\text{btd})_2]$ (а); строение комплекса $[\text{ZnCl}_2(\text{bsd})_2]$ (б); строение комплекса $[\text{CuBr}_2(\text{bsd})_2]$ (в)

Молекулярный биядерный комплекс Ir образуется в реакции $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с *btd* в толуоле. В этом случае триадиазол внедряется в димер, разрывая хлоридные мостики. В результате был получен комплекс состава $[\text{Ir}_2\text{Cp}_2^*\text{Cl}_4(\mu\text{-btd})]$, в котором *btd* является мостиковым (рис. 16) [105].

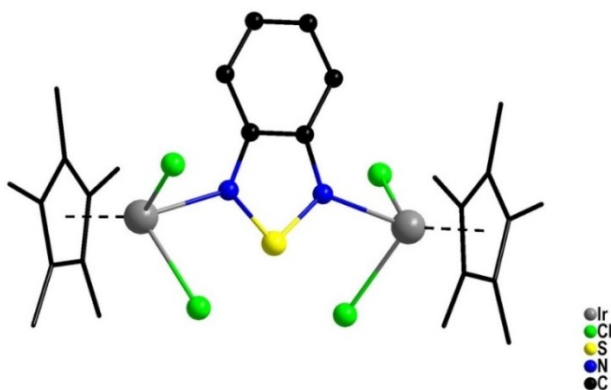


Рис. 16. Строение комплекса $[\text{Ir}_2\text{Cp}_2^*\text{Cl}_4(\mu\text{-btd})]$

Комплексы $\text{Ru}(\text{II})$ – $[\text{RuCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)(\text{bqd})]$ – были получены взаимодействием $[\text{RuCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)_3]$ с бензохалькогенадиазолами [106]. В этом случае *bqd* замещают

лиганд PPh_3 , который достаточно лабилен в $[\text{RuCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)_3]$. Для комплексов осмия PPh_3 не является легко уходящей группой, поэтому в качестве исходного соединения был выбран $[\text{OsH}(\text{CO})(\text{NCMe})_2(\text{PPh}_3)_2]\text{ClO}_4$, взаимодействие которого с Et_4NCl и btd приводит к аналогичному комплексу состава $[\text{OsCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)(\text{btd})]$ [107].

В случае $[\text{RuCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)(\text{btd})]$ кристаллы были выделены из смеси ацетон/этанол, и выполнен рентгеноструктурный анализ. Бензотиадиазол координируется атомом азота гетероцикла, и атом рутения имеет октаэдрическое окружение (рис. 17). В кристаллической упаковке также имеются короткие межмолекулярные $\text{S}\cdots\text{N}$ контакты [106].

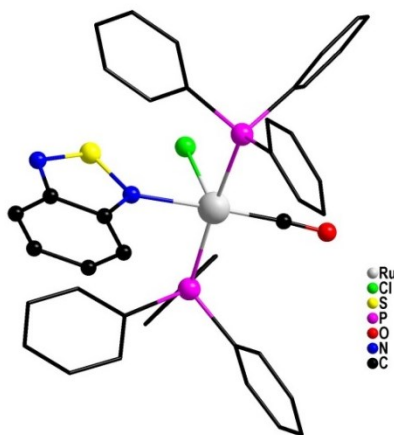


Рис. 17. Структура комплекса $[\text{RuCl}(\text{H})\text{CO}(\text{PPh}_3)(\text{btd})]$

По всей видимости, молекулярное строение имеют также комплексы родия(III) и родия(I), однако структурная информация о них отсутствует.

В реакции $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ с bqd в водно-спиртовой среде при нагревании происходит замещение галогенидов внутри координационной сферы на bqd (схема 25) [89]. Взаимодействие $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6]$ с бензотиадиазолом приводит к образованию димерного комплекса следующего состава $[\text{Rh}_2(\text{btd})_4\text{Br}_6]$. В свою очередь, $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{Br}_3]$ может быть получен из диметилсульфоксидного комплекса родия $\text{Na}[\text{Rh}(\text{dmsO})_2\text{Br}_4]$ (схема 25) [108].

При изучении термической устойчивости мономерных комплексов $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{X}_3]$ было обнаружено, что термическое превращение происходит в три стадии. Первый эндотермический пик соответствует образованию биядерного комплекса состава $[\text{Rh}_2(\text{btd})_4\text{X}_6]$ [108]. Это было подтверждено с помощью ИК-спектров: в длинноволновой области присутствуют полосы поглощения, соответствующие концевым Rh-X и мостиковым Rh-X-Rh связям. Также из данных ИК-спектроскопии на основании по-

явления полосы 420 см^{-1} был сделан ошибочный вывод о координации лиганда к металлу через атом серы [89]. Взаимодействие комплексов $[\text{Rh}(\text{btd})_3\text{X}_3]$ с газообразным аммиаком приводит к частичному замещению халькоген-азотных лигандов (схема 25) [109].

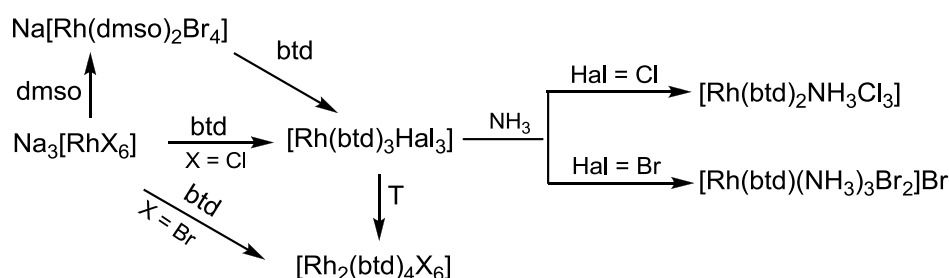


Схема 25. Синтез комплексов Rh с btd

$[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{btd})\text{Cl}]$ может быть получен взаимодействием мостикового карбонильного комплекса родия $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ с бензотиадиазолом. Он также вступает в реакцию с газообразным аммиаком, как в твердом виде, так и в растворе, что приводит к замещению btd и образованию аммиачного комплекса $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}]$ [110].

1.2.1.3. Комплексы с лигандами $(\text{bqd})^-$

Возможность восстановления bqd до анион-радикального состояния в координационной сфере металла была реализована на примере карбонильных комплексов металлов 6 группы [111-113]. Действием bqd на $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) в THF и перекристаллизация из ацетона приводит к образованию $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bqd})]$. Дальнейшее взаимодействие полученных соединений с $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ приводит к образованию биядерных комплексов состава $[(\text{M}(\text{CO})_5)_2(\text{bqd})]$. Восстановление $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bqd})]$ свежеприготовленным калиевым зеркалом приводит к $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bqd})]^-$ (схема 26). С помощью ЯМР и ЭПР спектроскопии было установлено, что bqd^- координируются через атом азота. Моно- и биядерные комплексы Mo и W с анион-радикальными bqd^- могут быть также получены прямым взаимодействием $[\text{M}(\text{CO})_5\text{THF}]$ с солями анионов bqd^- .

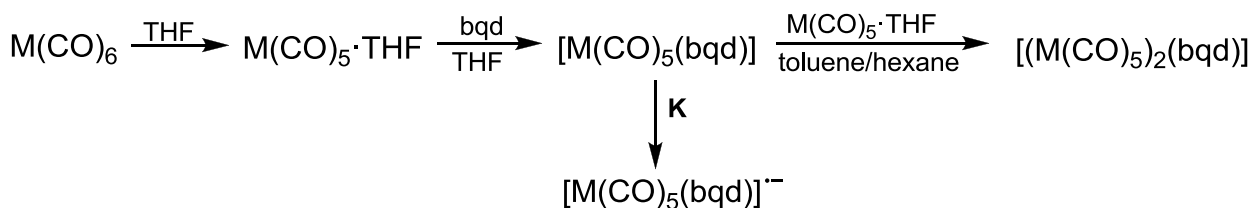


Схема 26. Синтез комплексов $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bqd})]$, $[(\text{M}(\text{CO})_5)_2(\text{bqd})]$, $[\text{M}(\text{CO})_5(\text{bqd})]^-$

1.2.2. Комплексы с замещенными бензохалькогенадиазолами

На схеме 27 представлено большинство производных bqd, с которыми были получены комплексы переходных металлов. Как и в случае с незамещенными bqd, существенная часть работ по комплексам с ними не содержит структурной информации. В табл. 1 приведены координационные соединения, опубликованные именно в этих работах. К выводам о строении этих комплексов следует относиться с осторожностью, однако некоторые результаты и выводы заслуживают внимания. Например, было установлено, что по своим свойствам комплексы с замещенными bqd близки к соединениям с незамещенными bqd. Как уже было сказано, для комплекса $[\text{Cu}(\text{btd})\text{Cl}_2]$ характерно разрушение в присутствии воды [86]. Такое явление было обнаружено и для комплексов меди с нитропроизводными тиadiaзолов (4-нитро- и 5-нитробензотиadiaзол). Было установлено, что для синтеза комплексов $[\text{Cu}(4\text{-NO}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]$ следует избегать водных сред [86, 87]. По ИК-спектрам комплексов меди с нитропроизводными было установлено, что лиганд координируется только атомом азота гетероцикла к центральному атому. Нитрогруппа в координации не участвует, то есть нитропроизводные бензохалькогенадиазолов являются монодентатными лигандами, как и алкилзамещенные bqd. И в том, и в другом случае заместитель в углеродном цикле bqd оказывает только электронное влияние, являясь акцептором или донором электронов. Кроме того, наличие некоординирующегося заместителя в положении 4 создает стерические проблемы, делая практически невозможной бидентатную координацию bqd.

Так, изучение строения комплекса $[\text{Cu}(4\text{-Me-btd})\text{I}]$ методом РСА показало, что лиганд координируется терминально – только одним атомом азота гетероцикла (рис. 18) [114]. Координация вторым невозможна из-за стерических затруднений. Соединение имеет строение полимерной цепи, в которой атомы металлов связаны мостиковыми атомами йода.

Производные bqd с функциональными группами, способными к координации, представляют интерес, т.к. дают большую вариативность способов координации и, соответственно, богатство структур – полимерных и молекулярных.

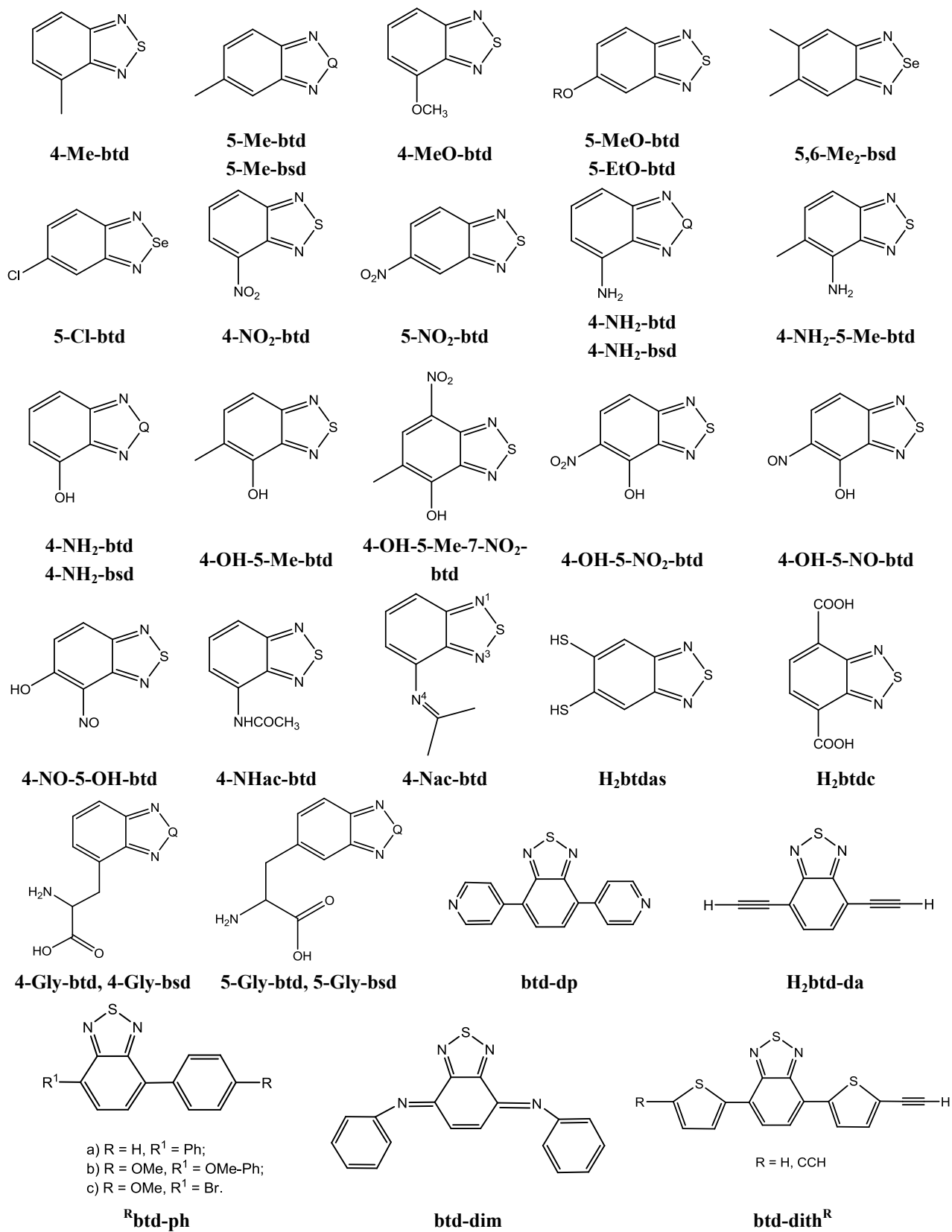


Схема 27. Производные бензохалькогенадиазолов, с которыми получены координационные соединения переходных металлов

Примеры комплексов переходных металлов с производными bqd

L	Комплексы	Литература
4-Me-btd	[RhL ₃ Cl ₃], [Rh(CO) ₂ LCl]	[89, 110]
5-Me-btd	[RhL ₃ Cl ₃], [Rh(CO) ₂ LCl], [PdL ₂ Cl ₂]	[89, 110, 115]
4-MeO-btd	[PdL ₂ Cl ₂], [Rh(CO) ₂ LCl]	[110, 115]
5-MeO-btd	[Rh(CO) ₂ LCl]	[89]
5-EtO-btd	[RhL ₃ Cl ₃], [Rh(CO) ₂ LCl]	[89, 110]
4-NO ₂ -btd	[CuL ₂ Cl ₂]	[86]
5-NO ₂ -btd	[CuL ₂ Cl ₂]	[86]
4-NH ₂ -5-Me-btd	[PdL ₂ Cl ₂]	[115]
4-NO-5-OH-btd	[PdL ₂], [CoL ₃], [FeL ₂]	[115, 116]
4-OH-5-Me-btd	[Pd(LH) ₂ Cl ₂], [CoL ₂], [Cu(LH)Cl ₂] ₂	[115, 116]
4-OH-5-Me-7-NO ₂ -btd	[CoL ₃]	[116]
4-OH-5-NO ₂ -btd	[CuL ₂], [Co(LH)(OH) ₂] ₂	[116]
4-OH-5-NO-btd	[PdL ₂], CoL ₃ , [FeL ₂]·LH	[115, 116]
4-NHac-btd	[PdL ₂ Cl ₂]	[115]
4-Gly-btd	[Cu(LH)Cl ₂], [CuL ₂]·2H ₂ O,	[117]
5-Gly-btd	[Cu(LH) ₂ Cl ₂], [Pt(LH) ₂ Cl ₂]	[117]
5-Me-bsd	[CdLCl ₂], [CuLCl ₂]	[85]
5,6-Me ₂ -bsd	[CdLCl ₂], [CuLCl ₂]	[85]
5-Cl-bsd	[CdLCl ₂], [CuLCl ₂], [RhL ₃ Cl ₃], [PdL ₂ Cl ₂]	[89]
4-Gly-bsd	[Cu(LH)Cl ₂]	[117]
5-Gly-bsd	[Cu(LH) ₂ Cl ₂], [Pt(LH)Cl ₂]	[117]

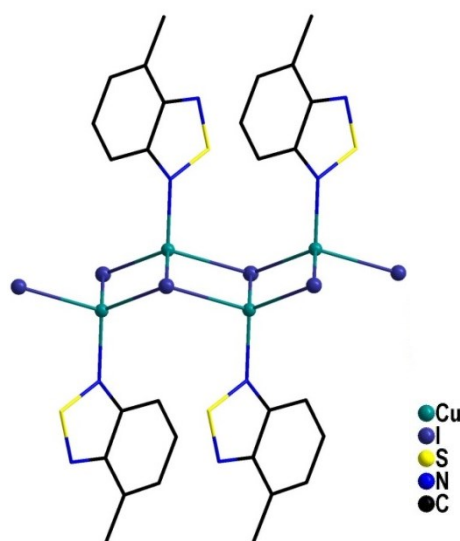


Рис. 18. Строение комплекса [Cu(4-Me-btd)I]

Далее будут рассмотрены комплексы с функционализированными bqd, имеющими донорные группы, способные к координации к атому металла.

1.2.2.1. Комплексы с 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом

В работе [116] были получены комплексы меди, кадмия и кобальта с 4-гидрокси-2,1,3-бензотиадиазолом. Реакции проводились путем добавления водного раствора солей металлов к раствору 4-ОН-btd в 1%-ом растворе ацетата натрия, добавление которого приводит к образованию депротонированной формы $(4\text{-O-btd})^-$. Было выдвинуто предположение о том, что лиганды являются бидентатными, и образуют хелатные комплексы. По данным элементного анализа и ИК-спектроскопии были предложены следующие составы комплексов – $[\text{Cu}(4\text{-OH-btd})\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(4\text{-O-btd})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Cd}(4\text{-O-btd})_2]$. Таким образом, в случае меди лиганд координируется в виде протонированной формы. Однако в работе других авторов было опровергнуто образование такого комплекса [118]. В тех же условиях был получен комплекс другого состава $[\text{Cu}(4\text{-O-btd})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в котором лиганд находится в депротонированной форме. Кроме того, в этой же работе были получены соединения палладия, кадмия и серебра. Комплексы палладия были выделены как с протонированной, так и с депротонированной формой лиганда ($[\text{Pd}(4\text{-HO-btd})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Pd}(4\text{-O-btd})_2]$). Последний был получен взаимодействием водных растворов Na_2PdCl_4 и $\text{Na}(4\text{-O-btd})$ в соотношении 1:2. Комплекс кадмия $[\text{Cd}(4\text{-O-btd})\text{Br}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ может быть получен при добавлении концентрированного раствора аммиака к реакционной смеси CdBr_2 и 4-ОН-btd. Также в этой работе был получен комплекс $[\text{Ag}(4\text{-HO-btd})\text{NO}_3]$.

Принципиально возможные типы координации 4-ОН-btd и O-btd^- представлены на схеме 28. В работе [118] на основании данных электронной и ИК-спектроскопии авторы сделали вывод, что протонированный лиганд координируется по II и III типу, а для депротонированного лиганда оказывается предпочтительна координация по IV типу.

Позднее были получены комплексы с 4-ОН-btd, которые были структурно охарактеризованы, что позволило однозначно установить способы координации этого лиганда в депротонированной форме.

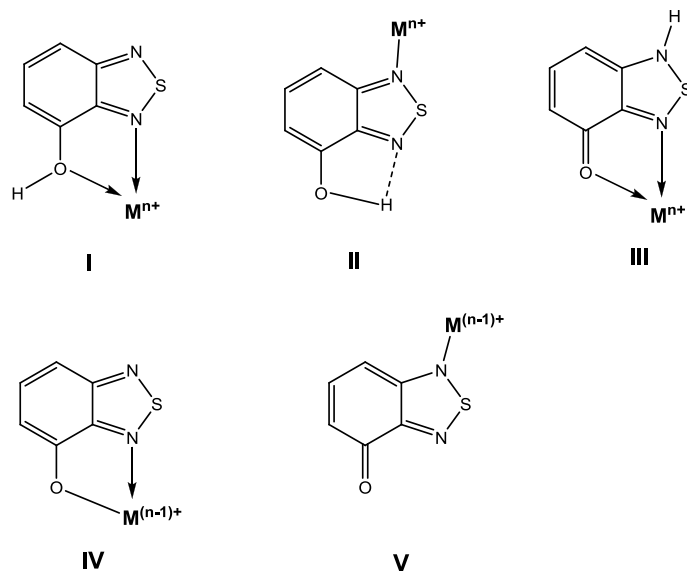


Схема 28. Предполагаемые способы координации 4-ОН-btd

Комплексы иридия с $(4\text{-O-btd})^-$ были получены взаимодействием $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с 4-ОН-btd в присутствии основания – K_2CO_3 . В зависимости от соотношения исходных реагентов были выделены три кристаллических фазы: $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}]$, $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}] \cdot 4\text{-OH-btd}$ и $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$ [105]. Установлено, что в случае взаимодействия $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с избытком лиганда (1:4), продукт реакции – $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}] \cdot 4\text{-OH-btd}$, где сокристаллизатом является сам 4-ОН-btd. Комплекс $[\text{Ir}(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}]$ был получен при изменении соотношения исходных реагентов на 1:2 ($[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$:4-ОН-btd), в качестве побочного продукта был выделен биядерный комплекс $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$. Последний может быть получен как основной продукт при изменении соотношения $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ и 4-ОН-btd на 1:1. Во всех полученных соединениях 4-О-btd⁻ координируется по типу IV. Биядерный комплекс $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$ образуется за счет координации еще одним атомом азота ко второму иону иридия (рис. 19).

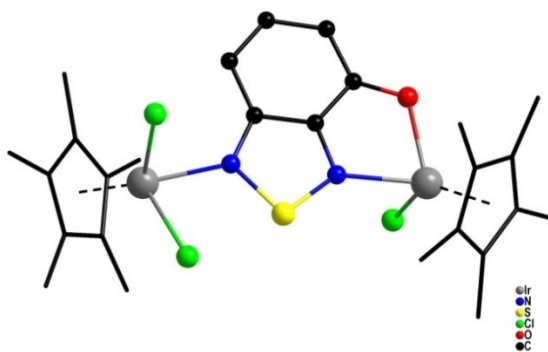


Рис. 19. Строение комплекса $[\text{Ir}_2(4\text{-O-btd})\text{Cp}^*_2\text{Cl}_3]$

Последние работы, связанные с гидроксопроизводным btd в качестве лиганда, посвящены гетеролигандным комплексам лантаноидов ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}, \text{Dy}$) [119, 120]. Для их синтеза было использовано два подхода: взаимодействие $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, дибензоилметана (**Hdbm**) и 4-ОН-btd в соотношении 4:4:6 в присутствии NEt_3 в качестве основания, и взаимодействие $[\text{Ln}_5(\text{dbm})_{10}(\text{OH})_5]$ с большим избытком 4-ОН-btd. Используя первый метод, с хорошим выходом (90-95%) были получены комплексы состава $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$; в случае $\text{Ln} = \text{Er}$ и Yb координационные соединения были выделены в виде кристаллических фаз путем перекристаллизации из THF. Вторым способом синтеза с хорошим выходом (70-80%) приводит к образованию $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$. Кристаллические фазы комплексов Er, Yb и Dy, пригодные для РСА, были получены из толуола (рис. 20).

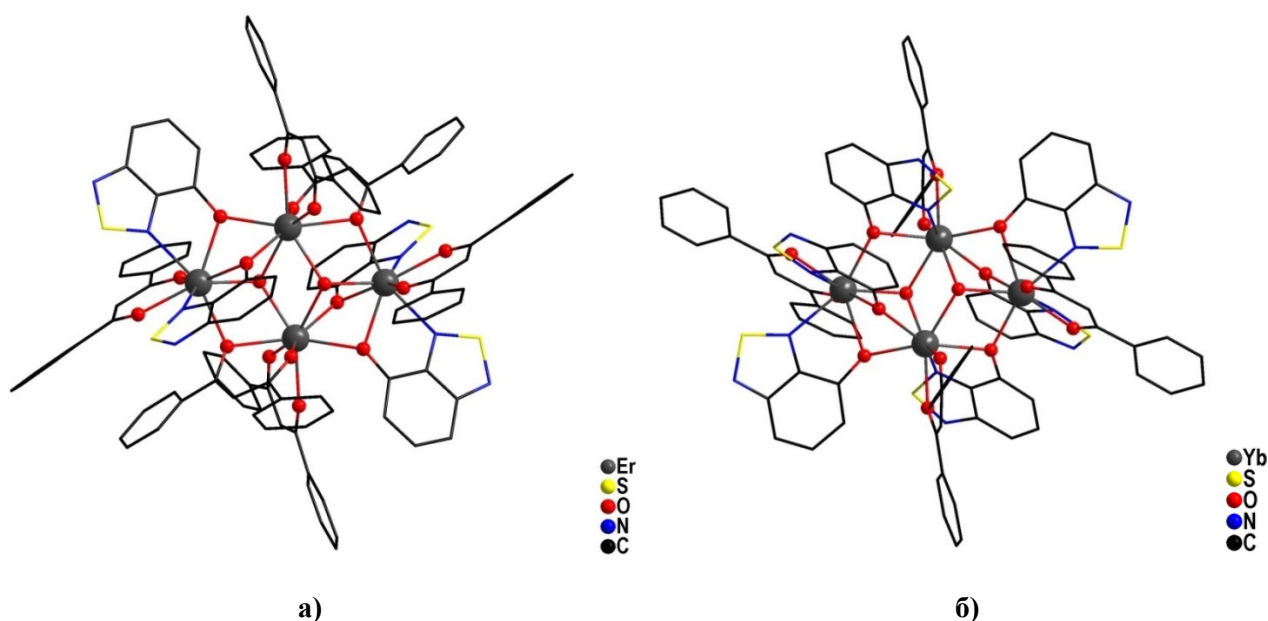


Рис. 20. Строение комплексов $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_6(\text{O-btd})_4(\text{OH})_2]$ (а) и $[\text{Ln}_4(\text{dbm})_4(\text{O-btd})_6(\text{OH})_2]$ (б)

1.2.2.2. Комплексы с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами

Ряд комплексов с 4-амино-бензохалькогенадиазолами (4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd) был получен в реакциях хлоридов меди, кадмия и нитрата серебра: $[\text{M}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Hal}_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Hal} = \text{Cl}, \text{M} = \text{Cd}, \text{Hal} = \text{Br}$) и $[\text{Ag}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{NO}_3]$ [121]. В случае меди реакция проводилась в бутаноле, в случае кадмия и серебра – в водно-этанольной смеси. В свою очередь, реакция PdCl_2 с 4-NH₂-btd в разбавленной соляной кислоте приводит к образованию комплекса $[\text{PdCl}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})] \cdot 2\text{HCl}$. Авторами были предложены потенциально возможные способы координации 4-NH₂-btd к центральному атому (схема 28), опровергнута координация по типу III и на основании данных

УФ- и ИК-спектров сделан вывод о предпочтительной координации лиганда в полученных соединениях по II и IV типу (схема 29).

Позднее этим коллективом авторов был выделен и структурно охарактеризован комплекс $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]_n$. Было показано, что 4-NH₂-btd координируется по типу IV (схема 29). Полученное соединение имеет строение полимерной цепи, в которой атомы кадмия связаны между собой мостиковыми атомами брома (рис. 21) [122].

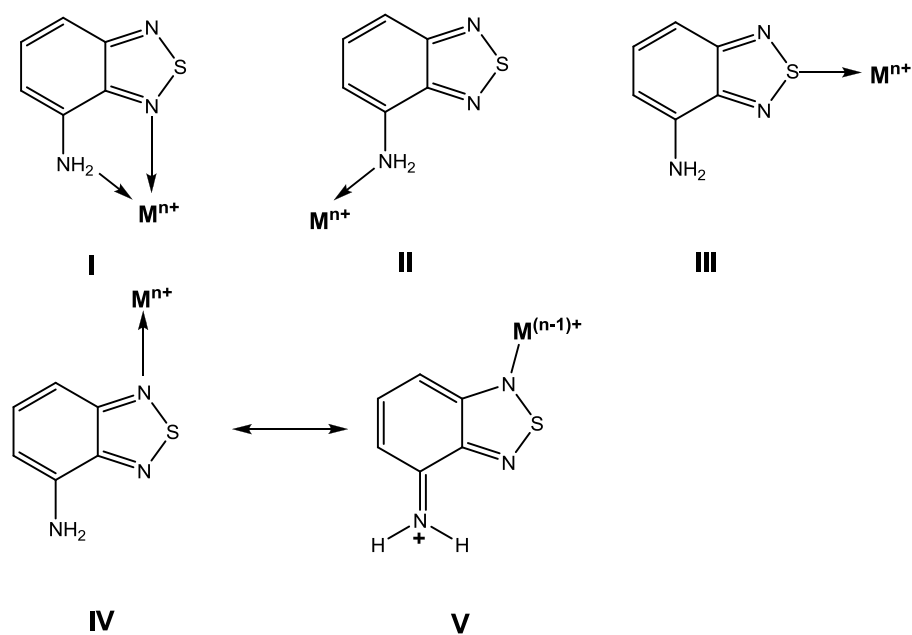


Схема 29. Потенциально возможные типы координации 4-NH₂-btd

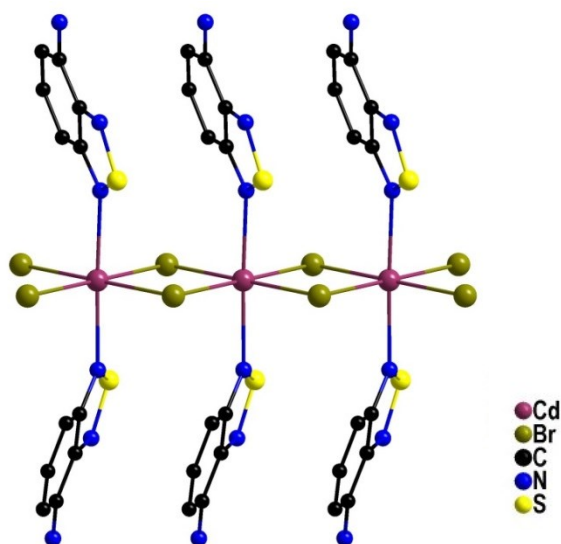


Рис. 21. Структура комплекса $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]_n$

В работах [86, 87] были подробнее рассмотрены системы с хлоридом меди (II) и аминопроизводными халькогенадiazолов. Было обнаружено, что в зависимости от

соотношения реагентов и условий проведения синтеза возможно образование комплексов с отношением M:L 1:1 и 1:2. Реакции проводились как в растворах, так и в твердом виде. Так, комплексы $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$ были получены при смешивании растворов в пропаноле. Комплекс $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ был выделен при охлаждении до -10°C , тогда как $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$ – при кипячении реакционной смеси в течение часа. При нагревании раствора до комнатной температуры $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ постепенно превращается в $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]$, что говорит о термодинамической нестабильности первого продукта. Стоит отметить, что при спекании безводного хлорида меди (II) и 4-NH₂-btd был получен еще один продукт с соотношением M:L 1:1, который по мнению авторов имеет полимерное строение ($[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$) [86]. С производными bsd были синтезированы комплексы $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cu}(5\text{-NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]_2$ [87]. На основании спектральных данных, было предположено, что в комплексах состава $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-bqd})\text{Cl}_2]$ лиганд координируется по типу I (схема 29), а в $[\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ – по типу II (схема 29).

При взаимодействии комплекса меди $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ с 4-NH₂-btd в ТГФ происходит замещение ацетонитрила на 4-NH₂-btd, и образуется биядерный комплекс $[\text{Cu}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]_2$ (схема 30) [123]. Интересно, что при проведении реакции в ацетоне происходит конденсация с образованием основания Шиффа (схемы 30, 31). Таким образом был получен комплекс состава $[\text{Cu}_2(4\text{-N}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{-btd})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]_2$ (схема 30). Также реакция конденсации протекает при взаимодействии $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с 4-NH₂-btd в ацетоне в присутствии металлической меди с образованием $[\text{Cu}_2(4\text{-N}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{-btd})_2][\text{ClO}_4]_2$ (схема 30).

Строение комплексов было определено с помощью РСА. Во всех полученных комплексах 4-NH₂-btd и 4-N(C₃H₆)-btd являются мостиковыми. В комплексах типа $[\text{Cu}_2(4\text{-R-btd})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]_2$ (R = NH₂ или R = NC₃H₆) бензотиадиазолы координируются атомами N¹ и N⁴, тогда как в комплексе $[\text{Cu}_2(4\text{-N}(\text{C}_3\text{H}_6)\text{-btd})_2][\text{ClO}_4]_2$ – N³ и N⁴.

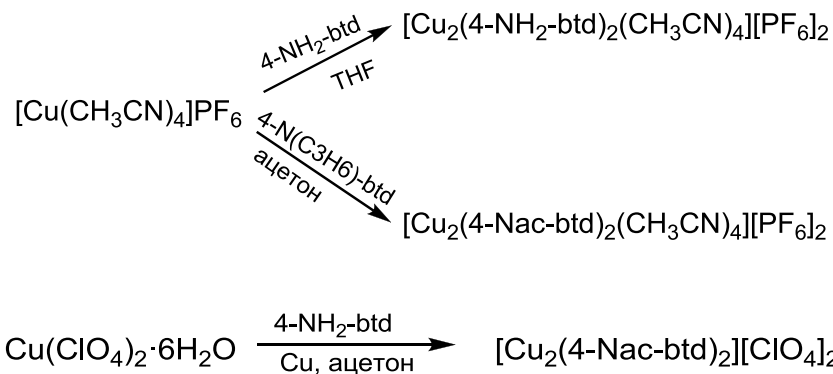


Схема 30. Получение комплексов $[\text{Cu}_2(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]_2$, $[\text{Cu}_2(4\text{-NR-btd})_2(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]_2$ ($\text{R} = \text{C}_3\text{H}_6$), $[\text{Cu}_2(4\text{-NR-btd})_2][\text{ClO}_4]_2$

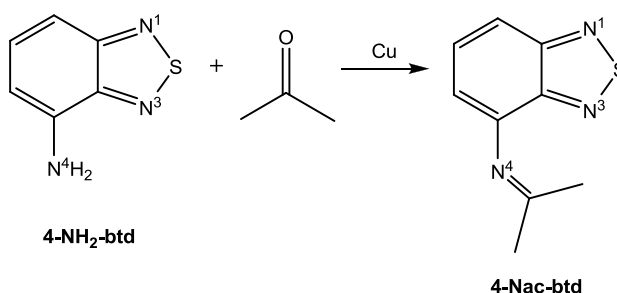


Схема 31. Конденсация 4-NH₂-btd и ацетона в присутствии Cu(I)

Реакция биядерного координационного соединения $[\text{IrCp}^*\text{Cl}_2]_2$ с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом с соотношением 1:1 приводит к образованию мооядерного комплекса $[\text{Ir}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}_2]$. Лиганд координируется атомом азота гетероциклического фрагмента (рис. 22) [105].

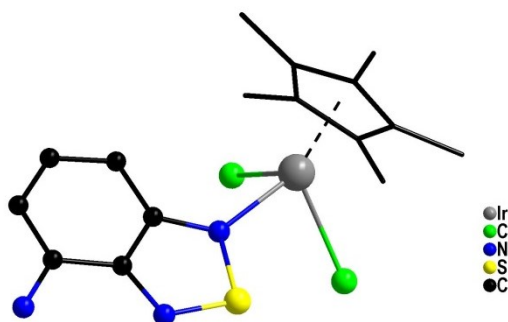


Рис. 22. Строение комплекса $[\text{Ir}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cp}^*\text{Cl}_2]$

Взаимодействие хлорида цинка с двумя эквивалентами 4-NH₂-btd в диэтиловом эфире приводит к образованию $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ [78]. Комплекс имеет молекулярное строение. В этом случае лиганды в отличие от предыдущих примеров координируются только атомами азота amino-группы, окружение центрального атома – тетраэдр (рис. 23).

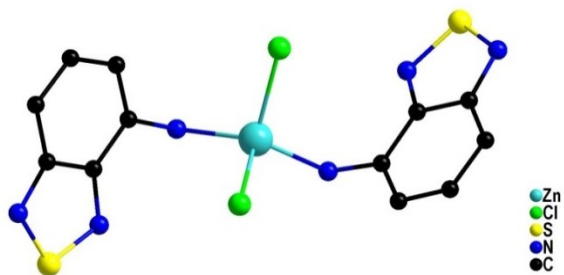


Рис. 23. Структура комплекса $[\text{Zn}(\text{4-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$

1.2.2.3. Комплексы с 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиолатом

Химия координационных соединений с 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дитиолатом (btdas^{2-}) в качестве лиганда изучена мало. Соединения были получены в последнее десятилетие усилиями только одной научной группы [124-127]. Растворение H_2btdas в метаноле в присутствии избытка щелочи (NaOH или KOH) приводит к образованию депротонированной дитиолатной формы btdas^{2-} , которая выступает хелатирующим лигандом. Синтез комплексов переходных металлов проводился путем добавления к раствору btdas^{2-} твердых хлоридов (CuCl_2 или NiCl_2) или других источников металла (HAuCl_4 или K_2PtCl_4) [124, 127]. Полученные таким образом соединения были перекристаллизованы из разных растворителей или переведены в тетрабутиламмонийные соли путем взаимодействия с водным раствором NBu_4Br (схема 32).

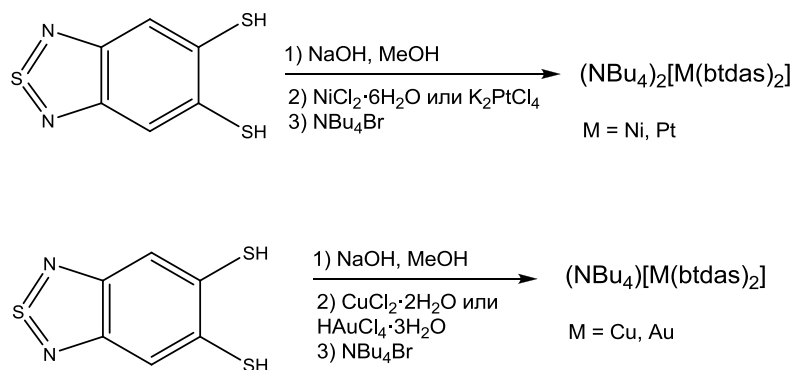


Схема 32. Синтез комплексов с btdas^{2-}

В случае золота были получены комплексы состава $\{[\text{Na}(\text{solv})_x][\text{Au}(\text{btdt})_2]\}_n$ ($\text{solv} = \text{CH}_3\text{OH}$, $x = 4$; $\text{solv} = \text{H}_2\text{O}$, $x = 4$; $\text{solv} = \text{DMF}$, $x = 2$; $\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN}$, $x = 2$) и $(\text{NBu}_4)[\text{Au}(\text{btdas})_2]$ [126]. Стоит отметить, что $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{btdt})_2]_2$ был получен при перекристаллизации из коммерчески доступного метанола на воздухе, тогда как $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4][\text{Au}(\text{btdt})_2]$ был выделен при использовании сухого CH_3OH . В случае меди полученные комплексы имеют состав $\{[\text{K}(\text{solv})_x][\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$, где

$\text{solv} = \text{CH}_3\text{COCH}_3$, $x = 3$; $\text{solv} = \text{CH}_3\text{CN}$, $x = 2$ [125]. Так же, как и в случае золота был получен $(\text{NBu}_4)[\text{Cu}(\text{btdas})_2]$. Авторы полагают, что Cu окисляется кислородом воздуха до степени окисления +3, что выглядит сомнительным, поскольку на воздухе достаточно легко окисляется дитиолатный лиганд.

Это было обнаружено в случае комплекса никеля [127]: в инертных условиях с хорошим выходом образуется $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdas})_2]$, однако при проведении реакции на воздухе помимо основного продукта в смеси присутствует $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, в котором меркапто-группы окислены до SO_2^- . С помощью фотофизических исследований было установлено, что процесс окисления ускоряется на свету. Для обоих комплексов были изучены окислительно-восстановительные свойства с помощью ЦВА. Найденные значения $E_{1/2}$ соответствуют обратимым переходам $[\text{Ni}(\text{btdt})_2]^{1-} / [\text{Ni}(\text{btdt})_2]^{2-}$ ($E_{1/2} = +0.22 \text{ V}$ отн. Ag/AgCl) и $[\text{Ni}(\text{btdtO}_2)_2]^{1-} / [\text{Ni}(\text{btdtO}_2)_2]^{2-}$ ($E_{1/2} = +0.50 \text{ V}$ отн. Ag/AgCl). На основании полученных данных был сделан вывод о большей устойчивости к окислению второго комплекса относительно первого. Несмотря на небольшие значения потенциалов, твердых фаз, содержащих Ni (III), выделено не было.

Во всех комплексах фрагменты $\{\text{M}(\text{btdas})_2\}$ имеют плоскоквадратное строение, лиганды координируются меркапто-группами (рис. 24). Комплексы $(\text{NBu}_4)[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$) и $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) являются молекулярными, тогда как $\{\text{Na}(\text{solv})_x[\text{Au}(\text{btdt})_2]\}_n$ и $\{\text{K}(\text{solv})_x[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ имеют полимерное строение, которое обусловлено дополнительной координацией атомом азота гетероцикла к щелочному металлу. В зависимости от условий кристаллизации комплекса $[\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\mu\text{-H}_2\text{O})_2][\text{Au}(\text{btdas})_2]_2$ были выделены координационные полимеры разной размерности: $\{\text{Na}(\text{CH}_3\text{OH})_4[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ – 1D, $\{\text{Na}(\text{DMF})_2[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ – 2D, $\{\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ – 3D. Во всех случаях КЧ атома натрия равно шести. В случае медных комплексов при перекристаллизации из ацетона образуется 3D полимер $\{\text{K}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_3[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ (КЧ (K^+) = 7), в случае ацетонитрила – 2D полимер $\{\text{K}(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ (КЧ (K^+) = 6). Стоит отметить, что замена Na^+ на K^+ влияет на строение конечного продукта. Похожие по составу комплексы $\{\text{Na}(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{Au}(\text{btdas})_2]\}_n$ и $\{\text{K}(\text{CH}_3\text{CN})_2[\text{Cu}(\text{btdas})_2]\}_n$ имеют разные кристаллические упаковки: в первом случае лиганды btdas^{2-} координируются к щелочному металлу четырьмя атомами азота, во втором – двумя атомами азота и двумя атомами серы. Такие различия авторы объясняют тем, что калий имеет больший размер.

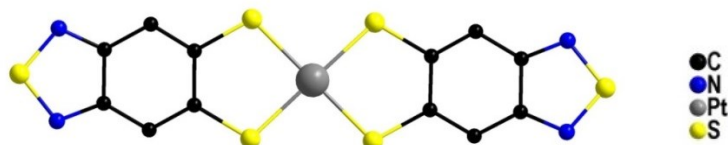


Рис. 24. Структура анионов $[M(\text{btdas})_2]^-$ ($M = \text{Cu}, \text{Au}$) и $[M(\text{btdas})_2]^{2-}$ ($M = \text{Pt}, \text{Ni}$)

В кристаллических упаковках координационных соединений $(\text{NBu}_4)[\text{Au}(\text{btdas})_2]$, $(\text{NBu}_4)_2[\text{Pt}(\text{btdas})_2]$ и $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ между анионными фрагментами имеются короткие межмолекулярные контакты $\text{S} \cdots \text{N}$, находящиеся в диапазоне $3,127 \text{ \AA} - 3,513 \text{ \AA}$.

1.2.3. Металлоорганические комплексы с лигандами на основе btd

В контексте данного обзора к металлоорганическим комплексам, а именно – комплексам со связью металл-углерод, отнесены те координационные соединения, в которых лиганд на основе btd связан с металлом атомом углерода. К таковым относятся комплексы ацетиленидного типа и *орто*-палладированные соединения.

Комплексы первого типа образуют производные $\text{H}_2\text{btd-da}$ и $\text{btd-dith}^{\text{R}}$ (схема 27). Протон ацетиленового фрагмента в них достаточно кислый, что позволяет легко металлировать лиганд сильными основаниями и вводить далее в реакции с галогенидными комплексами металлов. Координационные соединения с такими лигандами были получены для платины(II). В качестве исходных реагентов были использованы следующие соединения: $[(\text{PEt}_3)_2\text{PtCl}_2]$ [128], $[(\text{PEt}_3)_2(\text{Ph})\text{PtCl}]$ [129], $[(\text{PBu}_3)_2\text{PtCl}_2]$ [130]. Продуктами реакций являются комплексы молекулярного, олигомерного и полимерного строения. Типичные примеры представлены на рис. 25.

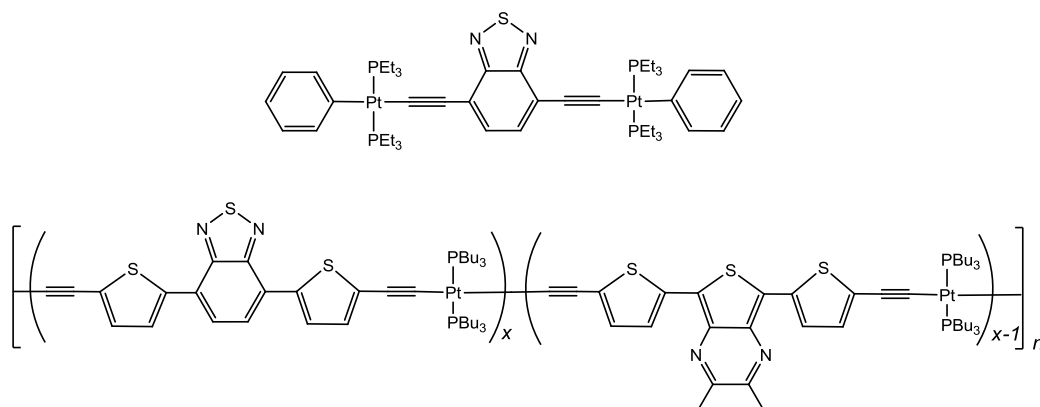


Рис. 25. Комплексы платины с $\text{H}_2\text{btd-da}$ и $\text{btd-dith}^{\text{R}}$

орто-Палладированные соединения получены с лигандами btd-ph^{R} (схема 27) из $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4(\text{BF}_4)_2]$ [41] и $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ [131]. В этом случае *орто*-палладирование ста-

новится возможным за счет образования пятичленного хелатного цикла при координации лиганда атомом азота гетероцикла и *орто*-углеродом фенильного заместителя (рис. 26).

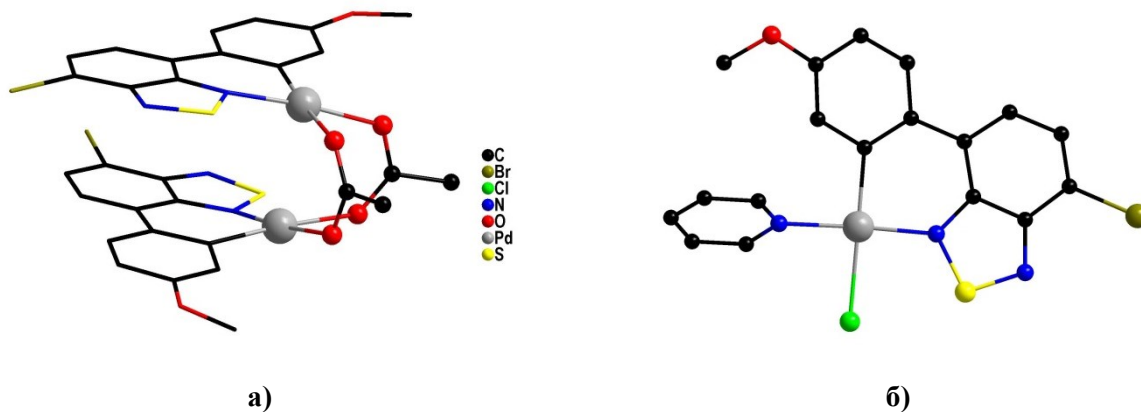


Рис. 26. Примеры комплексов палладия с 4,7-R-btd

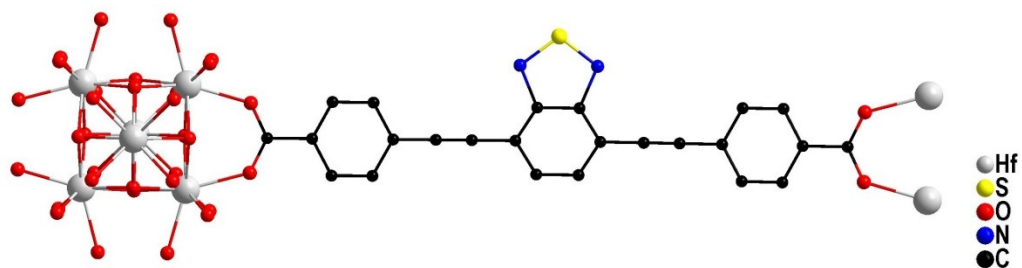
Следует отметить, что оба типа лигандов – как $H_2btd\text{-da}$ и $btd\text{-dith}^R$, так и $R^btd\text{-ph}$ – получены с помощью реакций кросс-сочетания из соответствующего 4,7- $Br_2\text{-btd}$. Такой вариант модификации btd действительно открывает возможность введения в углеродный цикл большого многообразия функциональных групп, а следовательно, и получения большого многообразия координационных соединений.

1.2.4. Металл-органические координационные полимеры на основе bqd

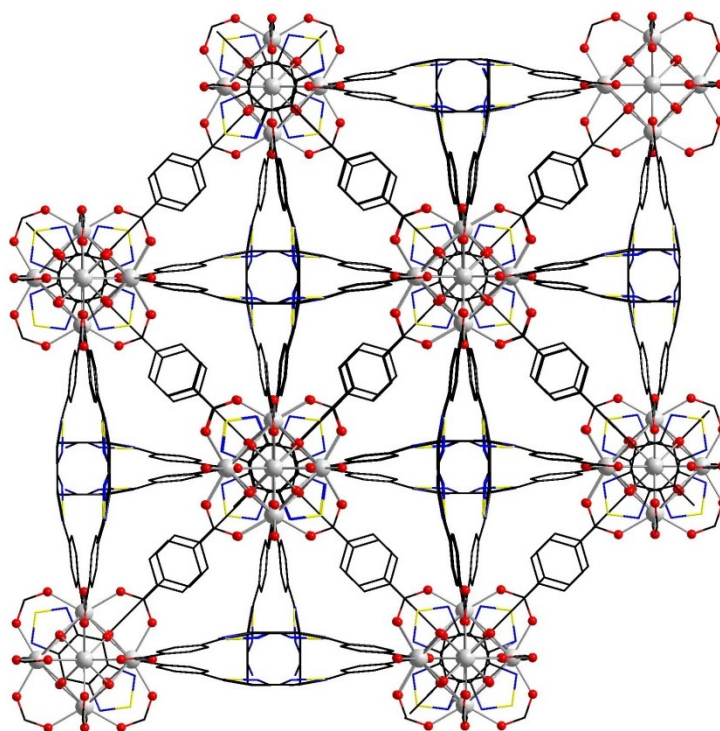
В последние годы активно развивается химия металл-органических координационных полимеров (МОКП), в которых линкерами являются производные 2,1,3-бензохалькогенадиазолов [132-139]. Благодаря люминесцентным свойствам bqd, такие соединения находят применение в создании сенсоров для направленной детекции летучих химических соединений и ионов тяжелых металлов [133, 134]. Также они интересны для гетерогенного фотокатализа [135] и других областей, связанных с фотохимическими [136] и фотофизическими процессами [138, 139].

МОКП были получены путем самосборки из солей металлов и дикарбоновых кислот или N-донорных лигандов на основе bqd. В большинстве случаев лиганды координируются к ионам металлов атомами O или N функциональных групп.

Есть также примеры МОКП, где в координации принимает участие атом азота гетероцикла [136, 137]. На рис. 27а приведен пример координации производного btd в МОКП гафния.



а)



б)

Рис. 27. Координация производного bqd на примере МОКП гафния (а) и его кристаллическая упаковка (б)

1.3. Заключение

Обзор литературы показывает, что на сегодняшний день известно большое количество функционализированных производных bqd, причем первая часть обзора, посвященная чисто органическим производным, убедительно свидетельствует о хорошей проработанности методов функционализации bqd. Возможность варьирования заместителей в бензольном кольце позволяет изменять электронные свойства и вводить разнообразные способные к координации к металлу группировки в углеродный цикл этих гетероароматических соединений. Вместе с тем, материал, рассмотренный во второй части обзора свидетельствует о том, что работы по координационной химии bqd, по сути, получили свое развитие только в XXI веке. Ранние работы 1960-80-х г. не содержат данных PCA, поэтому сведения о составе и строении комплексов в

них противоречивы и в ряде случаев ошибочны. По настоящему, химия координационных соединений bqd стала развиваться с использованием РСА в 1980-х годах, а бурное развитие получила уже после 2000-ного года. На данный момент химия комплексов с производными 2,1,3-бензотиадиазола (btd) развита в большей степени, чем с производными его селена-аналога 2,1,3-бензоселенадиазола (bsd). Последние, можно сказать, практически не изучены.

Несмотря на то, что для органических производных известно большое количество работ, где исследуются фотофизические, магнитные и окислительно-восстановительные свойства, для комплексов с bqd такие работы начали появляться в последние 7-8 лет.

От соединений, сочетающих bqd и ионы металлов, можно ожидать проявление одновременно нескольких интересных свойств, например, люминесценции и парамагнетизма, редокс-активности и проводимости, и т.д. Развитие химии координационных соединений с лигандами на основе bqd, выявление закономерностей состав-строение-свойство является важной фундаментальной задачей.

На схеме 33 представлены органические производные bqd, реакции комплексообразования которых с ионами *d*- и *f*-металлов изучены в данной работе. Самым доступным из них является 4-NH₂-btd, который достаточно легко синтезируется, а в последнее время даже стал коммерчески доступен (CAS Registry Number: 767-64-6), что демонстрирует интерес и спрос на него. Вместе с тем, координационных соединений с 4-NH₂-btd относительно мало, причем структурно охарактеризованы на сегодняшний день только 7 комплексов. Из них 5 получены в нашей лаборатории, а из них 3 – при выполнении данной работы [140].

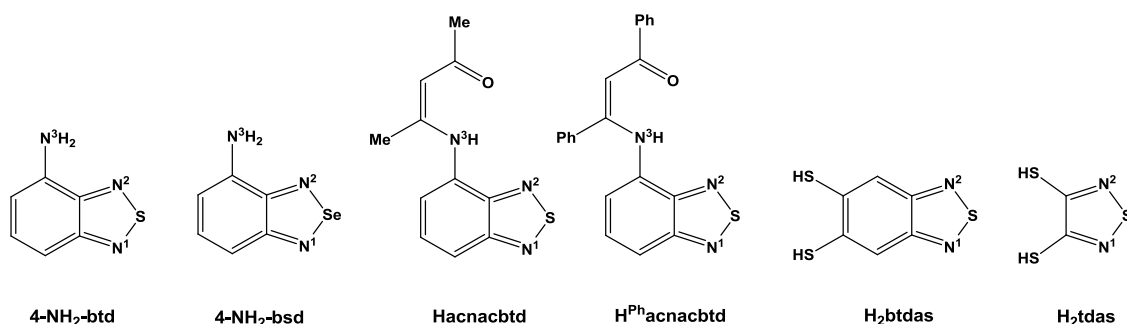


Схема 33. Функционализированные 2,1,3-бензохалькогенадиазолы, использованные в качестве лигандов в данной работе

Доступность 4-NH₂-btd открывает путь к его производным: во-первых, восстановление до триамина и последующая конденсация с SeO₂ – удобный метод синтеза

4-NH₂-bsd, во-вторых, появляется возможность модифицировать лиганд, используя характерные для анилинов реакции аминогруппы, например, реакции конденсации с дикетонами, которые в данной работе были использованы для синтеза кетоиминов Hascnbtd и H^{Ph}ascnbtd.

Соединение 4-NH₂-bsd не является новым, но на сегодняшний день нет ни одного структурно охарактеризованного комплекса с этим лигандом, кроме соединений, полученных в данной работе [141].

Кетоимины Hascnbtd и H^{Ph}ascnbtd получены и/или использованы в качестве лигандов нами впервые [142].

Дитиол H₂btdas представляет собой другую серию лигандов на основе btd. Методика его синтеза разработана относительно недавно [54], а координационная химия (btdas)²⁻ насчитывает несколько примеров комплексов, полученных группой индийского профессора Даса (Das S.K.) и вызывающих некоторые сомнения относительно интерпретации результатов изучения их свойств.

H₂btdas привлекает внимание тем, что потенциально может сочетать редокс- и фотоактивность, т.к. является производным фотоактивного btd и, по сути, тио-аналогом пирокатехина. H₂tdas имеет подобную природу, но менее протяженную ароматическую систему. Это соединение более изучено как лиганд (43 структуры в CCDC), в данной работе он был также использован для синтеза нового биядерного комплекса молибдена.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Общая информация

Синтез следующих исходных соединений проводился по известным методикам: 4-NH₂-btd [78], 4-NH₂-bsd [21], H₂btdas [54], (NBu₄)₂[Zn(tdas)₂] [143], [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] [144], (Et₄N)₂[CoCl₄] [145], [Pt(PPh₃)₂Cl₂] [146], (Me₄N)₂[Mo₂O₂S₈] [147], (Et₄N)₂[Mo₂O₂S₈] [148]. Все остальные реагенты были коммерчески доступны, либо были любезно предоставлены сотрудниками ИНХ СО РАН. Синтезы **1-3**, **24**, **25**, **26** выполнялись на воздухе. Синтезы всех остальных соединений, операции по выделению продуктов и пробоподготовке для анализа и исследования физметодами выполнялись в вакууме или атмосфере аргона с использованием стандартной аппаратуры Шленка или аргонового бокса.

Растворители для работы в инертной атмосфере подвергались обезвоживанию и дегазации кипячением и перегонкой в атмосфере аргона с использованием соответствующих осушителей [149]. Остальные растворители использовались квалификации ХЧ или выше без дополнительной очистки, этанол – ректификат.

Рентгеноструктурный анализ соединений был выполнен в ИНХ СО РАН на дифрактометрах Bruker APEX DUO или Bruker Nonius X8Apeх, излучение MoK α сотрудниками лаборатории кристаллохимии к.х.н. Смоленцевым А.И., к.х.н. Куратьевой Н.В., к.х.н. Сухих Т.С. Интенсивности отражений измерены методом φ - и ω -сканирования узких (0.5°) фреймов. Поглощение учтено полуэмпирически по программе SADABS [150]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК в анизотропном для неводородных атомов приближении по комплексу программ SHELXTL [151]. Атомы Н локализованы геометрически и уточнены в приближении жесткого тела.

Элементный анализ на С, Н, N, S выполнялся в ИНХ СО РАН на анализаторе Euro EA 3000 и vario MICRO cube к.х.н. Зубаревой А.П. и к.х.н. Кошечевой О.С. (ИНХ СО РАН).

ИК-спектры были записаны Алферовой Н.И. (ИНХ СО РАН) на спектрометре Bruker IFS28 и лично автором на Simex FT-801 с образцов, запрессованных в таблетки KBr.

Масс-спектры были записаны к.ф.-м.н. Шевенем Д.Г. на приборе 6100 Series Single Quadrupole LC/MS, метод ионизации – распыление раствора в электрическом поле (электроспрей, ESI-MS).

Спектры ЭПР регистрировались на автоматизированном спектрометре E109 фирмы Varian в X-диапазоне частот при $T = 77\text{K}$, 300K . Обработка и моделирование спектров ЭПР проводилась д.ф.-м.н. Надолинным В.А. с помощью программ WinEPR и Simfonya. Для определения g-фактора в качестве эталона использовался образец ДФПГ с $g = 2,0036$.

Электрохимические измерения проводились Новожиловым И.Н. Для проведения экспериментов были использованы свежеприготовленные растворы соединений в CH_3CN , CH_2Cl_2 и ТГФ в атмосфере аргона при комнатной температуре. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М Bu_4NBF_4 . Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировали на потенциостате VA 797 Computrace фирмы Metrohm с компьютерным и программным обеспечением по трехэлектродной схеме. В качестве рабочих электродов применяли стационарные электроды: платиновый и стеклоуглеродный. Электродом сравнения служил хлорсеребряный с электролитическим ключом. Скорость изменения потенциала варьировали в пределах 0,01 – 1,0 В/с.

Электронные спектры поглощения растворов были записаны на спектрофотометрах Cary 50 (НГУ) совместно с к.х.н. Притчиной Е.А. и лично автором на Cary 60. Спектры диффузного отражения 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 [152]. При сравнении спектров их приводили к одной мольной доле по отношению к смеси исследуемых образцов и BaSO_4 (средняя мольная доля $\sim 10^{-2}$).

Спектры люминесценции растворов и твердых образцов в видимой области были записаны к.ф.-м.н. Рахмановой М.И. и к.ф.-м.н. Рядуном А.А. (ИНХ СО РАН) на спектрометре Fluorolog-3 FL3-22 (Horiba). Спектры люминесценции твердых образцов в инфракрасной области были записаны к.х.н. Ильичевым В.А. (ИФМ РАН, Нижний Новгород) на спектрофотометре Ocean Optics S2000.

Квантовохимические расчеты проводились к.х.н. Притчиной Е.А. Для расчета спектров электронного поглощения всех соединений использовали зависящий от времени метод теории функционала плотности (TD-DFT) в варианте дважды гибридного метода B2PLYP [153, 154] с валентным базисом def2-TZVP [155]. В случае комплексов кадмия и платины данный базис содержит эффективный потенциал остова (ECP) для кадмия и платины. Спектры поглощения комплексов цинка, кадмия и платины рассчитывали для экспериментальной геометрии. Для оптимизации геометрии лиганда (btDas)²⁻ и его протонированных форм: (HbtDas)⁻ и (H₂btDas) применяли метод теории функционала плотности в варианте негибридного метода B97-D3 [156, 157], учитывающего дисперсионные взаимодействия, с валентным базисом def2-TZVP. Для расчета спектров электронного поглощения в растворителе использовалась модель сольватации COSMO [158]. Все квантовохимические расчеты были проведены в пакете программ ORCA [159].

Список синтезированных соединений

	№ или принятое в диссертации сокращение
α -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n	1а
β -[Cd(NH ₂ -btd)Cl ₂] _n	1б
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂] _n	2
[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n	3а
β -[Cd(NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n	3б
[Cd(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n	4
[Zn(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n	5
H ^{Ph} acnacbtd	6
[Pd(acnacbtd) ₂]	7
[Ni(acnacbtd) ₂]	8
[Zn(^{Ph} acnacbtd) ₂]	9
[Ni(^{Ph} acnacbtd) ₂]	10
[Co(^{Ph} acnacbtd) ₂]	11
[Gd(acnacbtd) ₃]	12
[Er(^{Ph} acnacbtd) ₃]	13
[Dy(^{Ph} acnacbtd) ₃]	14
[Gd(^{Ph} acnacbtd) ₃]	15
[Nd(^{Ph} acnacbtd) ₃]	16
[SmCp [*] ₂ (^{Ph} acnacbtd)]	17
(NBu ₄) ₂ [Zn(btdas) ₂]	18
(NBu ₄) ₂ [Cd(btdas) ₂]	19
(NBu ₄)[Co(btdas) ₂]	20а
{(NBu ₄)[Co(btdas) ₂]} ₄	20б
(NEt ₄) ₃ [Co(btdas) ₃]·DMFA	21
[Pt(PPh ₃) ₂ (btdas)]	22
[Pt(PPh ₃) ₂ (btdas)]·3CH ₂ Cl ₂	22а
[Pt(PPh ₃) ₂ (btdas)]·2CH ₃ CN	22б
[Ni(dppe)(btdas)]	23
(Me ₄ N) ₂ [Mo ₂ S ₂ O ₂ Cl ₄]	24
(Me ₄ N)[Mo ₂ S ₂ O ₂ Cl ₃ (DMF) ₃]	25
[Mo ₂ O ₂ S ₂ (DMF) ₆] ₂ ·DMF	26
(NBu ₄) ₂ [Mo ₂ S ₂ O ₂ (tdas) ₂]·DMF	27
(NEt ₄) ₂ [W ₂ S ₄ (btdas) ₂]	28

Кристаллографические параметры полученных соединений

№ или принятое в диссертации сокращение	Пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R-фактор (все данные)
1a	<i>P</i> -1	6,7876(3); 7,2110(3); 10,2360(4)	73,949(1); 73,667(1); 79,334(1)	0,0172
2	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	26,097(2); 3,7476(3); 19,6597(15)	125,945(2)	0,0277
1б	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	3,8181(8); 10,906(2); 22,591(5)		0,0306
3a	<i>P</i> -1	6,7772(4); 7,1470(4); 10,3232(6)	73,216(1); 74,147(1); 80,581(2)	0,0266
4	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	26,108(1); 3,784(2); 19,310(1)	125,107(1)	0,0583
5	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	7,5753(3); 12,5536(5); 17,3500(5)	99,594(2)	0,0304
6	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	15,313(2); 5,978(1); 18,933(2)	98,960(3)	0,0451
7	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	11,3838(6); 5,2018(3); 18,9106(11)	95,061(2)	0,0213
8	<i>P</i> 2/ <i>n</i>	10,4739(5); 8,7649(4); 12,6665(5)	103,150(1)	0,0412
9	<i>P</i> -1	13,0010(4); 14,5995(4); 14,7460(4)	99,895(1); 109,177(1); 103,984(1)	0,0384
10	<i>P</i> -1	11,7455(1); 12,4596(1); 13,5870(1)	82,350(4); 73,773(4); 67,471(4)	0,0405
11	<i>P</i> -1	11,8535(8); 12,5752(1); 13,4070(1)	82,243(3); 72,844(3); 66,871(3)	0,0522
12	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	15,2112(5); 14,7836(5); 19,0856(5)	121,666(2)	0,0569
13	<i>P</i> -1	14,1630(6); 14,6805(5); 17,7583(8)	68,069(2); 78,364(1); 75,049(1)	0,0444
14	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	13,9669(6); 18,8304(7); 20,7147(9)	99,895(1)	0,0632
15	<i>P</i> -1	14,0119(6); 14,9902(7); 16,0961(8)	86,654(2); 64,718(1); 62,713(1)	0,0328
16	<i>P</i> -1	14,024(3); 14,967(3); 16,160(2)	86,652(5); 64,760(5); 62,510(5)	0,0549
17	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	10,2755(2); 20,3441(4); 21,4129(4)	101,783(1)	0,0275

№ или принятое в диссертации сокращение	Пр. гр.	a, b, c (Å)	α, β, γ (°)	R-фактор (все данные)
18	<i>P</i> -1	9,0199(4); 9,9431(4); 30,2572(15)	98,851(2); 92,107(2); 107,812(1)	0,0479
19	<i>P</i> -1	8,8893(3); 9,8603(3); 30,0812(1)	99,225(1); 91,038(1); 106,041(1)	0,0285
20a	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	23,4858(5); 11,5687(5); 25,7624(5)	109,9295	0,0352
20б	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	17,619(1); 20,095(1); 19,223(1)	110,701(2)	0,0369
21	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	10,1775(4); 21,7914(11); 25,2238(12)	101,64(1)	0,0736
22	<i>P</i> -1	15,5465(5); 15,8160(5); 16,5875(5)	93,885(1); 94,281(1); 114,244(1)	0,060
22a	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	33,513(2); 11,3746(5); 25,2893(15)	124,329(2)	0,0272
22б	<i>P</i> -1	13,2983(4); 13,7203(5); 15,2474(5)	113,626(1); 102,730(1); 104,707(1)	0,0417
23	<i>P</i> -1	9,3105(2); 13,0130(3); 15,0597(4)	102,9252(8); 98,5005(8); 105,5487(8)	0,0284
24	<i>I</i> bam	16,4447(13); 10,9050(9); 11,8661(11)		0,0640
25	<i>P</i> -1	8,7303(3); 11,7152(5); 14,1880(6)	72,519(2); 76,6750(10); 77,2770(10)	0,0222
26	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	33,097(3); 14,7383(13); 16,8993(12)	105,951(2)	0,0752
27	<i>P</i> -1	10,4877(3); 15,4825(6); 18,6123(6)	110,871(1); 90,448(1); 97,074(1)	0,0678
28	<i>P</i> mn2 ₁	15,615(1); 20,151(1); 30,127(2)		0,2104

2.2. Описание синтетических экспериментов

Синтез $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ (1a)

Первый способ. К раствору $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,050 г, 0,22 ммоль) в 1,5 мл H_2O был добавлен раствор 4-NH₂-btd (0,033 г, 0,22 ммоль) в 1,5 мл этилового спирта. После полного смешивания смесь была оставлена при комнатной температуре. При стоянии в течение нескольких дней из реакционной смеси выпали кристаллы коричневого цвета, пригодные для РСА, которые были промыты несколькими порциями Et_2O и высушены в вакууме. Выход 0,050 г (70%).

Второй способ. При проведении реакции в этиловом спирте в реакционной смеси сразу образуется мелкокристаллический желтый осадок. Выход 0,065 г (90%).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3354 (ср), 3281 (ср), 3101 (сл), 1611 (с), 1571 (с), 1551 (с), 1491 (с), 1433 (сл), 1339 (ср), 1282 (сл), 1172 (ср), 1071 (сл), 909 (с), 882 (с), 858 (с), 804 (с), 779 (ср), 753 (с), 603 (ср).

Найдено, %: С, 21,9; Н, 1,5; N, 12,7; S, 10,0.

Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CdCl}_2\text{N}_3\text{S}$, %: С, 21,5; Н, 1,5; N, 12,6; S, 9,6.

Синтез $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_n$ (2)

Смесь $\text{NH}_2\text{-btd}$ (0,073 г, 0,50 ммоль) и $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,022 г, 0,096 ммоль) в этиловом спирте (0,5 мл) перемешивалась при комнатной температуре в течение недели. Выпавший темно-желтый осадок был отфильтрован, промыт несколькими порциями Et_2O и высушен в вакууме. Выход 0,044 г (100%).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3437 (ср), 3350 (ср), 1614 (с), 1549 (ср), 1493 (с), 1428 (ср), 1372 (сл), 1153 (сл), 906 (ср), 854 (ср), 797 (ср), 740 (с).

Найдено, %: С, 29,9; Н, 2,2; N, 17,0; S, 13,2.

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CdCl}_2\text{N}_6\text{S}_2$, %: С, 29,7; Н, 2,1; N, 17,3; S, 13,2.

Синтез $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_n$ (1б)

К раствору $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,023 г, 0,10 ммоль) в 5 мл этилового спирта был добавлен раствор $\text{NH}_2\text{-btd}$ (0,015 г, 0,10 ммоль) в 5 мл этилового спирта. Полученная реакционная смесь медленно упаривалась при $T = 65^\circ\text{C}$. Красные игольчатые кристаллы, пригодные для РСА, были выделены после удаления растворителя. Выход 0,033 г (100%).

ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3472 (сл), 3377 (сл), 1612 (с), 1550 (ср), 1491 (ср), 1417 (сл), 1366 (сл), 1129 (сл), 915 (сл), 859 (сл), 794 (сл), 737 (с).

Найдено, %: С, 21,7; Н, 1,5; N, 12,5; S, 9,8.

Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CdCl}_2\text{N}_3\text{S}$, %: С, 21,5; Н, 1,5; N, 12,6; S, 9,6.

Синтез $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]_n$ (3)

К раствору $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,023 г, 0,10 ммоль) в 5 мл этилового спирта был добавлен раствор $\text{NH}_2\text{-bsd}$ (0,020 г, 0,10 ммоль) в 5 мл этилового спирта. Полученная реакционная смесь медленно упаривалась при $T = 65^\circ\text{C}$. Красные кристаллы, пригодные для РСА, были выделены после удаления растворителя. Выход 0,023 г (60%).

ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3355 (ср), 3280 (ср), 3094 (сл), 1612 (ср), 1560 (сл), 1534 (ср), 1483 (с), 1347 (ср), 1293 (сл), 1271 (ср), 1168 (сл), 1073 (сл), 926 (с), 868 (с), 803 (с), 780 (ср), 752 (с).

Найдено, %: С, 18,7; Н, 1,7; N, 10,7.

Вычислено для $\text{C}_6\text{H}_5\text{CdCl}_2\text{N}_3\text{Se}$, %: С, 18,9; Н, 1,3; N, 11,0.

Синтез $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]_n$ (4)

К раствору $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (0,035 г, 0,15 ммоль) в 1,5 мл H_2O был добавлен раствор $\text{NH}_2\text{-bsd}$ (0,060 г, 0,30 ммоль) в 15,5 мл горячего ($T = 50^\circ\text{C}$) этилового спирта. При смешивании из реакционной смеси выпал кристаллический осадок в виде игл, пригодных для РСА. Выход 0,065 г (74%).

ИК спектр (КВг, ν , см^{-1}): 3428 (ср), 3339 (ср), 1616 (ср), 1533 (ср), 1487 (ср), 1437 (сл), 1347 (сл), 1284 (сл), 1074 (сл), 1015 (сл), 868 (сл), 798 (ср), 738 (с).

Найдено, %: С, 25,0; Н, 1,9; N, 14,5.

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CdCl}_2\text{N}_6\text{Se}_2$, %: С, 24,9; Н, 1,7; N, 14,5.

Синтез $[\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]$ (5).

К безводному ZnCl_2 (0,017 г, 0,12 ммоль) и $\text{NH}_2\text{-bsd}$ (0,050 г, 0,25 ммоль) было добавлено 10 мл ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение 4 часов. Темно-малиновый раствор был профильтрован и упарен досуха. Полученный осадок был промыт гексаном и высушен. Выход 0,052 г (77%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси ТГФ/гексан.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3461 (сл), 3409 (сл), 3353 (сл), 3307 (сп), 3207 (сл), 1616 (с), 1589 (сп), 1528 (с), 1487 (с), 1424 (сл), 1349 (сп), 1296 (сп), 1253 (сл), 1091 (сл), 1054 (сп), 1014 (сл), 866 (сл), 797 (сл), 744 (с).

Найдено, %: C, 27,7; H, 2,2; N, 15,1.

Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ZnCl}_2\text{N}_6\text{Se}_2$, %: C, 27,0; H, 1,9; N, 15,8.

Синтез Насnacbtd

К раствору $\text{NH}_2\text{-btd}$ (1,00 г, 6,6 ммоль) в 10 мл толуола был добавлен Насас (1,35 мл). Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка в течение двух дней, после чего красно-оранжевый раствор был упарен до ~3 мл. После добавления к полученному раствору 10 мл гексана выпал Насnacbtd, который был отфильтрован, промыт гексаном и высушен. Выход 1,40 г (90 %).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2995 (сл), 2967 (сл), 2924 (сл), 1624 (с), 1583 (с), 1539 (сп), 1507 (сп), 1480 (сп), 1355 (сп), 1312 (сп), 1282 (с), 1202 (сп), 1162 (сл), 1089 (сп), 1029 (сп), 978 (сп), 912 (сп), 850 (сл), 828 (сп), 802 (сп), 751 (сп).

Найдено, %: C, 56,6; H, 5,0; N, 17,4; S, 13,0.

Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$, %: C, 56,6; H, 4,8; N, 18,0; S, 13,7.

Синтез H^{Ph} acnacbtd (6)

К смеси твердых dbm (0,742 г, 3,3 ммоль), $\text{NH}_2\text{-btd}$ (0,500 г, 3,3 ммоль) и *p*-толуолсульфоновой кислоты (каталитическое количество) было добавлено 10 мл толуола. Реакционная смесь кипятилась с обратным холодильником и насадкой Дина-Старка в течение трех дней, после чего красно-оранжевый раствор был упарен досуха. После промывания маслянистого остатка гексаном был получен мелкокристаллический порошок. Выход 0,930 г (80%). Кристаллы, пригодные для РСА, были выделены при медленном упаривании на воздухе раствора в толуоле.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3064 (сл), 1606 (с), 1583 (с), 1564 (с), 1504 (сп), 1467 (сп), 1411 (сл), 1364 (сл), 1323 (с), 1289 (с), 1265 (сп), 1225 (с), 1181 (сл), 1129 (сп), 1078 (сл), 1055 (с), 1019 (сп), 891 (сп), 858 (сл), 800 (сп), 743 (с), 699 (сп).

Найдено, %: C, 70,7; H, 4,2; N, 11,8; S, 9,6.

Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$, %: C, 70,6; H, 4,2; N, 11,8; S, 9,0.

Синтез [Pd(acnacbtd)₂] (7)

К смеси твердых [Pd(CH₃CN)₂Cl₂] (0,024 г, 0,1 ммоль), Hacnacbtd (0,044 г, 0,2 ммоль) и KN(SiMe₃)₂ (0,039 г, 0,2 ммоль) было добавлено 8 мл ТГФ. Образовавшаяся красно-желтая суспензия перемешивалась в течение нескольких дней без доступа света. Раствор был профильтрован и упарен до ~ 2 мл. Выпавший желтый осадок был отфильтрован и высушен. Выход 0,020 г (35%). Кристаллы, пригодные для РСА, были выделены при медленном упаривании раствора комплекса в ТГФ.

ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3060 (сл), 2992 (сл), 2914 (сл), 1575 (с), 1509 (с), 1400 (с), 1315 (сл), 1257 (ср), 1212 (сл), 1091 (сл), 1014 (ср), 948 (сл), 903 (сл), 824 (ср), 753 (ср).

Найдено, %: С, 46,3; Н, 3,7; N, 14,3; S, 11,2.

Вычислено для C₂₂H₂₀N₆S₂O₂Pd, %: С, 46,3; Н, 3,5; N, 14,7; S, 11,2.

Синтез [Ni(acnacbtd)₂] (8)

К смеси твердых NiCl₂ DME (0,053 г, 0,24 ммоль), Hacnacbtd (0,112 г, 0,48 ммоль), KN(SiMe₃)₂ (0,097 г, 0,48 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Реакционная смесь перемешивалась при T = 50°C в течение нескольких дней. Темно-малиновый раствор был профильтрован и упарен досуха. Выход 0,118 г (94%). Кристаллы, пригодные для РСА, были отобраны из общей массы при неполном упаривании растворителя.

ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 1619 (сл), 1563 (ср), 1518 (ср), 1484 (сл), 1454 (ср), 1385 (с), 1274 (ср), 1226 (сл), 1092 (сл), 1027 (сл), 938 (сл), 853 (сл), 745 (ср).

Найдено, %: С, 50,0; Н, 3,8; N, 15,7; S, 12,1.

Вычислено для C₂₂H₂₀N₆S₂O₂Ni, %: С, 50,5; Н, 3,9; N, 16,1; S, 12,3.

Синтез [Zn(^{Ph}acnacbtd)₂] (9)

К смеси твердых ZnCl₂ (0,019 г, 0,14 ммоль), H^{Ph}acnacbtd (0,100 г, 0,28 ммоль), ^tBuOK (0,035 г, 0,3 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался при комнатной температуре в течение 24 часов. Раствор был профильтрован и упарен досуха. Твердый остаток был растворен в смеси растворителей толуол/ТГФ (1:1). Полученный раствор медленно упаривался до минимального объема. Образовавшиеся красные кристаллы **9** были отфильтрованы, промыты Et₂O и высушены. Выход 0,045 г (35%).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3054 (сл), 1584 (сл), 1521 (с), 1476 (сп), 1446 (сп), 1395 (с), 1325 (сп), 1240 (сл), 1174 (сл), 1086 (сл), 1069 (сл), 899 (сп), 803 (сп), 773 (сп), 747 (сп), 724 (сп).

Найдено, %: С, 64,4; Н, 3,6; N, 10,3; S, 8,3.

Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{ZnO}_2\text{S}_2$, %: С, 64,8; Н, 3,6; N, 10,8; S, 8,2.

Синтез $[\text{Ni}(\text{Phacnacbtd})_2]$ (10)

К смеси твердых $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ (0,050 г, 0,23 ммоль), $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtd}$ (0,163 г, 0,46 ммоль), $\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$ (0,093 г, 0,465 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался при $T = 50^\circ\text{C}$ в течение нескольких дней. Раствор был профильтрован и упарен досуха. Выход 0,170 г (96 %). Кристаллы, пригодные для PCA, были получены при неполном упаривании растворителя.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3055 (сл), 1583 (сл), 1523 (с), 1476 (сп), 1446 (сп), 1388 (с), 1376 (с), 1327 (сп), 1236 (сп), 1174 (сл), 1087 (сл), 1069 (сл), 1022 (сл), 899 (сл), 854 (сл), 802 (сл), 746 (сп).

Найдено, %: С, 64,9; Н, 3,8; N, 10,5; S, 8,6.

Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{NiO}_2\text{S}_2$, %: С, 65,4; Н, 3,7; N, 10,9; S, 8,3.

Синтез $[\text{Co}(\text{Phacnacbtd})_2]$ (11)

К смеси твердых $\text{Co}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (0,060 г, 0,16 ммоль), $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbtd}$ (0,113 г, 0,316 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался в течение 24 часов. Полученный раствор был упарен досуха. Выход 0,100 г (81 %). Кристаллы, пригодные для PCA, были получены концентрированием раствора **11** в THF.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3054 (сл), 1583 (сл), 1519 (с), 1475 (с), 1446 (с), 1364 (с), 1326 (сл), 1238 (сп), 1174 (сл), 1086 (сл), 1069 (сл), 1019 (сл), 897 (сп), 853 (сл), 802 (сл), 746 (сп), 724 (сп).

Найдено, %: С, 65,5; Н, 3,8; N, 10,7; S, 8,0.

Вычислено для $\text{C}_{42}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{CoO}_2\text{S}_2$, %: С, 65,4; Н, 3,7; N, 10,9; S, 8,3.

Синтез $[\text{Gd}(\text{acnacbtd})_3]$ (12)

К смеси твердых $\text{Gd}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ (0,050 г, 0,078 ммоль), Hacnacbtd (0,056 г, 0,240 ммоль) было добавлено 10 мл толуола. Реакционная смесь перемешивалась при

T = 50°C в течение нескольких дней. Темно-красный раствор был профильтрован и упарен. Полученный маслянистый остаток был промыт гексаном и высушен. Выход 0,043 г (59%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при упаривании раствора комплекса в смеси толуол/ТГФ.

Найдено, %: С, 49,8; Н, 4,6; N, 13,6; S, 10,6.

Вычислено для $C_{33}H_{30}N_9O_3S_3Gd \cdot (0,8C_7H_8)$, %: С, 49,9; Н, 4,0; N, 13,6; S, 10,4.

Синтез [Er(^{Ph}асnacbtd)₃] (13)

К смеси твердых $Er(N(SiMe_3)_2)_3$ (0,050 г, 0,077 ммоль), $H^{Ph}асnacbtd$ (0,083 г, 0,232 ммоль) было добавлено 10 мл ТНФ. Темно-красный раствор перемешивался в течение 24 часов. Раствор был упарен досуха. Полученный осадок был промыт гексаном и высушен. Выход 0,082 г (85 %). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при концентрировании раствора комплекса в толуоле.

ИК спектр (КВг, ν , cm^{-1}): 3055 (сл), 2925 (сл), 1585 (сп), 1535 (сл), 1504 (сп), 1475 (сп), 1449 (сп), 1387 (с), 1327 (сл), 1306 (сл), 1229 (сп), 1179 (сл), 1069 (сл), 1027 (сл), 902 (сп), 856 (сл), 828 (сл), 803 (сл), 764 (сп), 745 (сп).

Найдено, %: С, 62,0; Н, 3,7; N, 9,8; S, 8,4.

Вычислено для $C_{63}H_{42}N_9O_3S_3Er \cdot (0,3C_7H_8)$, %: С, 61,9; Н, 3,5; N, 10,0; S, 7,6.

Синтез [Dy(^{Ph}асnacbtd)₃] (14)

К смеси твердых $Dy(N(SiMe_3)_2)_3$ (0,046 г, 0,071 ммоль), $H^{Ph}асnacbtd$ (0,076 г, 0,213 ммоль) было добавлено 10 мл толуола. Темно-красный раствор перемешивался в течение 24 часов. Раствор был профильтрован и упарен досуха. Далее был добавлен Et_2O . Твердый остаток растворился не полностью; при нагревании реакционной смеси были выделены красные кристаллы. Выход 0,038 г (44 %).

ИК спектр (КВг, ν , cm^{-1}): 3052 (сл), 1585 (сп), 1534 (сл), 1504 (сп), 1474 (сп), 1449 (с), 1385 (с), 1325 (сл), 1267 (сл), 1228 (сп), 1180 (сл), 1088 (сл), 1056 (сл), 902 (сп), 856 (сп), 828 (сл), 802 (сл), 745 (сп), 715 (сп), 696 (сп).

Найдено, %: С, 61,5; Н, 3,6; N, 10,0; S, 8,1.

Вычислено для $C_{63}H_{42}N_9O_3S_3Dy$, %: С, 61,4; Н, 3,4; N, 10,2; S, 7,8.

Синтез [Gd(^{Ph}аснаcbtd)₃] (15)

К смеси твердых Gd(N(SiMe₃)₂)₃ (0,050 г, 0,078 ммоль), H^{Ph}аснаcbtd (0,082 г, 0,230 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался в течение 24 часов. Раствор был упарен досуха. Полученный осадок был промыт гексаном и высушен. Выход 0,072 г (75 %). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при перекристаллизации комплекса из Et₂O.

ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3055 (сл), 2954 (сл), 1585 (сп), 1510 (с), 1476 (сп), 1448 (сп), 1389 (с), 1324 (сп), 1290 (сл), 1229 (сп), 1178 (сл), 1131 (сл), 1088 (сл), 1053 (сл), 1019 (сл), 901 (сп), 853 (сп), 827 (сл), 802 (сл), 751 (с), 695 (с).

Найдено, %: С, 61,8; Н, 3,7; N, 10,0; S, 8,0.

Вычислено для C₆₃H₄₂N₉O₃S₃Gd, %: С, 61,7; Н, 3,5; N, 10,3; S, 7,8.

Синтез [Nd(^{Ph}аснаcbtd)₃] (16)

К смеси твердых Nd(N(SiMe₃)₂)₃ (0,050 г, 0,080 ммоль), H^{Ph}аснаcbtd (0,082 г, 0,230 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался в течение 24 часов. Раствор был упарен досуха. Полученный осадок был промыт гексаном и высушен. Выход 0,083 г (79 %). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при перекристаллизации комплекса из Et₂O.

ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3053 (сл), 2923 (сл), 1585 (сл), 1527 (сп), 1507 (сп), 1474 (сп), 1447 (сп), 1377 (с), 1323 (сл), 1267 (сл), 1230 (сп), 1179 (сл), 1086 (сл), 1018 (сл), 898 (сп), 852 (сп), 826 (сл), 802 (сл), 741 (сп), 692 (сп).

Найдено, %: С, 62,9; Н, 4,3; N, 9,7; S, 7,6.

Вычислено для C₆₃H₄₂N₉O₃S₃Nd·(1,4C₄H₈O), %: С, 62,7; Н, 4,1; N, 9,6; S, 7,3.

Синтез [SmCp*₂(^{Ph}аснаcbtd)] (17)

Первый способ. К смеси твердых [SmCp*₂(THF)₂] (0,079 г, 0,14 ммоль), H^{Ph}аснаcbtd (0,050 г, 0,14 ммоль) было добавлено 10 мл THF. Темно-красный раствор перемешивался в течение 48 часов, затем был упарен досуха, промыт гексаном и высушен. Выход 80 мг (74 %). Кристаллы **17·2ТНФ**, пригодные для РСА, были получены при неполном упаривании растворителя.

Второй способ. К смеси твердых [SmCp*₂Cl₂Li(THF)₂] (0,090 г, 0,14 ммоль), H^{Ph}аснаcbtd (0,050 г, 0,14 ммоль), KN(SiMe₃)₂ (0,029 г, 0,14 ммоль) было добавлено 10 мл THF.

Реакционная смесь перемешивалась в течение 48 часов. Темно-красный раствор был профильтрован. При медленном упаривании были получены кристаллы **17·2ТНФ**, пригодные для РСА. Выход 70 мг (64 %).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2966 (сл), 1585 (сл), 1654 (сл), 1525 (сл), 1474 (сп), 1448 (сп), 1379 (с), 1324 (сп), 1270 (сл), 1229 (сл), 1177 (сл), 1080 (сл), 1024 (сл), 892 (сл), 802 (сл), 745 (сп), 694 (сп).

Найдено, %: C, 63,0; H, 5,6; N, 5,5; S, 4,5.

Вычислено для $\text{C}_{41}\text{H}_{44}\text{N}_3\text{OSSm}$, %: C, 63,4; H, 5,7; N, 5,4; S, 4,1.

Синтез $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{btdas})_2]$ (18)

К смеси твердых ZnCl_2 (0,017 г, 0,125 ммоль), H_2btdas (0,050 г, 0,25 ммоль) и ${}^t\text{BuOK}$ (0,056 г, 0,5 ммоль) было добавлено 7 мл MeOH. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа. К желто-оранжевому раствору был добавлен раствор NBu_4Br (0,133 г в 13 мл дегазированной воды); образовавшаяся суспензия перемешивалась в течение 20 мин. Выпавший желтый осадок был отфильтрован, промыт водой и диэтиловым эфиром и высушен в вакууме. Выход 0,107 г (91%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при растворении в минимальном объеме ацетонитрила и выдерживании полученного раствора при -24°C .

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2959 (с), 2938 (сл), 2873 (сп), 1546 (сл), 1476 (сл), 1452 (с), 1426 (с), 1377 (сл), 1336 (сл), 1233 (с), 1041 (с), 998 (сл), 878 (сл), 843 (сп), 805 (сп), 656 (сл), 634 (сл).

Найдено, %: C, 55,7; H, 8,5; N, 9,0; S, 20,2.

Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{S}_6\text{Zn}$, %: C, 55,8; H, 8,1; N, 8,8; S 20,3.

Синтез $(\text{NBu}_4)_2[\text{Cd}(\text{btdas})_2]$ (19)

К смеси твердых CdCl_2 (0,023 г, 0,125 ммоль), H_2btdas (0,050 г, 0,25 ммоль) и ${}^t\text{BuOK}$ (0,057 г, 0,5 ммоль) было добавлено 7 мл MeOH. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение часа. К желто-оранжевому раствору был добавлен раствор NBu_4Br (0,137 г в 13 мл дегазированной воды); образовавшаяся суспензия перемешивалась в течение часа. Выпавший желтый осадок был отфильтрован, промыт водой и диэтиловым эфиром и высушен в вакууме. Выход 0,102 г (82%). Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при растворении в минимальном объеме ацетонитрила и выдерживании полученного раствора при -24°C .

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2959 (с), 2938 (сл), 2873 (сп), 1546 (сл), 1476 (сл), 1452 (с), 1422 (с), 1377 (сл), 1336 (сл), 1360 (сл), 1231 (с), 1037 (с), 993 (сл), 877 (сл), 844 (сп), 807 (сп), 656 (сл), 627 (сл).

Найдено, %: С, 53,2; Н, 7,9; N, 8,5; S, 19,6.

Вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{76}\text{N}_6\text{S}_6\text{Cd}$, %: С, 53,2; Н, 7,7; N, 8,5; S, 19,4.

Синтез $(\text{NBu}_4)[\text{Co}(\text{btdas})_2]$ (20)

К смеси твердых CoCl_2 (0,011 г, 0,085 ммоль), H_2btdas (0,032 г, 0,16 ммоль) и ${}^t\text{BuOK}$ (0,036 г, 0,33 ммоль) было добавлено 7 мл MeOH. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 30 минут. К фиолетовому раствору был добавлен раствор NBu_4Br (0,090 г в 9 мл дегазированной воды); образовавшаяся суспензия перемешивалась в течение часа. Темно-фиолетовый осадок был отфильтрован, промыт водой и диэтиловым эфиром и высушен в вакууме. Кристаллы **20a** и **20б**, пригодные для РСА, были получены при упаривании на воздухе раствора комплекса в Et_2O (в небольшом количестве) и медленной диффузией гексана в раствор комплекса в ТГФ (выход 70%), соответственно.

ИК спектр **20a** (KBr, ν , cm^{-1}): 2962 (сп), 2930 (сл), 2871 (сл), 1720 (сл), 1632 (сл), 1470 (сл), 1427 (сп), 1379 (сл), 1262 (с), 1245 (сп), 1097 (с), 1056 (с), 1024 (с), 802 (с).

ИК спектр **20б** (KBr, ν , cm^{-1}): 2959 (сп), 2926 (с), 2872 (сп), 2855 (сп), 1768 (сл), 1723 (сл), 1554 (сп), 1468 (с), 1427 (с), 1379 (сл), 1342 (сл), 1235 (с), 1167 (сп), 1058 (с), 986 (сп), 919 (сл), 850 (сл), 811 (с), 738 (сл), 639 (с).

Синтез $(\text{NEt}_4)_3[\text{Co}(\text{btdas})_3]\cdot\text{ДМФА}$ (21)

К смеси твердых $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{CoCl}_4]$ (0,050 г, 0,108 ммоль), H_2btdas (0,044 г, 0,22 ммоль) и ${}^t\text{BuOK}$ (0,049 г, 0,44 ммоль) было добавлено 8 мл ТГФ. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение нескольких дней. Темно-фиолетовый раствор был профильтрован и упарен досуха. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены путем медленной диффузией Et_2O в раствор комплекса в ДМФА.

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 2978 (сл), 1455 (сп), 1422 (с), 1369 (сл), 1337 (сл), 1238 (с), 1181 (сл), 1053 (с), 1000 (сл), 839 (сл), 806 (с), 640 (сп).

Синтез [Pt(PPh₃)₂(btdas)] (22)

К смеси твердых [Pt(PPh₃)₂Cl₂] (0,050 г, 0,06 ммоль), H₂btdas (0,013 г, 0,065 ммоль) и ^tBuOK (0,015 г, 0,13 ммоль) было добавлено 10 мл CH₂Cl₂. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение трех дней. Полученный желтый раствор был профильтрован и упарен до ~ 3 мл. К образовавшейся суспензии был добавлен гексан. Затем желтый осадок был отфильтрован и высушен. Выход 0,045 г (82 %). Кристаллы **22**, пригодные для PCA, были получены при упаривании на воздухе раствора комплекса в Et₂O, **22·3CH₂Cl₂ (22a)** – при выдерживании маточного раствора CH₂Cl₂/гексан при +2°C.

ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3051 (сл), 1472 (с), 1433 (с), 1239 (с), 1186 (сл), 1158 (сл), 1095 (с), 1070 (с), 999 (сл), 836 (сл), 816 (ср), 743 (ср), 691 (с), 641 (сл).

Найдено, %: С, 55,7; Н, 3,8; N, 3,1; S, 10,6.

Вычислено для C₄₂H₃₂N₂P₂PtS₃, %: С, 55,0; Н, 3,5; N, 3,1; S, 10,5.

Синтез [Ni(dppe)(btdas)] (23)

К смеси твердых [Ni(dppe)Cl₂] (0,060 г, 0,11 ммоль), H₂btdas (0,022 г, 0,11 ммоль) и ^tBuOK (0,026 г, 0,23 ммоль) было добавлено 8 мл THF. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре. Полученный желтый раствор был профильтрован и упарен до ~ 3 мл. Оранжевые блокообразные кристаллы были получены при охлаждении раствора до +2°C. Выход 0,040 г (56%).

ИК спектр (KBr, ν, см⁻¹): 3049 (сл), 2857 (сл), 1470 (ср), 1436 (ср), 1418 (ср), 1369 (сл), 1261 (сл), 1236 (с), 1186 (сл), 1104 (с), 1070 (с), 1025 (сл), 998 (сл), 876 (сл), 856 (ср), 816 (с), 749 (ср), 693 (с), 643 (сл).

Найдено, %: С, 58,4; Н, 3,8; N, 4,4; S, 14,4.

Вычислено для C₃₂H₂₆N₂NiP₂S₃, %: С, 58,6; Н, 4,0; N, 4,3; S, 14,7.

Синтез (Me₄N)₂[Mo₂S₂O₂Cl₄] (24)

Через суспензию (Me₄N)₂[Mo₂O₂S₈] (0,828 г, 1,32 ммоль) в CH₂Cl₂ (50 мл) в течение 40 мин продувался HCl_г. Образовавшийся осадок был отфильтрован и промыт CS₂ (15 мл) для удаления S₈, затем проэкстрагирован двумя порциями смеси CH₃CN–CH₂Cl₂ (1:1, 60 мл). Темно-зеленый раствор был упарен досуха, что привело к зеленому кристаллическому продукту (Me₄N)₂[Mo₂S₂O₂Cl₄], загрязненному S₈. Примесь серы была удалена нагреванием твердого остатка до постоянной массы в вакууме

(5×10^{-2} мм рт. ст.) при 120°C . Выход 0,482 г (63%). Пригодные для РСА кристаллы были получены медленным упариванием раствора комплекса в смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{--CH}_3\text{CN}$ (20:1).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 1611 (ср), 1484 (с), 948 (с), 467 (ср).

Найдено, %: С, 16,6; Н, 4,5; N, 4,7.

Вычислено для $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Cl}_4\text{Mo}_2$, %: С, 16,6; Н, 4,2; N, 4,8.

Синтез $(\text{Me}_4\text{N})[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_3(\text{DMF})_3]$ (25)

К твердому образцу $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ (0,686 г, 1,19 ммоль) было добавлено 10 мл DMF. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение 12 часов; раствор был профильтрован. Оранжевые кристаллы были получены медленной диффузией паров диэтилового эфира в раствор комплекса в DMF при комнатной температуре. Выход 0,213 г (26 %).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 1640 (с), 1484 (ср), 1363 (ср), 936 (с), 682 (ср), 461 (ср).

Найдено, %: С, 19,6; Н, 4,7; N, 6,7; S 10,2.

Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{Cl}_3\text{Mo}_2$, %: С, 19,5; Н, 4,3; N, 6,8; S, 10,4.

Синтез $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{DMF})_6]\text{I}_2 \cdot \text{DMF}$ (26)

Синтез проводили по модифицированной методике, описанной ранее [160]. К раствору $(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_8]$ (2 г, 2,7 ммоль) в 30 мл DMF был добавлен раствор I_2 (1,38 г, 5,4 ммоль) в 8,5 мл DMF. Реакционная смесь перемешивалась в течение 15 мин, затем к ней был добавлен диэтиловый эфир (Et_2O , 70 мл). Через 10 мин реакционная смесь была профильтрована через бумажный фильтр. К темно-красному раствору было добавлено еще 70 мл Et_2O . Полученная смесь выдерживалась при -15°C в течение 20 ч, что привело к выпадению бесцветных кристаллов $(\text{Et}_4\text{N})\text{I}$ и образованию темно-красной пленки на дне сосуда. Последняя была растворена в 40 мл DMF, охлажденного до -15°C , раствор был быстро декантирован. К нему было добавлено 130 мл Et_2O . Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при охлаждении смеси до -15°C в течение 4 дней. Выход 1,28 г (45%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 2925 (сл), 1645 (с), 1491 (сл), 1429 (ср), 1363 (с), 947 (с), 928 (ср), 473 (ср).

Найдено, %: С, 23,8; Н, 4,7; N, 9,1; S, 5,9.

Вычислено для $C_{21}H_{49}N_7O_9S_2I_2Mo_2$, %: С, 23,9; Н, 4,7; N, 9,3; S, 6,1.

Синтез $(NBu_4)_2[Mo_2S_2O_2(tdas)_2] \cdot DMF$ (27)

К смеси твердых $(NMe_4)_2[Mo_2S_2O_2Cl_4]$ (0,045 г, 0,09 ммоль) и $(NBu_4)_2[Zn(tdas)_2]$ (0,079 г, 0,09 ммоль) было добавлено 10 мл CH_3CN . Реакционная смесь перемешивалась при $T = 65^\circ C$ в течение нескольких дней. Оранжевый раствор был профильтрован и упарен досуха. Полученный оранжевый осадок был промыт дегазированной водой и высушен. Кристаллы, пригодные для PCA, были получены при медленной диффузии диэтилового эфира в раствор комплекса **27** в ДМФА. Выход 0,052 г (51%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 2960 (ср), 2874 (сл), 1648 (сл), 1469 (ср), 1381 (сл), 1314 (ср), 1236 (с), 1172 (сл), 1027 (сл), 959 (с), 943 (ср), 878 (сл), 777 (с), 743 (сл).

Найдено, %: С, 40,9; Н, 6,8; N, 8,4; S, 22,0.

Вычислено для $C_{39}H_{79}Mo_2N_7O_3S_8$, %: С, 41,0; Н, 7,0; N, 8,6; S, 22,5.

Синтез $(NEt_4)_2[W_2S_4(btdas)_2]$ (28)

К смеси твердых $(NEt_4)_2[W_2S_4Cl_4]$ (0,045 г, 0,05 ммоль), H_2btdas (0,020 г, 0,1 ммоль) и $tBuOK$ (0,022 г, 0,2 ммоль) было добавлено 8 мл THF. Реакционная смесь перемешивалась при комнатной температуре в течение четырех дней. Выпавший оранжевый осадок был отфильтрован, высушен и растворен в минимальном объеме ацетонитрила. Оранжевые блокообразные кристаллы были получены при охлаждении раствора до $+2^\circ C$. Выход 0,016 г (28%).

ИК спектр (KBr, ν , cm^{-1}): 3054 (сл), 2973 (ср), 2875 (сл), 1627 (сл), 1472 (с), 1419 (ср), 1388 (сл), 1363 (сл), 1238 (с), 1171 (ср), 1113 (сл), 1065 (с), 997 (ср), 959 (сл), 855 (ср), 816 (с), 784 (ср), 641 (с).

Найдено, %: С, 29,7; Н, 4,1; N, 6,9; S, 27,0.

Вычислено для $C_{28}H_{44}N_6S_{10}W_2$, %: С, 29,2; Н, 3,8; N, 7,3; S, 27,8.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1. Комплексы Cd^{2+} и Zn^{2+} с 4-амино-2,1,3-бензохалькогенадиазолами

3.1.1. Синтез комплексов Cd^{2+} с 4-NH₂-bqd

Взаимодействие CdCl_2 с 4-NH₂-btd в зависимости от условий проведения реакции и способа кристаллизации приводит к образованию трех продуктов α -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**1a**), [Cd(4-NH₂-btd)₂Cl₂]_n (**2**) и β -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**1б**) [140]. Было обнаружено, что при проведении реакции CdCl_2 (10^{-1} М) с 4-NH₂-btd в водно-спиртовой смеси при отношении реагентов 1:2 образуется смесь комплексов **1a** и **2**. Полученные соединения удалось разделить вручную благодаря разному внешнему виду кристаллов. При дальнейшем упаривании маточного раствора был выделен комплекс **1б**. Все полученные кристаллические фазы были охарактеризованы методом РСА, строение комплексов описано в следующем разделе.

Для того чтобы получить комплексы в виде индивидуальных твердых фаз, была проведена серия экспериментов. В этих экспериментах варьировались соотношение реагентов, их концентрации, состав растворителей и температура. Идентификация образующихся твердых фаз проводилась с помощью ИК-спектроскопии, т.к. все твердые фазы имеют характеристичные спектры. Данные проведенного мониторинга представлены в табл. 4.

В реакции CdCl_2 и 4-NH₂-btd в соотношении 1:1 основным продуктом при комнатной температуре в разных условиях (табл. 4) является комплекс **1a**. При смешивании водного раствора CdCl_2 (10^{-1} М) и спиртового раствора 4-NH₂-btd происходит постепенное выпадение кристаллического осадка соединения **1a** с 70 % выходом. При упаривании маточного раствора образуется смесь комплексов **1a** и **1б**. Увеличить выход **1a** до 90 % удастся при проведении реакции в спирте. При уменьшении концентрации CdCl_2 до 10^{-2} М, выпадения осадка при смешивании растворов не происходит. Упаривание реакционной смеси при комнатной температуре приводит к образованию смеси комплексов **1a** и **1б**. В случае упаривания раствора при $T = 65^\circ\text{C}$ образуется соединение **1б** с количественным выходом в виде длинных красных игл, пригодных для РСА.

Комплекс **2** с количественным выходом образуется при смешивании спиртовых растворов CdCl_2 (10^{-1} М) и пятикратного избытка 4-NH₂-btd. Во всех остальных случаях образуется смесь комплексов **1a**, **1б**, **2** и 4-NH₂-btd (табл. 4).

В реакциях CdCl_2 с 4- NH_2 -bsd, изменяя отношение исходных реагентов, были выделены также три комплекса, которые по составу и строению оказываются идентичными бензотиадиазольным комплексам. Из-за низкой растворимости 4- NH_2 -bsd реакции проводились в растворах с концентрациями, не превышающими 10^{-2} М. При смешивании спиртовых растворов CdCl_2 (10^{-2} М) и 4- NH_2 -bsd в эквимольном соотношении выпадения осадка не происходит. Упаривание раствора при $T = 65^\circ\text{C}$ приводит к образованию основного продукта α - $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]_n$ (**3а**) и побочного соединения, которое по данным ИК-спектроскопии предположительно является β - $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]_n$ (**3б**). При взаимодействии CdCl_2 и 4- NH_2 -bsd в отношении 1:2 образуется комплекс $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]_n$ (**4**). Выпадение кристаллического осадка происходит постепенно при смешивании водного раствора CdCl_2 и спиртового раствора бензоселенадиазола. Также этот комплекс образуется при упаривании спиртового раствора при $T = 65^\circ\text{C}$ с выходом 60%. В данном случае в небольшом количестве также присутствует побочный продукт **3б**, который был обнаружен с помощью ИК-спектроскопии [161].

Состав твердой фазы, полученной при взаимодействии CdCl_2 с 4- NH_2 -btd (L) в разных условиях

Cd:L	$\text{C}_{\text{Cd}^{2+}}$, М	EtOH/H ₂ O, 25 °С		EtOH		
				25 °С		65 °С
		Состав тв. ф. ^а	Состав тв. ф. ^б	Состав тв. ф. ^а	Состав тв. ф. ^б	Состав тв. ф. ^б
1:1	10^{-1}	1a (70 %)	1a, 1б	1a (90 %)	1a	– ^д
	10^{-2}	– ^с	1a, 1б	– ^с	1a (основной продукт), 1б	1б (~100 %)
1:2	10^{-1}	1a (35 %), 2 (30 %)	1a, 1б, 2, L	1a (90 %)	L	– ^д
	10^{-2}	– ^с	1a, 1б, 2 (основной продукт), L	1a (85 %)	1a, 2, L	1a (~70 %), 1б (~30 %), L
1:3	10^{-1}	1a, 2	1a, 1б, 2, L	1a, 2	L	– ^д
1:5	10^{-1}	1a, 2	1a, 1б, 2, L	2 (~100 %)	L	– ^д
	10^{-2}	– ^с	1a, 2, L	1a, 2 (основной продукт)	L	– ^д

- а) твердая фаза, выпавшая из реакционной смеси;
 б) твердая фаза, полученная после упаривания маточного раствора;
 с) в реакционном растворе не обнаружено твердой фазы;
 д) эксперименты не проводились

3.1.2. Структура комплексов Cd^{2+} с 4-NH₂-bqd

3.1.2.1. Рентгеноструктурный анализ (РСА)

Строение комплексов было установлено с помощью РСА. Комплексы **1a** и **2** являются изоструктурными соответствующим комплексам с бензоселенадиазолом. Во всех комплексах атомы кадмия связаны мостиковыми атомами хлора; координационное окружение центрального атома – октаэдр.

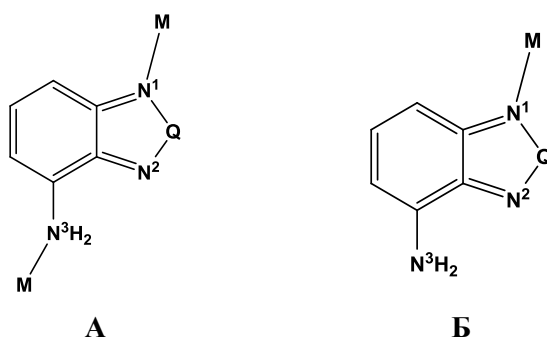


Рис. 28. Типы координации 4-NH₂-btd в полученных комплексах

Соединения **1a** и **3a** имеют строение 2D полимера, в котором лиганд 4-NH₂-bqd координируется атомом азота аминогруппы (N^3) и гетероцикла (N^1) к двум разным металлическим центрам (рис. 28 тип А). Мостиковые халькогенадиазолы соединяют цепи $\{\text{CdCl}_2\}_n$, образуя стопки вдоль оси b , в которых лиганды располагаются антипараллельно. Межплоскостное расстояние между ними равно 3,26 Å для S и 3,23 Å для Se, что указывает на π - π взаимодействие. Также между гетероциклами из разных слоев вдоль оси a наблюдаются короткие парные Q \cdots N контакты (S \cdots N – 3,02 Å, Se \cdots N – 2,88 Å) (рис. 29).

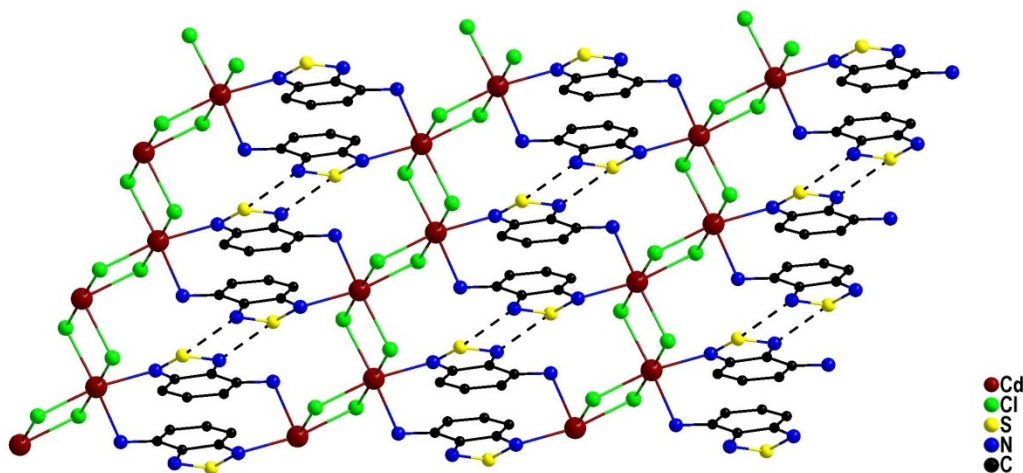


Рис. 29. Структура комплекса **1a**. Атомы H не показаны

В литературе известен молекулярный комплекс $[\{\text{Cu}(4\text{-NH}_2\text{-btd})(\text{CH}_3\text{CN})_2\}_2](\text{PF}_6)_2$ с аналогичной координацией 4-NH₂-btd [123]. В данном соединении межплоскостное расстояние равно 3,36 Å, короткие парные S···N контакты отсутствуют.

Комплексы **2** и **4** представляют собой 1D полимер, образованный цепью $\{\text{CdCl}_2\}_n$ вдоль оси *b*. Лиганды 4-NH₂-bqd являются терминальными, они располагаются копланарно и координируются к ионам кадмия атомами N¹ (рис. 28, тип **Б**). Расстояние между плоскостями лигандов 4-NH₂-bqd равно 3,44 Å для S и 3,49 Å для Se, что указывает на наличие π–π стэкинга (рис. 30а). Вдоль оси *a* между соседними цепочками наблюдаются короткие парные Q···N контакты (3,03 Å для S и 2,89 Å для Se), которые соединяют соответствующие халькогенадиазольные фрагменты, находящиеся в одной плоскости (максимальное отклонение атомов от плоскости не превышает 0,12 Å) (рис. 30б). Для сравнения: в известном изоструктурном соединении $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]_n$ [122] расстояние между плоскостями лигандов равно 3,55 Å, а контакты S···N составляют 3,05 Å, что объясняется большим Ван-дер-Ваальсовым радиусом атома Br по сравнению с Cl.

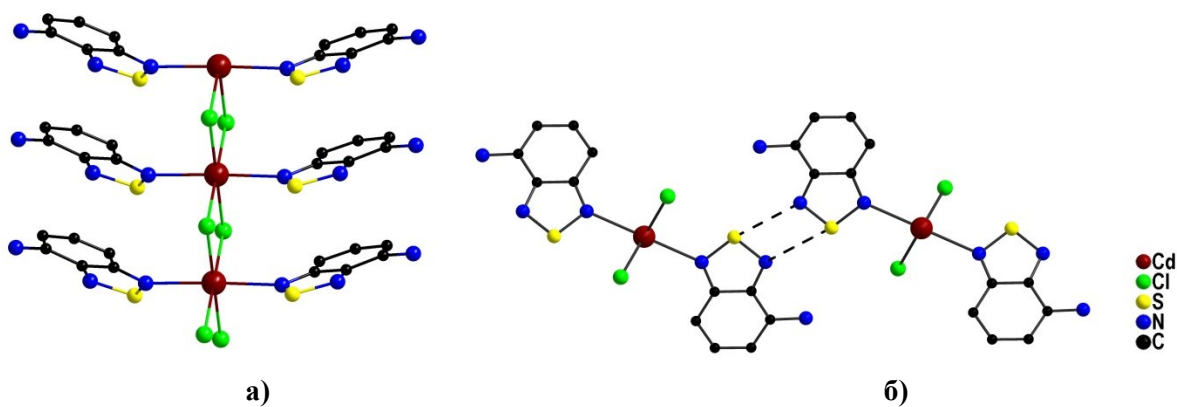


Рис. 30. Строение комплекса **2** (а). Фрагмент упаковки, в котором показаны короткие контакты S···N (б). Атомы H не показаны

Соединение **16** так же, как и **2**, имеет строение 1D полимера, но в данном случае он образован сдвоенной цепью $\{(\text{CdCl}_2)_2\}_n$ (рис. 31(а, б)). Лиганды 4-NH₂-btd координируются атомами азота гетероциклического фрагмента (тип **Б**). Расстояние между плоскостями лигандов составляет 3,45 Å. Тиadiaзольные фрагменты из соседних цепей связаны короткими S···N контактами (3,18 Å), но не попарно, как в предыдущих случаях, а образуя зигзагообразную цепь гетероциклов (рис. 31(б, в)).

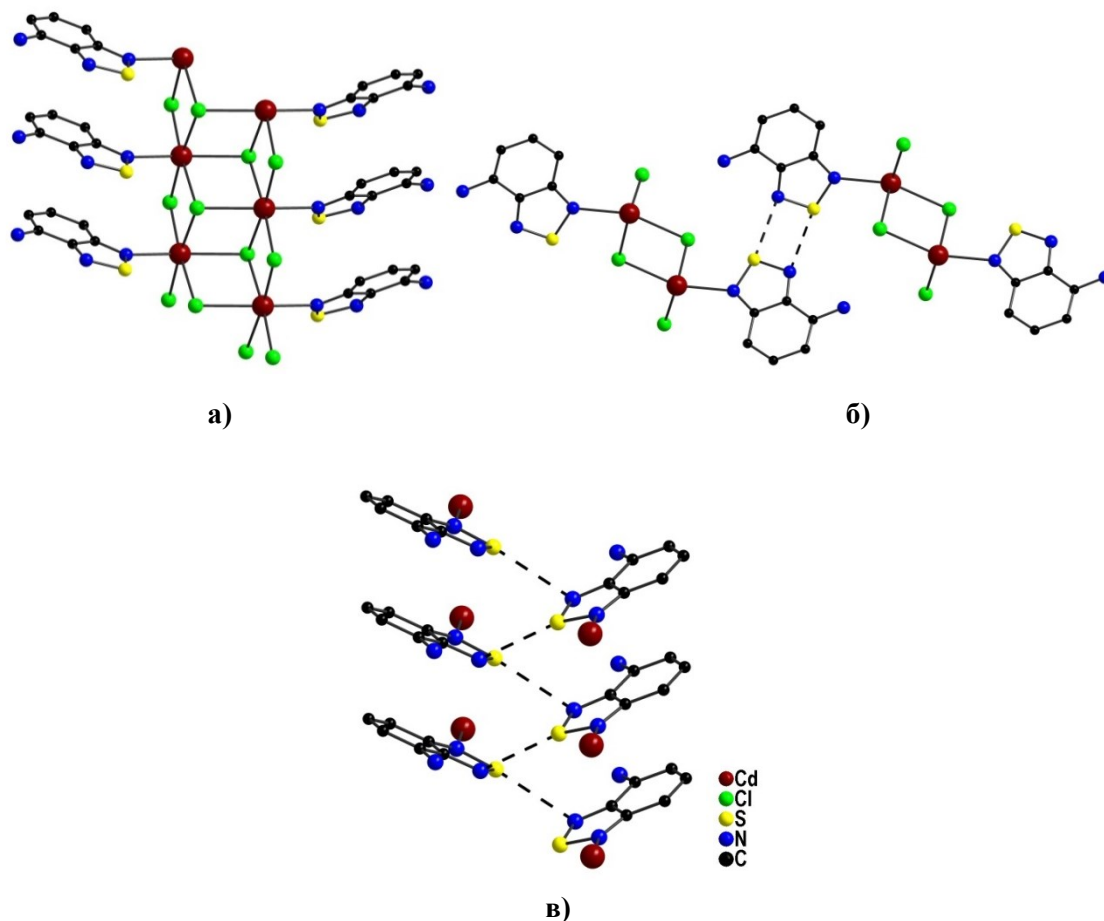


Рис. 31. Строение комплекса 2 (а). Фрагмент упаковки, в котором показаны короткие контакты S...N (б, в). Атомы H не показаны

Во всех трех комплексах длины связей S–N (2,89 – 3,26 Å), как и длины остальных связей находятся ожидаемых в пределах (табл. 5) [78, 119, 142]. В упаковках всех трех соединений наблюдаются π – π стэкинг.

Т а б л и ц а 5

Основные длины связей (Å) комплексов 1а, 1б, 2 и NH₂-btd

Связь	1а	1б	2	[Cd(NH ₂ -btd) ₂ Br ₂] _n [122]	NH ₂ -btd
Cd–N ¹	2,4400(15)	2,355(3)	2,443(2)	2,495(4)	
Cd–N ³	2,4588(16)				
Cd–X	2,5793(5) – 2,6536(5)	2,5441(10) – 2,7339(9)	2,6048(7); 2,6095(7)	2,727(1); 2,732(1)	
C ⁵ –N ³	1,425(2)	1,378(5)	1,392(4)	1,42(1)	1,3868(17)

3.1.2.2. ИК-спектроскопия

Удобным методом установления способа координации лиганда в комплексе, позволяющим надежно идентифицировать твердые фазы без проведения РСА, является ИК-спектроскопия. Полосы в области колебаний NH_2 -группы являются хорошим индикатором способа координации 4- NH_2 -bqd (рис. 32).

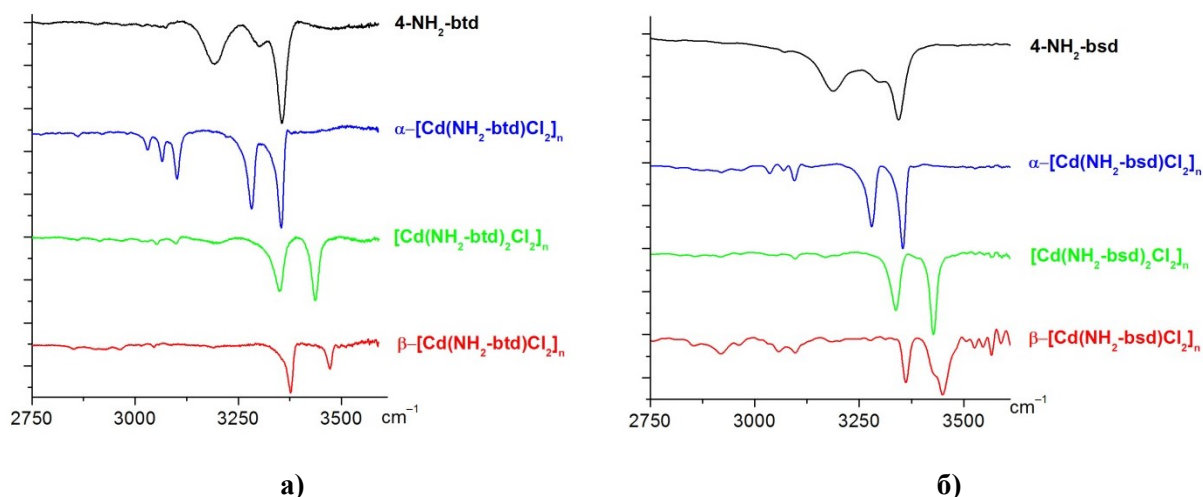


Рис. 32. ИК-спектры комплексов α - $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bqd})\text{Cl}_2]_n$ (**1a**, **3a**), β - $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bqd})\text{Cl}_2]_n$ (**1b**, **3b**), $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bqd})_2\text{Cl}_2]_n$ (**2**, **4**) и 4- NH_2 -bqd в области N-H колебаний (KBr)

Валентным колебаниям связей N–H соединения 4- NH_2 -btd соответствуют полосы 3354 и 3190 cm^{-1} . При его координации исчезает полоса 3296 cm^{-1} , которая относится к межмолекулярной водородной связи в 4- NH_2 -btd. В случае мостиковой координации лиганда (N^1 и N^3) в комплексе **1a** происходит смещение колебания $\nu(\text{NH}_2)$ и появляются три дополнительные полосы 3101, 3066 и 3030 cm^{-1} . Координация лиганда атомом азота гетероцикла N^1 приводит к смещению полосы в область высоких частот, что согласуется с наблюдениями в случае известного комплекса $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Br}_2]_n$ (табл. 6). Для комплексов с NH_2 -bsd наблюдается аналогичная картина (табл. 6, рис. 32б). Стоит отметить, что именно на основании колебаний N–H группы был сделан вывод о существовании комплекса **3b**, так как монокристаллов, пригодных для РСА, получено не было.

Частоты валентных колебаний $\nu(\text{NH})$

Набор частот $\nu(\text{NH})$ в 4-NH ₂ -bqd					
4-NH ₂ -btd	3354	3296	3190		
4-NH ₂ -bsd	3344	3300	3188		
Набор частот $\nu(\text{NH})$ в комплексах с NH ₂ -группой, не участвующей в координации					
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂] _n (2)	3437	3350			
β -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (16)	3472	3377			
[Cd(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n (4)	3428	3338			
β -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (36)	3447	3358			
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Br ₂] _n	3450	3364			
Набор частот $\nu(\text{NH})$ в комплексах с NH ₂ -группой, координированной к металлу					
α -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1a)	3354	3282	3101	3066	3030
α -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3a)	3355	3280	3094	3070	3038

3.1.3. Синтез и строение комплекса [Zn(4-NH₂-bsd)₂Cl₂] (**5**)

Взаимодействие безводного хлорида цинка с двумя эквивалентами селенадиазола приводит к образованию комплекса **5**. Реакция проводилась в ТГФ в атмосфере аргона. Кристаллы, пригодные для РСА, были получены при медленном упаривании раствора комплекса в смеси ТГФ/гексан. Комплекс **5** может быть получен так же при использовании этилового спирта в качестве растворителя, но конечный продукт в этом случае получается с существенно меньшим выходом и оказывается загрязненным исходными реагентами [162].

Строение комплекса **5** было определено с помощью РСА. В отличие от полимерных соединений кадмия комплекс цинка является молекулярным. Окружение центрального атома – тетраэдр. Интересно, что в отличие от комплекса цинка с тиадиазолом [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂], где оба лиганда координируются аминогруппами [78], в комплексе **5** наблюдается два разных способа координации 4-NH₂-bsd: один селенадиазол координируется атомом азота аминогруппы (N³), а второй – атомом азота гетероцикла (N¹). В кристалле молекулы комплекса упаковываются так, что лиганды 4-NH₂-bsd одного типа координации антипараллельны и связаны между собой π - π взаимодействиями (рис. 33), а лиганды разных типов связаны между собой короткими контактами Se3 \cdots N1 (2,92 Å) и Se1 \cdots N3 (2,74 Å) (рис. 34).

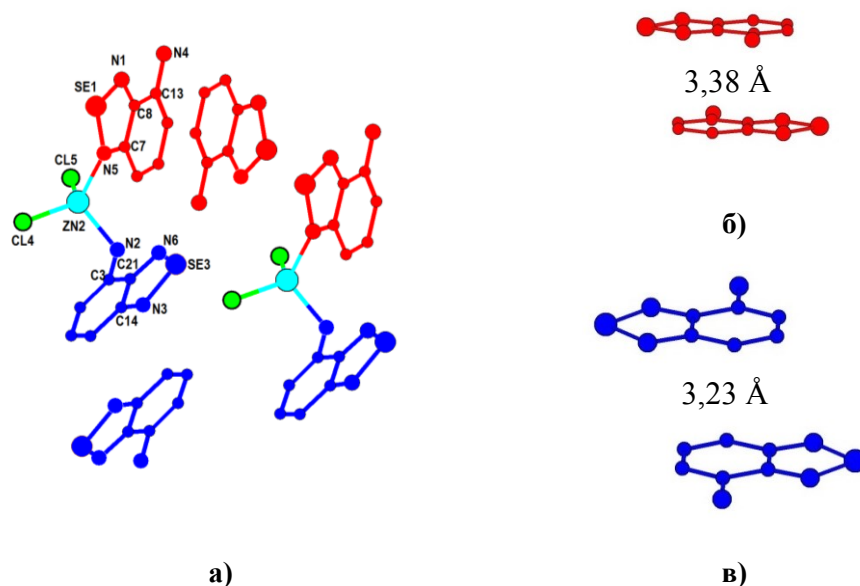


Рис. 33. Кристаллическая упаковка комплекса **5**: взаимное расположение молекул комплекса в кристалле (а); расположение лигандов и расстояние между ними, координирующихся атомами N¹ (б) и N³ (в). Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Zn2–C14 2,2188(6); Zn2–C15 2,2487(6); Zn2–N2 2,074(2); Zn2–N5 2,031(2); Se1–N1 1,783(2); Se1–N5 1,817(2); N1–C8 1,325(3); N5–C7 1,334(3); C7–C8 1,448(3); N4–C13 1,381(3); Se3–N3 1,782(2); Se3–N6 1,780(2); N3–C14 1,333(3); N6–C21 1,333(3); C14–C21 1,444(3); N2–C3 1,435(3)

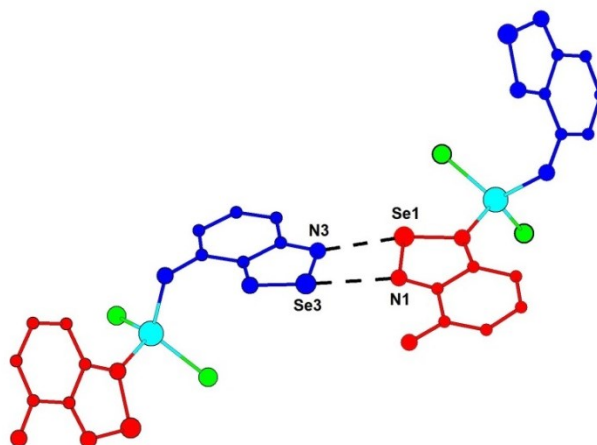


Рис. 34. Фрагмент упаковки комплекса **5**, в котором показаны короткие контакты Se \cdots N. Атомы H не показаны

3.1.4. Фотофизические свойства комплексов Cd²⁺ и Zn²⁺ с 4-NH₂-bqd

3.1.4.1. Электронные спектры поглощения 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd

Электронные спектры поглощения 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd в CH₂Cl₂ близки друг другу (рис. 35), но в случае селена происходит смещение полос в красную область, что согласуется с литературными данными [17]. Коэффициенты экстинкции длинноволновых полос бензохалькогенадиазолов сравнимы, однако в области 300 – 340 нм для 4-NH₂-bsd происходит увеличение ϵ примерно в два раза, а в области 242 – 247 нм – уменьшение в полтора раза (рис. 35, табл. 7).

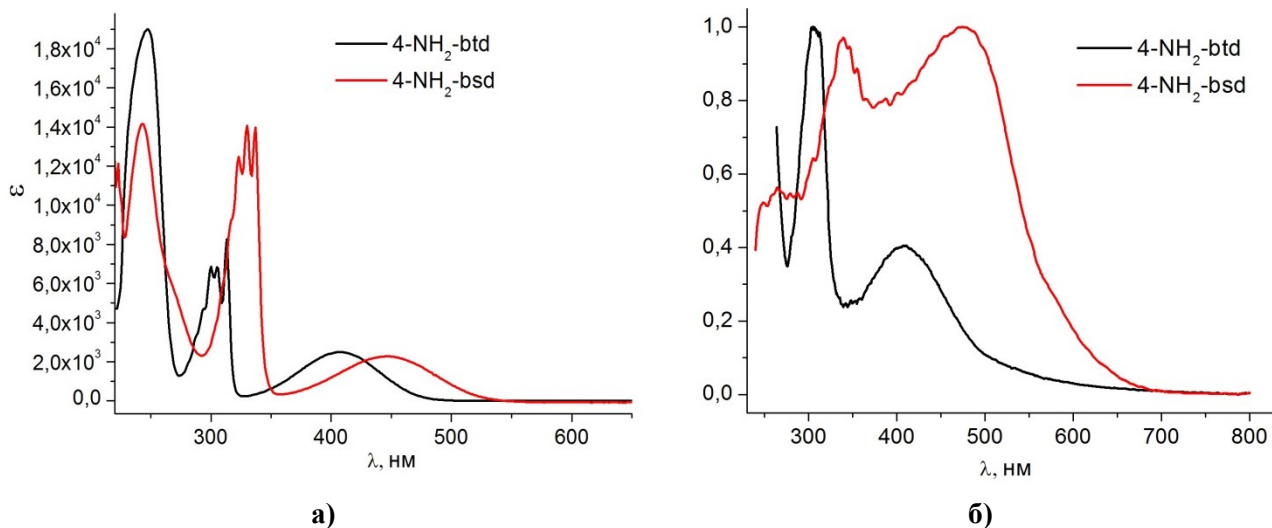


Рис. 35. а) Электронные спектры поглощения 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd в CH₂Cl₂ б) нормированные спектры поглощения твердых образцов

Т а б л и ц а 7

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 4-NH₂-bqd в твердой фазе и в CH₂Cl₂

Соединение	λ_{abs} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{abs} , нм в тв. виде
4-NH ₂ -btd	247 (1,9); 300 (0,67); 305 (0,67); 313 (0,81); 410 (0,24)	308, 410
4-NH ₂ -bsd	242 (1,4); 323 (1,2); 330 (1,4); 337 (1,4); 450 (0,22)	340, 475

Квантовохимические расчеты для 4-NH₂-btd показали, что длинноволновая полоса спектра соответствует переносу заряда с НОМО орбиталей, локализованных на карбоцикле на LUMO орбитали, локализованных на гетероцикле [78]. Вероятно, это справедливо и для 4-NH₂-bsd. По крайней мере, для других производных бензохалькогенадиазолов известно, что замена серы на селен приводит к увеличению энергии НОМО и понижению энергии LUMO орбиталей, то есть происходит уменьшение энергетической щели [10, 16]. Это может объяснить наблюдаемые различия в спектрах исследуемых соединений.

Спектры поглощения твердых образцов халькогенадиазолов, полученные при пересчете из спектров диффузного отражения, согласуются с ЭСП в растворе (рис. 35, табл. 7).

3.1.4.2. Электронные спектры поглощения комплексов Cd²⁺ и Zn²⁺ с 4-NH₂-bqd

На рис. 36 приведены спектры поглощения, полученные при пересчете из спектров диффузного отражения твердых фаз комплексов Cd²⁺ и Zn²⁺ с 4-NH₂-bqd. Положения полос поглощения приведены в табл. 8.

ЭСП изоструктурных комплексов с 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd похожи друг на друга. Основное отличие состоит, как и в случае самих 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd, в смещении полос в красную область при переходе от S к Se. Положение полос в УФ-области (308 нм (S) и 340 нм (Se)) не меняется при координации. Это свидетельствует о том, что они обусловлены внутрелигандными π-π* переходами. В то же время смещение длинноволновой полосы зависит от типа координации лиганда. Было обнаружено, что координация только атомом азота гетероцикла (N¹) приводит к батохромному сдвигу, в то время как координация аминогруппой (N³) – к гипсохромному. Предположительно, в первом случае происходит уменьшение энергии LUMO орбитали, во втором – НОМО орбитали. Исходя из этого предположения, можно объяснить наличие двух максимумов в видимой области в ЭСП комплекса **5** (рис. 36б), в котором наблюдаются оба типа координации.

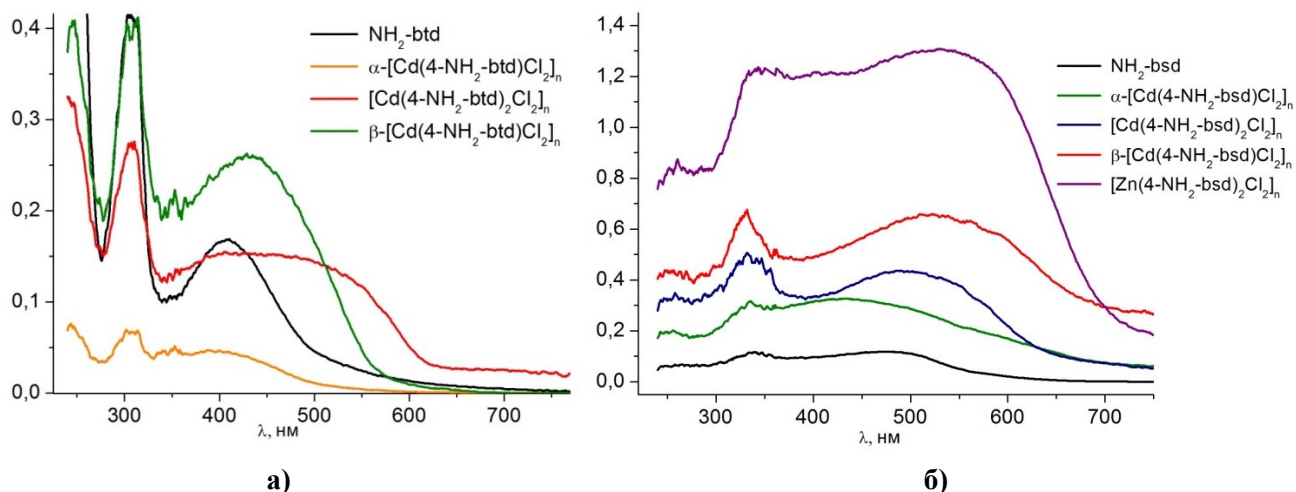


Рис. 36. Спектры поглощения твердых образцов α -[Cd(4-NH₂-bqd)Cl₂]_n (**1a**, **3a**), β -[Cd(4-NH₂-bqd)Cl₂]_n (**1b**, **3b**), [Cd(4-NH₂-bqd)₂Cl₂]_n (**2**, **4**), [Zn(4-NH₂-bsd)₂Cl₂] (**5**) и 4-NH₂-bqd в смеси с BaSO₄

Т а б л и ц а 8

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 1-5, 4-NH₂-bqd, [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] в твердой фазе

Соединение	λ_{abs} , нм	Соединение	λ_{abs} , нм
4-NH ₂ -btd	308, 410	4-NH ₂ -bsd	340, 475
α -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1a)	308, 400	α -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3a)	340, 430
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂] _n (2)	308, 430	[Cd(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n (4)	340, 500
β -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1b)	308, ~460	β -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3b)	340, 525
[Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂]	308, 355, 420	[Zn(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] (5)	340, 407, 530

На примере молекулярного комплекса [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] было показано, что координация аминогруппой приводит к гипсохромному сдвигу длинноволновой по-

лосы относительно свободного лиганда на 55 нм. По данным квантово-химических расчетов в этом случае вклад вносит не только внутрелигандный переход, но и перенос заряда с СГ на гетероцикл [142]. Таким образом, на положение полос поглощения комплексов с 4-NH₂-bqd оказывает влияние тип координации лиганда.

3.1.4.3. Спектры фотолюминесценции 4-NH₂-bqd и комплексов Cd²⁺ и Zn²⁺ с ними

Было обнаружено, что 4-NH₂-bsd, как и 4-NH₂-btd [142], проявляет люминесцентные свойства в твердом виде и в растворе (рис. 37, табл. 9).

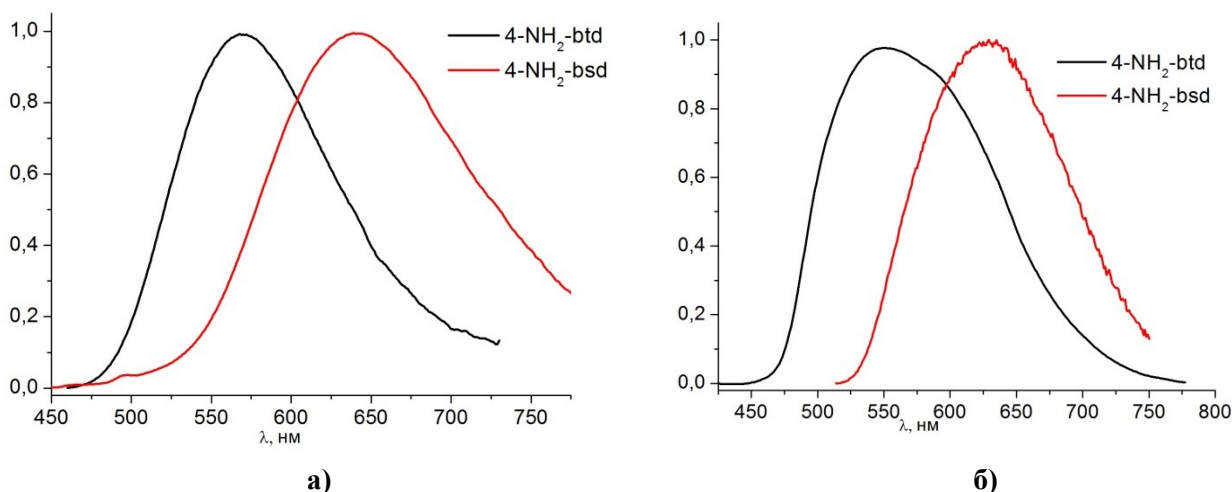


Рис. 37. Нормированные спектры люминесценции 4-NH₂-bqd в CH₂Cl₂ (а) и в твердом виде (б)

Т а б л и ц а 9

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) и квантовые выходы (η) 4-NH₂-bqd в CH₂Cl₂ и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в растворе	λ_{ex} , нм	η , %	λ_{em} , нм в тв. виде	λ_{ex} , нм	η , %
4-NH ₂ -btd	575	380	10	550	410	6,5
4-NH ₂ -bsd	640	430	~1	630	400	—

Как видно из табл. 9, длины волн эмиссии в CH₂Cl₂ для обоих органических соединений незначительно смещены в красную область относительно максимумов эмиссии твердых образцов. Но это не единственное отличие. Было установлено, что «замена» халькогена в гетероцикле существенно влияет на интенсивность люминесценции как в растворе, так и в твердом виде.

Относительный квантовый выход для раствора 4-NH₂-bsd был оценен по формуле $\eta_{Se} = \frac{S_{Se}}{D_{Se}} \cdot \frac{D_S}{S_S} \cdot \eta_S$, где η – квантовый выход, S – величина площади под кривой люминесценции, D – величина поглощения на длине волны возбуждения, а подстрочные индексы Se и S обозначают, что это значения для соответствующих 4-NH₂-bqd. Согласно этой формуле, отношение квантовых выходов 4-NH₂-btd и 4-NH₂-bsd равно

10. Квантовый выход 4-NH₂-btd в растворе, посчитанный относительно перилена в этаноле, составляет 10 % [142]. Таким образом, $\eta(\text{Se})$ в CH₂Cl₂ равен ~1 %. В твердом виде для 4-NH₂-bsd абсолютный квантовый выход не удалось измерить из-за очень низкой интенсивности. Причина тушения люминесценции в твердом теле может заключаться в более прочных межмолекулярных халькоген-азотных контактах в случае селена.

Полимерные комплексы кадмия с 4-NH₂-btd также проявляют люминесцентные свойства, их эмиссия имеет внутримолекулярный характер (рис. 38). Для полученных соединений наблюдается bathochromный сдвиг максимума эмиссии по сравнению с 4-NH₂-btd на 100 нм для комплексов **1a** и **2** и на 120 нм для комплекса **16** (табл. 10). При этом комплексообразование приводит к уменьшению квантового выхода до ~1 %.

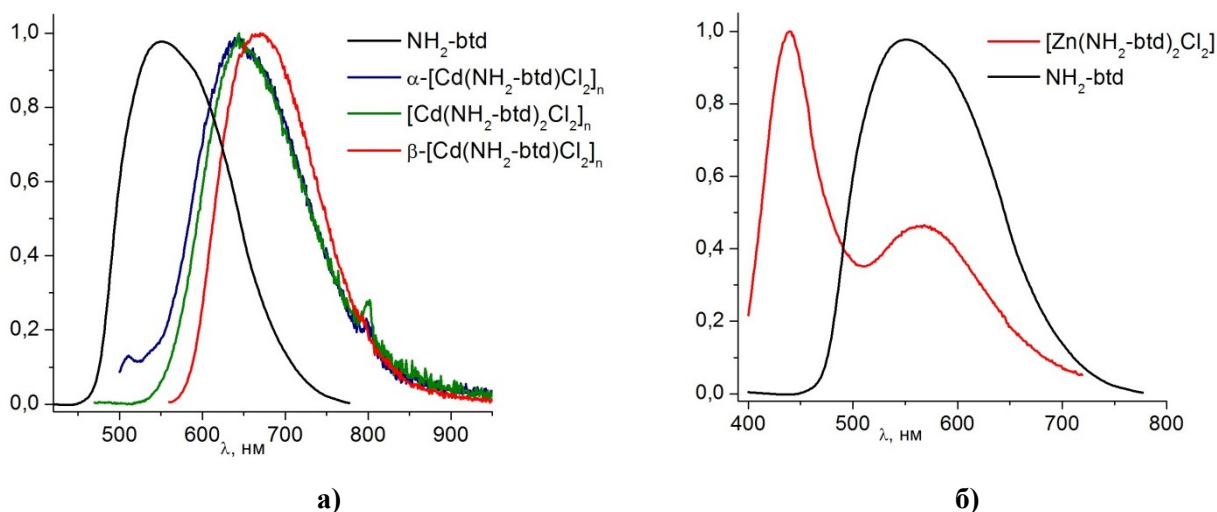


Рис. 38. Спектры фотолюминесценции комплексов α -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**1a**), β -[Cd(4-NH₂-btd)Cl₂]_n (**16**), [Cd(4-NH₂-btd)₂Cl₂]_n (**2**) и 4-NH₂-btd (а) в твердой фазе. Спектры фотолюминесценции комплекса [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] и 4-NH₂-btd (б) в твердой фазе

Т а б л и ц а 10

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) 1-5, 4-NH₂-bqd, [Zn(4-NH₂-btd)₂Cl₂] в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм	λ_{ex} , нм	Соединение	λ_{em} , нм	λ_{ex} , нм
4-NH ₂ -btd	550	410	4-NH ₂ -bsd	630	400
α -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (1a)	645	500	α -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (3a)	727	450
[Cd(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂] _n (2)	650	500	[Cd(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] _n (4)	—	—
β -[Cd(4-NH ₂ -btd)Cl ₂] _n (16)	670	530	β -[Cd(4-NH ₂ -bsd)Cl ₂] _n (36)	—	—
[Zn(4-NH ₂ -btd) ₂ Cl ₂]	440, 560	380	[Zn(4-NH ₂ -bsd) ₂ Cl ₂] (5)	—	—

Интересно, что в случае известного комплекса $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]$ наблюдался гипсохромный сдвиг относительно свободного лиганда, а квантовый выход при комплексообразовании уменьшался с 6,5 % до 4,4 % (рис. 38) [142]. Такие различия спектров люминесценции между полимерными комплексами кадмия и молекулярным комплексом цинка с 4-NH₂-btd демонстрируют влияние не только разных типов координации лиганда, но и природы центрального атома.

Из синтезированных комплексов с 4-NH₂-bsd низкоинтенсивную люминесценцию проявляет только **3a**. В данном случае максимум эмиссии смещен в еще более красную область относительно свободного лиганда (рис. 39) [161]. Отсутствие эмиссии остальных комплексов можно объяснить наличием еще более коротких межмолекулярных контактов $\text{Se}\cdots\text{N}$, которые могут способствовать безызлучательным переходам из возбужденного состояния.

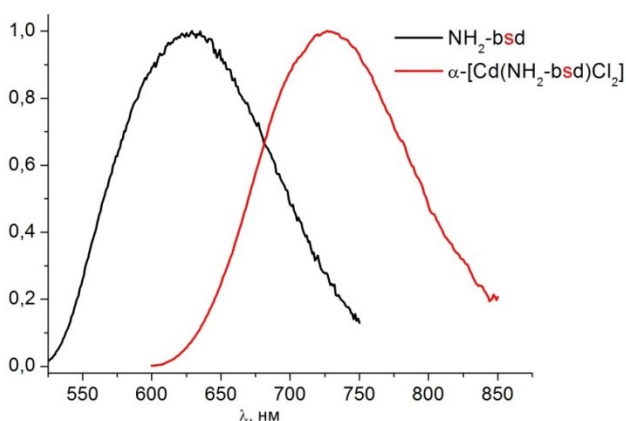


Рис. 39. Нормированные спектры фотолюминесценции комплекса $\alpha\text{-}[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})\text{Cl}_2]_n$ (**3a**) и 4-NH₂-bsd в твердой фазе

Таким образом, было показано, что замена серы на селен слабо влияет на координационную способность 4NH₂-bqd: отличия в строении наблюдаются только для молекулярных комплексов Zn. Наиболее значительные изменения наблюдаются в фотофизических свойствах: при замене серы на селен в гетероцикле происходит тушение люминесценции. Также обнаружено, что на положение полосы эмиссии влияет тип координации лиганда.

3.2. Кетоимины на основе 4-NH₂-btd и комплексы с ними

3.2.1. Синтез кетоиминов на основе 4-NH₂-btd

Ранее в нашей лаборатории был получен кетоимин Насnacbtbd реакцией конденсации 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола и ацетилацетона. Выходы по используемой методике составляли 35% – 40% [163]. В данной работе удалось оптимизировать мето-

дику получения Насnacbtd (схема 34). Реакция проводилась в толуоле с насадкой Дина-Старка для удаления выделяющейся воды в присутствии пара-толуолсульфоновой кислоты. Таким способом выход кетоимина достиг 90%. Данный подход был применен для получения нового кетоимина $H^{Ph}acnacbtd$ (**6**) на основе дибензоилметана [162]. Реакция проводилась при кипячении в толуоле в инертных условиях. При упаривании маточного раствора образуются кристаллы в виде желтых игл, строение которых было определено с помощью РСА. В данном случае была получена одна модификация ($T_{пл.} = 127 - 129^{\circ}C$) в отличие от Насnacbtd, для которого известно два полиморфа [142].

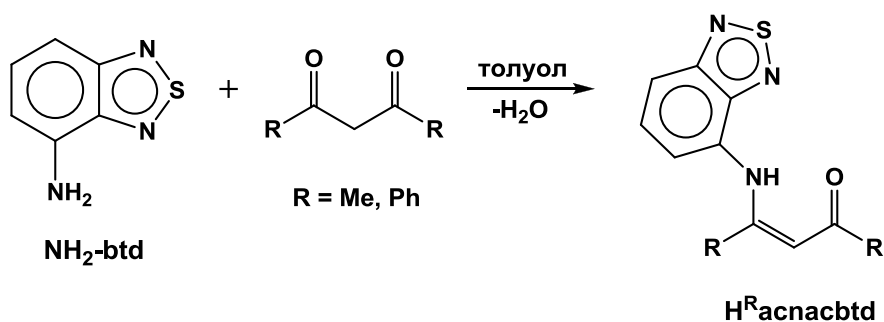


Схема 34. Синтез кетоиминов на основе 4- NH_2 -btd

3.2.2. Синтез комплексов *d*- и *f*-элементов с $H^Racnacbtd$

В растворе кетоимины под действием сильных оснований ($tBuOK$ или $KN(SiMe_3)_2$) депротонируются с образованием анионной формы [163]. Поэтому для получения комплексов были использованы два подхода: 1) взаимодействие $H^Racnacbtd$ ($R = CH_3, Ph$) с $M(N(SiMe_3)_2)_x$; 2) реакция кетоимина с MCl_x в присутствии основания ($tBuOK$ или $KN(SiMe_3)_2$).

Соединения $[Pd(acnacbtd)_2]$ (**7**) и $[Ni(acnacbtd)_2]$ (**8**) были получены с использованием второго подхода [164]. В качестве исходных соединений были взяты сольватные комплексы $[PdCl_2(CH_3CN)_2]$ и $NiCl_2 \cdot DME$ (схема 35). Синтез комплекса **7** проводился без доступа дневного света, так как на свету образуется черный осадок неустановленного состава.

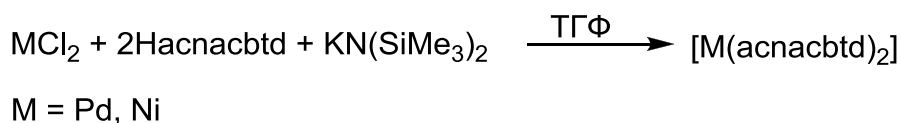


Схема 35. Синтез комплексов **7** и **8**

Описанные выше подходы были применены также к синтезу соединений с $H^{Ph}acnacbttd$ (схема 36). Комплексы $[Zn(Phacnacbttd)_2] \cdot (9)$ и $[Ni(Phacnacbttd)_2] (10)$ образуются при взаимодействии $ZnCl_2$ или $NiCl_2 \cdot DME$, $H^{Ph}acnacbttd$ и основания в соотношении 1:2:2 в ТГФ (второй подход). Аналогичный комплекс кобальта $[Co(Phacnacbttd)_2] (11)$ был получен в реакции $Co(N(SiMe_3)_2)_2$ с $H^{Ph}acnacbttd$ (первый подход) [141].

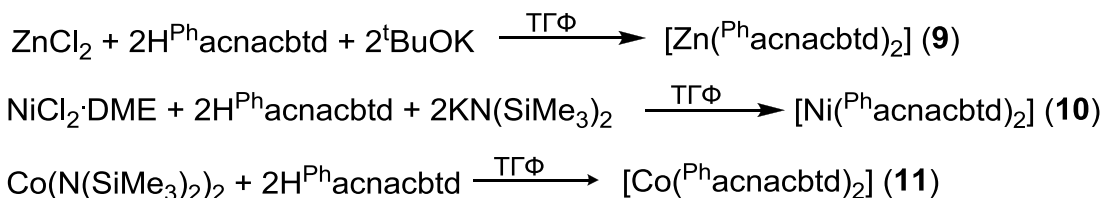


Схема 36. Синтез комплексов 9 - 11

Соединения $[M(Phacnacbttd)_2] (M = Co, Ni)$ были выделены в виде темно-красных кристаллов при упаривании растворов комплексов в ТГФ. Упаривание раствора $[Zn(Phacnacbttd)_2]$ приводит к маслянистому остатку, который был перекристаллизован из смеси ТГФ/толуол, в результате чего была выделена кристаллическая фаза **9·2tol**.

В случае лантаноидов был использован только первый подход (схема 37). При взаимодействии $Ln(N(SiMe_3)_2)_3$ с $H^Racnacbttd$ образуются продукты состава $[Ln(Racnacbttd)_3] [165]$.

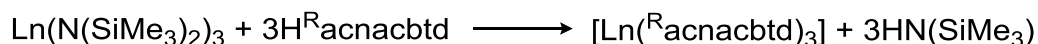


Схема 37. Синтез комплексов 12 - 16

В качестве растворителей использовались ТГФ, толуол или их смесь. Комплексы были выделены в виде кристаллических фаз следующего состава: $[Gd(acnacbttd)_3] \cdot C_7H_8 (12 \cdot tol)$, $[Er(Phacnacbttd)_3] \cdot 2C_7H_8 (13 \cdot 2tol)$ и $[Ln(Phacnacbttd)_3] (Ln = Dy (14), Gd (15), Nd (16))$.

3.2.3. Строение кетоимина $H^{Ph}acnacbttd$ и комплексов *d*- и *f*-элементов с ним

Строение всех полученных соединений было определено с помощью РСА. На рис. 40 представлено строение $H^{Ph}acnacbttd (6)$. Длины связей бензотиадиазольного фрагмента и кетоиминатного остатка в **6** согласуются с таковыми в $Hacnacbttd$. В кристаллической упаковке лиганды упаковываются в стопки вдоль оси *b* за счет π - π стэкинга между антипараллельными тиадиазольными фрагментами (расстояние равно 3,39 Å). Соседние молекулы связаны короткими парными $S \cdots N$ контактами (3,04 Å).

Следует отметить, что соответствующие расстояния для кетоимина с метильными заместителями оказываются больше: длина межмолекулярных $S \cdots N$ контактов равна $3,255 \text{ \AA}$, расстояние между параллельными плоскостями в зависимости от модификации составляет $3,72 \text{ \AA}$ и $3,47 \text{ \AA}$.

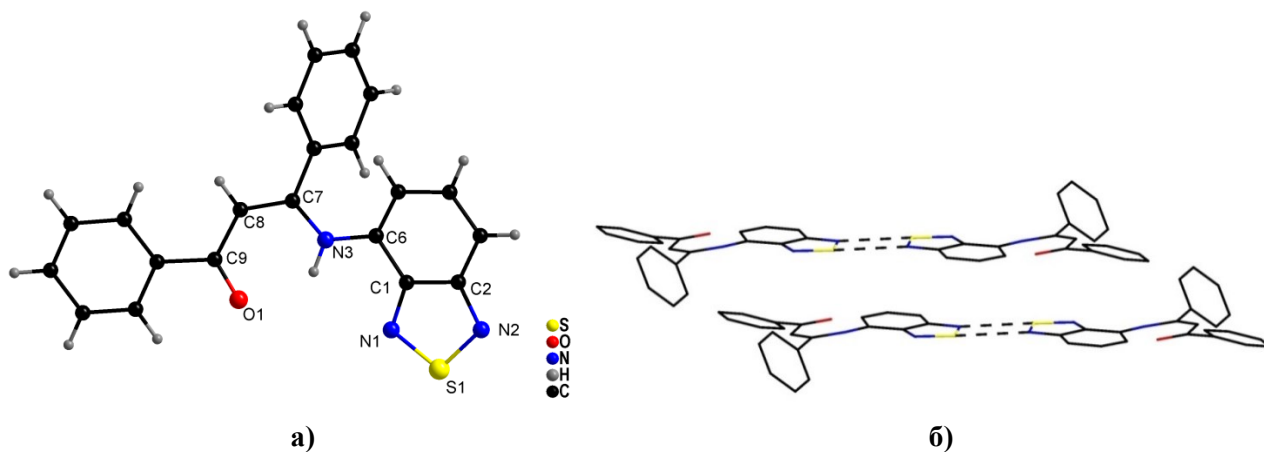


Рис. 40. Строение $H^{Ph}ascnabtd$ (**6**) (а) и фрагмент упаковки молекул **6** в кристалле, в котором показаны короткие контакты $S \cdots N$ ($3,04 \text{ \AA}$) (б). Основные длины связей, \AA : S1–N1 $1,618(2)$; S1–N2 $1,619(2)$; N1–C1 $1,346(2)$; N2–C2 $1,353(2)$; C1–C2 $1,433(3)$; N3–C6 $1,403(2)$; N3–C7 $1,368(2)$; C7–C8 $1,368(3)$; C8–C9 $1,448(3)$; C9–O1 $1,243(2)$

По данным РСА кетоиминат ($ascnabtd$)[−] координируется хелатно к центральному атому. Для ранее известных изоструктурных комплексов $[M(ascnabtd)_2]$ ($M = Zn, Co$) [142, 163] было обнаружено, что ($ascnabtd$)[−] является бидентатным, в координации участвуют только атомы азота и кислорода кетоиминатного фрагмента, а координационное окружение металла имеет строение искаженного тетраэдра [142].

В отличие от описанных выше примеров комплекс **8** имеет октаэдрическое строение (рис. 41). В данном случае лиганд координируется тридентатно: помимо кетоиминатного фрагмента, в координации принимает участие атом азота гетероцикла, что позволяет иону Ni^{2+} приобрести наиболее характерное для него координационное число 6. В кристаллической упаковке молекулы между собой связаны короткими парными контактами $S \cdots N$ ($3,28 \text{ \AA}$).

В комплексе **7** палладий имеет плоскочетырёхугольное окружение (рис. 42). Лиганд координируется бидентатно атомами N и O кетоиминатного фрагмента. В одной молекуле тиadiaзола находятся в транс-положении и направлены антипараллельно друг относительно друга. В кристаллической упаковке молекулы упаковываются в стопки вдоль оси b : расстояние между плоскостями тиadiaзольных фрагментов равно $3,56 \text{ \AA}$,

что указывает на наличие π - π стэкинга. Также молекулы связаны короткими контактами $S \cdots N$ (3,2 Å), но не попарно, а образуя зигзагообразные цепи вдоль оси a и b .

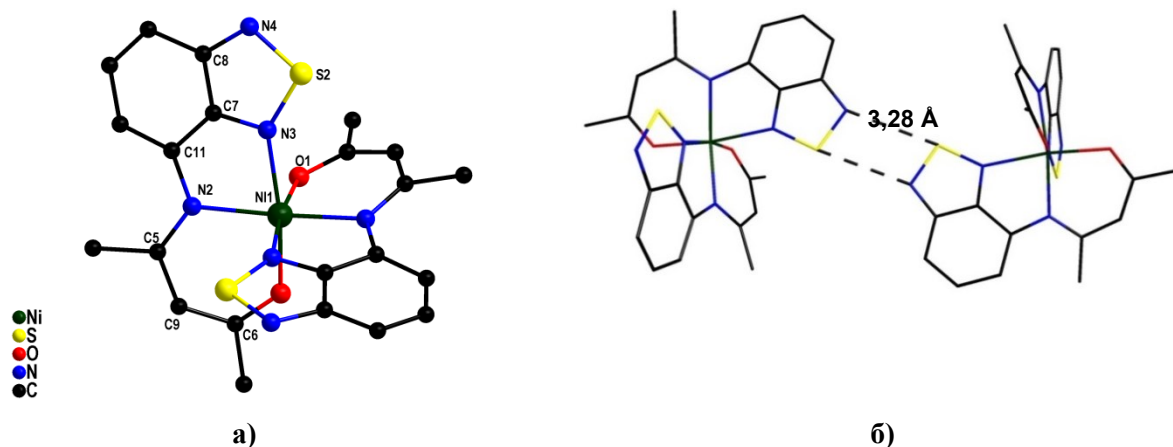


Рис. 41. Строение комплекса **8** (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле, в котором показаны короткие контакты $S \cdots N$ (б). Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Ni1–O1 2,006(4); Ni1–N2 2,067(4); Ni1–N3 2,170(4); S2–N3 1,627(4); S2–N4 1,622(4); N3–C7 1,340(4); N4–C8 1,345(4); C7–C8 1,423(4); N2–C11 1,394(4); N2–C5 1,332(4); C5–C9 1,399(4); C6–C9 1,395(4); C6–O1 1,278(4)

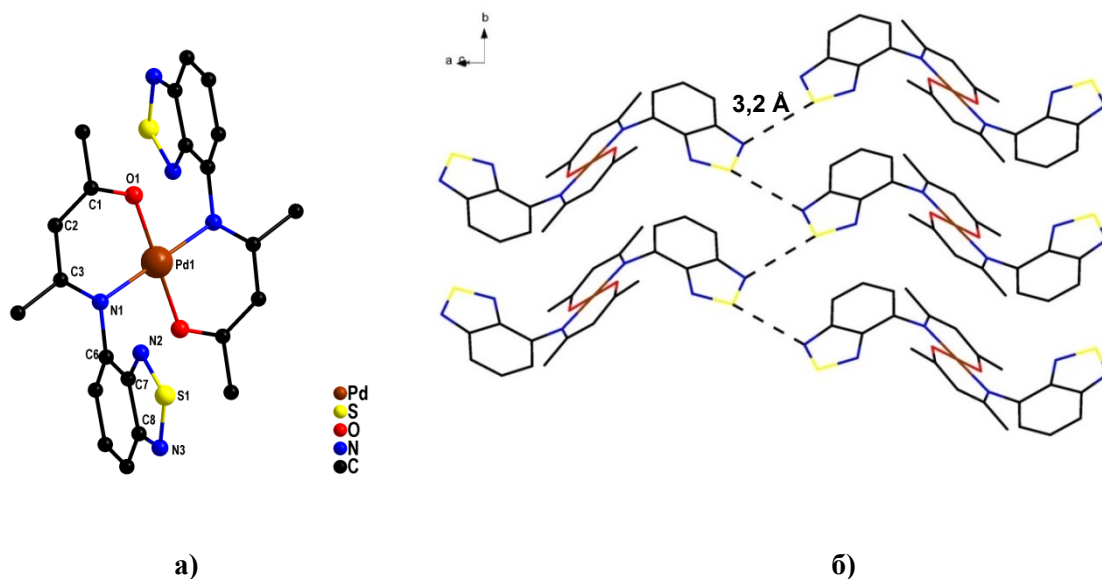


Рис. 42. Строение комплекса **7** (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле, в котором показаны короткие контакты $S \cdots N$ (б). Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Pd1–O1 1,981(1); Pd1–N1 2,036(1); S1–N2 1,619(2); S1–N3 1,615(2); N2–C7 1,342(2); N3–C8 1,347(3); C7–C8 1,441(2); N1–C6 1,432(2); C1–O1 1,284(2); N1–C3 1,320(2); C1–C2 1,373(3); C2–C3 1,419(2)

В комплексах **9**, **10** и **11** ($^{Ph}асnacbtd$)⁻ координируется тридентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и атомом азота тиadiaзольного фрагмента. Молекулы комплексов имеют одинаковое строение, показанное на рис. 43 на примере **11**.

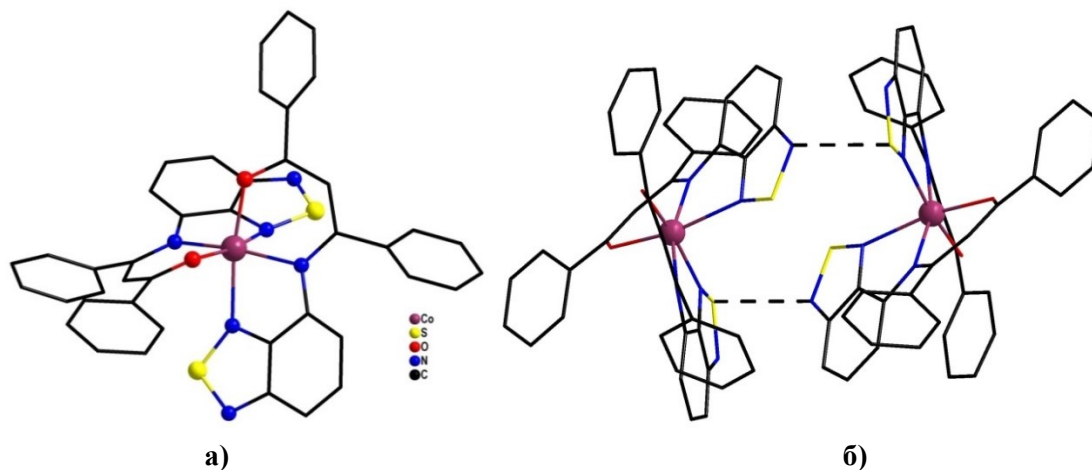


Рис. 43. Строение комплекса **11** (а) и фрагмент упаковки молекул в кристалле, в котором показаны короткие контакты S...N (3,33 Å) (б). Атомы H не показаны

В кристаллической упаковке соединений **10**, **11** наблюдаются короткие одиночные межмолекулярные контакты S...N (для Co – 3,33 Å; для Ni – 3,29 Å). В то время как в упаковке **9** взаимодействие S...N отсутствует, комплексы отделены друг от друга молекулами толуола. В данном случае наблюдается π - π взаимодействие между тиадиазольными фрагментами (3,43 Å и 3,51 Å) и фенильными кольцами (3,73 Å). Длины связей M–O и M–N в комплексах **9-11** близки по значению (табл. 11, схема 33).

Т а б л и ц а 11

Основные длины связей (Å) комплексов 9, 10 и 11

Соединение	Связь		
	M–O, Å	M–N ³ , Å	M–N ² , Å
[Zn(^{Ph} acnacbtd) ₂]·2C ₇ H ₈ (9·2tol)	2,003(2)	2,030(2)-2,038(2)	2,466(2)-2,510(2)
[Ni(^{Ph} acnacbtd) ₂] (10)	1,991(1)-2,022(1)	2,053(2)-2,067(2)	2,111(2)-2,212(2)
[Co(^{Ph} acnacbtd) ₂] (11)	2,004(2)-2,030(2)	2,077(2)-2,089(2)	2,182(2)-2,310(2)

В комплексах лантаноидов **12**, **15** и **16** координационное число Ln равно 9, а в комплексах **13** и **14** оно равно 8 (рис. 44). Это коррелирует с эффектом лантаноидного сжатия. Таким образом, в первом случае все кетоиминатные лиганды являются тридентатными, и окружение центрального атома можно описать трёхшпачной тригональной призмой. Во втором случае один из лигандов оказывается бидентатным из-за стерических затруднений. Координационный полиэдр в этом случае описывается как двухшпачная тригональная призма. Комплексы **15** и **16** являются изоструктурными. Длины связей Ln–O и Ln–N в них представлены в табл. 12. Они согласуются с соответствующими длинами связей в описанных ранее комплексах [Ln(acnacbtd)₃]·ТГФ

(Ln = Sm, Eu) [163]. В кристаллических упаковках комплексов лантаноидов не наблюдаются специфические взаимодействия, такие как S...N контакты и π - π -стэкинг.

Т а б л и ц а 12

Основные длины связей (Å) комплексов 12 – 16

Соединение	СВЯЗЬ		
	Ln-O, Å	Ln-N ³ , Å	Ln-N ² , Å
[Gd(acnacbtd) ₃] \cdot C ₇ H ₈ (12 \cdot tol)	2,301(4)-2,319(4)	2,557(6)-2,656(6)	2,605(5)-2,738(5)
[Er(^{Ph} acnacbtd) ₃] \cdot 2C ₇ H ₈ (13 \cdot 2tol)	2,220(3)-2,235(3)	2,471(3)-2,482(3)	2,530(3)-2,729(3)
[Dy(^{Ph} acnacbtd) ₃] (14)	2,240(6)-2,272(6)	2,506(6)-2,561(6)	2,525(7)-2,597(7)
[Gd(^{Ph} acnacbtd) ₃] (15)	2,269(2)-2,337(2)	2,571(2)-2,753(2)	2,583(2)-2,706(2)
[Nd(^{Ph} acnacbtd) ₃] (16)	2,317(3)-2,375(3)	2,607(4)-2,777(4)	2,640(3)-2,733(3)

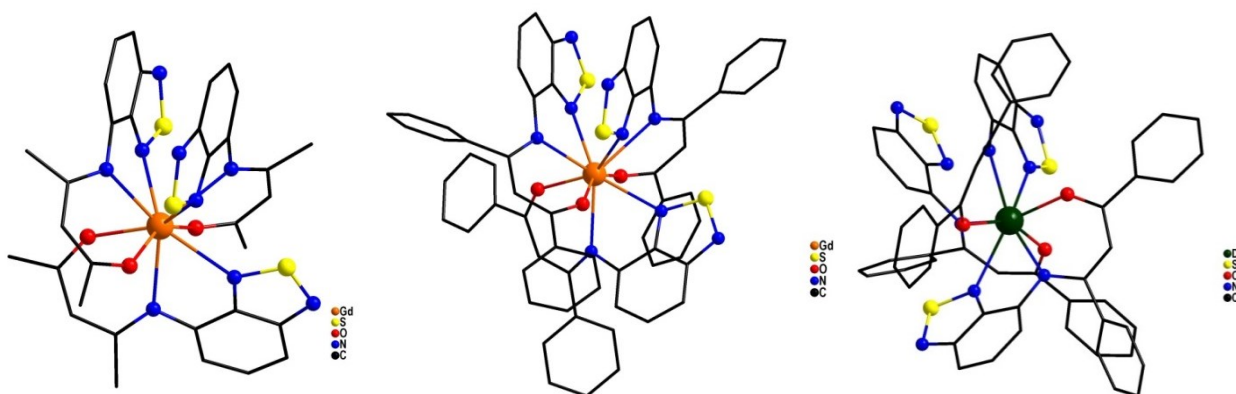


Рис. 44. Строение комплексов 12, 15 и 14. Атомы H не показаны

Таким образом, сравнение структур комплексов позволяет выделить следующие особенности:

- в комплексах *d*-элементов на тип координации лиганда и КЧ центрального атома оказывает влияние заместитель в кетоиминатном фрагменте – с метильными заместителями для лиганда более характерна бидентатная координация, а с фенильными – только тридентатная;
- в комплексах Ln(III) на координацию лиганда существенное влияние оказывает размер центрального атома.

3.2.4. Фотофизические свойства кетоиминов и комплексов с ними

3.2.4.1. Электронные спектры поглощения *Насnacbtd* и *Н^{Ph}асnacbtd*

На рис. 45а представлены электронные спектры поглощения кетоиминов *Насnacbtd* и *Н^{Ph}асnacbtd* (**6**) в CH_2Cl_2 . Было обнаружено, что при замене метильных заместителей на фенильные значительных изменений в спектре не происходит, наблюдается лишь небольшое смещение полос поглощения в красную область – на 13 нм. Коэффициент экстинкции в ЭСП длинноволновой полосы в случае **6** увеличивается примерно в полтора раза, а полос области 300 – 330 нм примерно так же уменьшается.

Квантовохимические расчеты для *Насnacbtd* показали, что длинноволновая полоса соответствует переносу заряда с НОМО орбиталей, локализованных на карбоцикле и кетоиминатном фрагменте, на LUMO орбитали, локализованных на гетероциклической части бензотиадиазольного фрагмента [142]. Скорее всего, природа длинноволновой полосы для **6** может быть описана так же, как для *Насnacbtd*.

В случае спектров поглощения твердых образцов (получены при пересчете из спектров диффузного отражения) наблюдается смещение длинноволновой полосы для **6** на 40 нм относительно *Насnacbtd* в красную область. Интересно, что высокоинтенсивная полоса 308 нм в спектре поглощения для *Насnacbtd*, соответствующая внутрилигандному $\pi-\pi^*$ переходу, практически исчезает в спектре для **6**. Стоит отметить, что относительно положения полос 4-NH₂-btd, в случае *Насnacbtd* наблюдается гипсохромный сдвиг, в то время как для **6** – батохромный (рис. 45б, табл. 13).

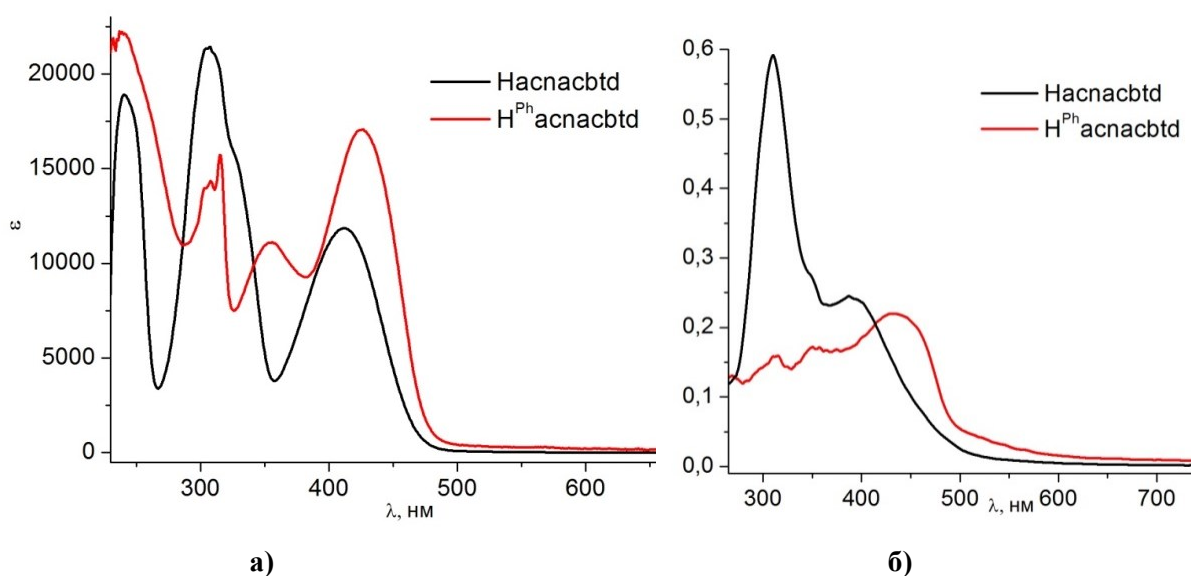


Рис. 45. Электронные спектры поглощения кетоиминов *Насnacbtd* и *Н^{Ph}асnacbtd* (**6**) в CH_2Cl_2 (а) и в твердой фазе (б)

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) 4-NH₂-btd, Насnacbtd и Н^{Ph}асnacbtd (6) в CH₂Cl₂ и в твердой фазе

Соединение	λ_{abs} , нм ($\epsilon \times 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{abs} , нм в тв. виде
4-NH ₂ -btd	300 (0,67); 305 (0,67); 313 (0,81); 410 (0,24)	308, 410
Насnacbtd	308 (2,1); 326 (1,6); 412 (1,2)	310, 395
Н ^{Ph} асnacbtd (6)	308 (1,4); 315 (1,5); 356 (1,1); 425 (1,7)	314, 350, 434

3.2.4.2. Спектры фотолюминесценции Насnacbtd и Н^{Ph}асnacbtd и комплексов с ними

Для Н^{Ph}асnacbtd (6) были записаны спектры люминесценции в растворе и в твердом виде (рис. 46). Было обнаружено, что полоса эмиссии в обоих случаях по сравнению с Насnacbtd смещается в красную область на 12 нм для раствора и на 40 нм для твердого образца. Также при замене метильных групп на фенильные изменяется квантовый выход. Из-за низкой интенсивности померить η в растворе не удалось. В твердом виде абсолютный квантовый выход **6** уменьшается почти в 6 раз по сравнению с Насnacbtd. Стоит отметить, что относительно 4-NH₂-btd для двух кетоиминнов наблюдается одинаковая зависимость: в случае твердых образцов полоса эмиссии смещается в красную область, в случае растворов – в синюю (табл. 14). Значительное смещение длин волн эмиссии кетоиминнов в твердом виде в красную область может быть связано с эффектами упаковки.

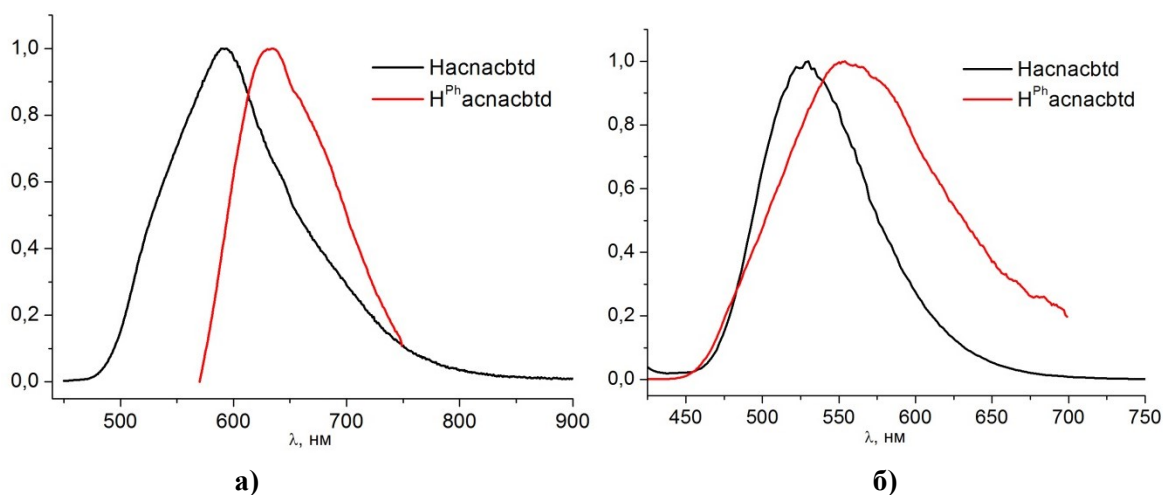


Рис. 46. Нормированные спектры фотолюминесценции Насnacbtd и Н^{Ph}асnacbtd (6) в твердой фазе (а) и в CH₂Cl₂ (б)

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}) и квантовые выходы (η) 4-NH₂-btd Насnacbtd и Н^{Ph}асnacbtd в CH₂Cl₂ и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в растворе	η , %	λ_{em} , нм в тв. виде	η , %
4-NH ₂ -btd	575	10	550	6,5
Насnacbtd	538	80	593	8,3
Н ^{Ph} асnacbtd (6)	550	—	635	1,5

Сравнивая между собой спектры фотолюминесценции кетоиминов Насnacbtd и Н^{Ph}асnacbtd (6), можно отметить, что замена в кетоимине метильных заместителей на фенильные приводит к смещению полосы эмиссии в красную область, а также заметному тушению люминесценции.

Для комплекса 9 были записаны спектры люминесценции в твердом виде (рис. 47). Было обнаружено, что комплексообразование в данном случае не приводит к смещению полосы эмиссии и усилению люминесценции лиганда (табл. 15). Таким образом, эмиссия комплекса 9 носит внутрелигандный характер. В то же время относительно комплекса [Zn(асnacbtd)₂] наблюдается тушение люминесценции, так же как для свободных лигандов [141].

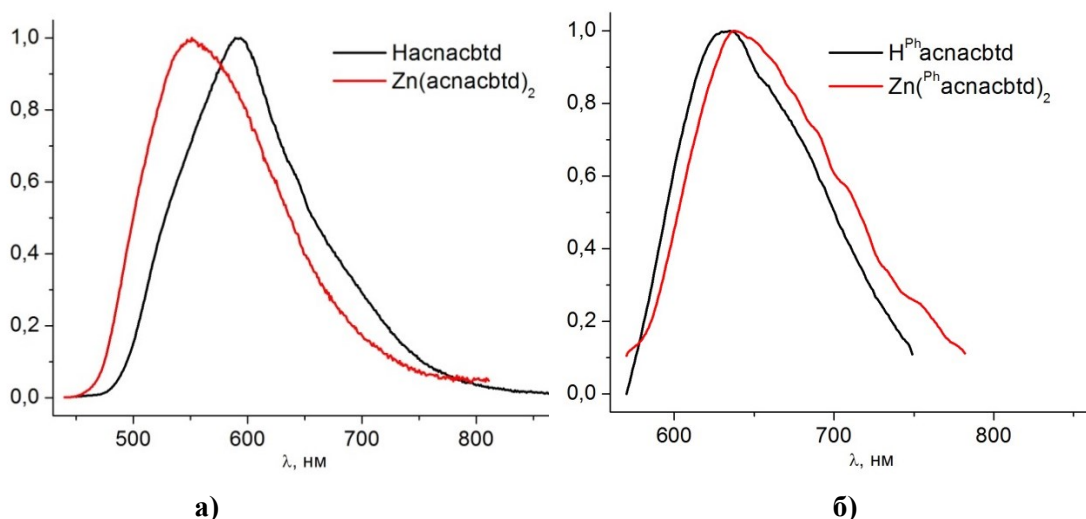


Рис. 47. Нормированные спектры фотолюминесценции Насnacbtd, [Zn(асnacbtd)₂] (а) и Н^{Ph}асnacbtd (6), [Zn(^{Ph}асnacbtd)₂] (9) в твердой фазе (б)

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}) и квантовые выходы (η) Насnacbtd, Н^{Ph}асnacbtd (6), [Zn(асnacbtd)₂] и [Zn(^{Ph}асnacbtd)₂] (9) в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм	η , %	Соединение	λ_{em} , нм	η , %
Насnacbtd	593	8,3	[Zn(асnacbtd) ₂]	550	10,8
Н ^{Ph} асnacbtd (6)	635	1,5	[Zn(^{Ph} асnacbtd) ₂] (9)	640	3

Для комплексов лантаноидов **13** и **16** также были записаны спектры люминесценции в ТГФ при температуре жидкого азота и комнатной температуре (рис. 48). Было обнаружено, что люминесценция в обоих случаях помимо внутрелигандных переходов обусловлена $f-f$ -переходами. При возбуждении комплекса **13** ($\lambda_{\text{возб}} = 405$ нм) в ИК-области наблюдается низкоинтенсивная полоса эмиссии на 1520 нм (${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). При понижении температуры интенсивность эмиссии увеличивается. В случае комплекса **16** имеются полосы в области 900 нм, 1060 нм и 1360 нм, которые соответствуют переходам ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$, ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ и ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ [166].

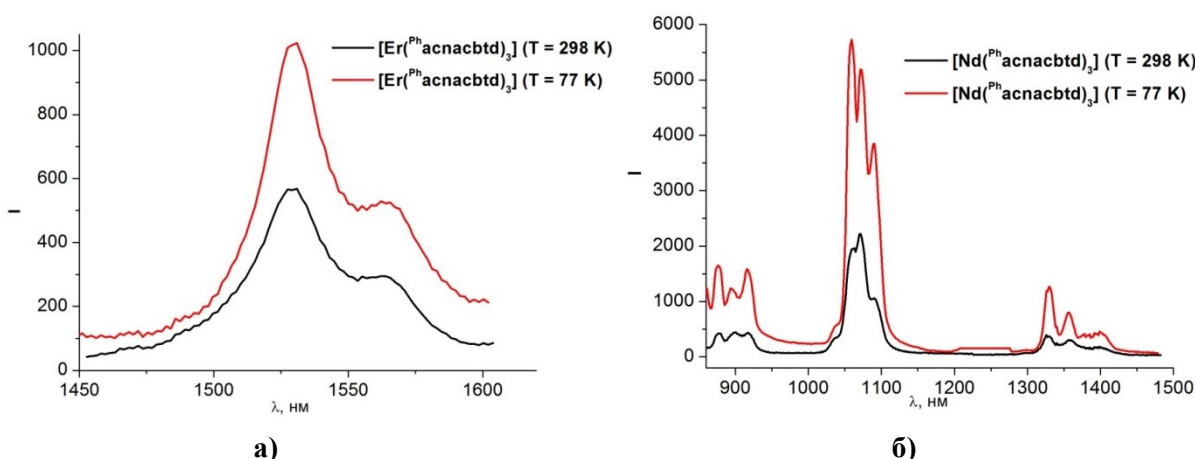


Рис. 48. Спектры фотолюминесценции комплексов $[\text{Er}(\text{Phacnacbttd})_3]$ (**13**) и $[\text{Nd}(\text{Phacnacbttd})_3]$ (**16**) в ТГФ

Таким образом, положение полосы эмиссии в спектрах кетоиминов ($\text{H}^{\text{R}}\text{acnacbttd}$) и комплексов Zn с ними зависит от природы заместителей в кетоиминатном фрагменте: замена метильных групп на фенильные приводит к уменьшению квантового выхода и батохромному сдвигу максимума эмиссии. Также было обнаружено, что $\text{H}^{\text{Ph}}\text{acnacbttd}$ может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне.

3.2.5. Окислительно-восстановительные свойства кетоиминов и комплексов

Помимо фотофизических свойств халькоген-азотные гетероциклы также интересны с точки зрения получения анион-радикальных солей на их основе [63, 76]. Актуальной задачей является синтез гетероспиновых соединений переходных металлов, содержащих одновременно парамагнитный металлоцентр и парамагнитный лиганд. Для того чтобы оценить возможность получения соединений такого типа на основе $\text{H}^{\text{R}}\text{acnacbttd}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$), были изучены окислительно-восстановительные свойства

самих H^R аснаcbtd и комплексов с ними методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде в ацетонитриле (рис. 49).

Наснаcbtd восстанавливается в одну стадию при $E_{1/2} = -1,28$ В (рис. 49а, табл. 16). Комплекс кобальта $[Co(аснаcbtd)_2]$ восстанавливается в две стадии при $-1,11$ В и $-1,55$ В (рис. 49а, табл. 16). Процессы одноэлектронного восстановления протекают обратимо.

В случае **6** картина выглядит сложнее: кривая ЦВА имеет четыре последовательные обратимые одноэлектронные волны восстановления в интервале от $-1,4$ до $-2,0$ В. Для комплексов **9**, **10**, **11** наблюдается похожая картина, но происходит смещение потенциалов в положительную область (рис. 49б, табл. 17) [141].

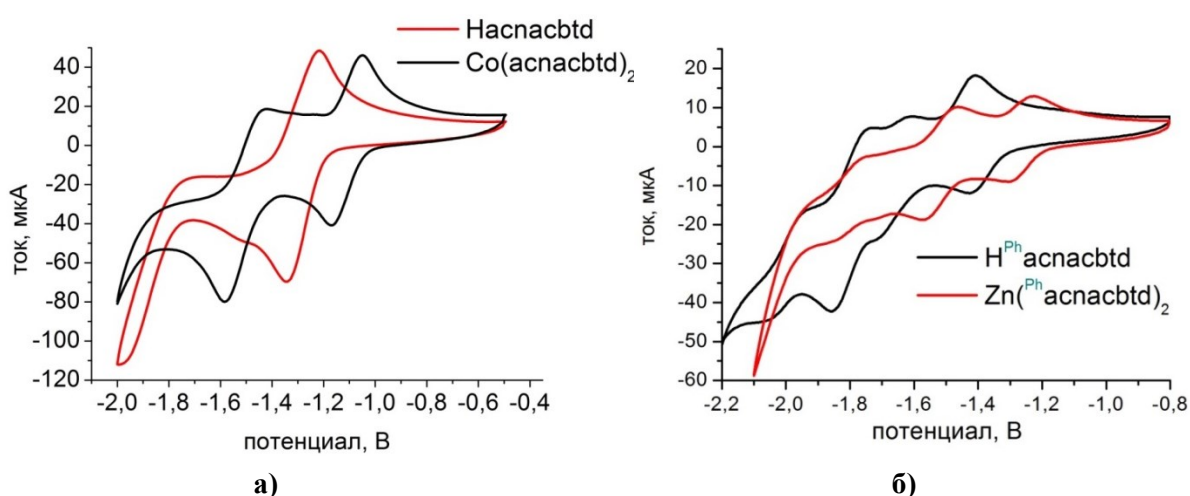


Рис. 49. Цикловольтамперограммы Наснаcbtd, $[Co(аснаcbtd)_2]$ (а) и $H^{Ph}аснаcbtd$ (**6**) и $Zn(Phаснаcbtd)_2$ (**9**) (б). Хлорсеребряный электрод сравнения; стеклоуглеродный рабочий электрод; фоновый электролит: $0,15$ М Vi_4NClO_4 в CH_3CN ; скорость развертки потенциала $0,75$ В/с

Т а б л и ц а 16

Значение $E_{1/2}$ соединений Наснаcbtd и $[Co(аснаcbtd)_2]$

Соединение	$E_{1/2}, В$	
	1	2
Наснаcbtd	-1,28	
$[Co(аснаcbtd)_2]$	-1,11	-1,55

Значение $E_{1/2}$ соединений $H^{Ph}acnacbttd$ и $[M(Phacnacbttd)_2]$

Соединение	$E_{1/2}, В$			
	1	2	3	4
$H^{Ph}acnacbttd$ (6)	-1,42	-1,67	-1,80	-2,00
$[Zn(Phacnacbttd)_2]$ (9)	-1,27	-1,52	-1,70	-1,81
$[Co(Phacnacbttd)_2]$ (11)	-1,21	-1,48	-1,68	-1,81
$[Ni(Phacnacbttd)_2]$ (10)	-1,20	-1,48	-1,66	-1,78

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности получения анион-радикальных форм, но из значений потенциалов следует, что для этого необходимо использовать сильные восстановители, такие как щелочные металлы или сравнимые с ними по силе соединения $Ln(II)$.

Была проведена реакция восстановления комплекса **11** металлическим калием. Реакцию проводили следующим образом: в одной секции двухсекционной ампулы возгонкой в вакууме было приготовлено калиевое зеркало, к которому добавили раствор комплекса **11** в ТГФ. После непродолжительного перемешивания раствор поменял цвет с красного на зеленый и был декантирован в другое колено. Попытки закристаллизовать продукт концентрированием раствора не удались, поэтому раствор был упарен досуха до твердого остатка. Присутствие в нем анион-радикала было зарегистрировано с помощью ЭПР.

В спектре ЭПР поликристаллического соединения наблюдается сигнал, обусловленный парамагнитным центром с $S = 1/2$ и анизотропным сверхтонким взаимодействием с двумя эквивалентными атомами азота (рис. 50). Моделирование спектра ЭПР с помощью программ WinEPR и Simfonya показало, что он описывается следующим спин-гамильтонианом:

$$H = g_{\parallel}\beta H_z S_z + g_{\perp}\beta[H_x S_x + H_y S_y] + \Sigma^2 [A_{\parallel}S_z I_z + A_{\perp}(S_x I_x + S_y I_y)],$$

$$\text{где } g_{\parallel} = 2,0025, g_{\perp} = 2,0052; A_{\parallel} = 13,8 \text{ Гс}, A_{\perp} = 0,75 \text{ Гс}$$

Это подтверждает локализацию неспаренного электрона на гетероциклическом фрагменте. Поскольку в исходном комплексе содержится парамагнитный ион Co^{2+} , то для его восстановленной формы можно было бы ожидать более сложный сигнал в спектре ЭПР, связанный с наличием одновременно двух парамагнитных центров. На основании этого можно предположить, что произошло не только восстановление ли-

ганда до калиевой соли анион-радикала, но и восстановление Co^{2+} до металлического состояния. Т.е. полученная твердая фаза содержит только калиевую соль анион-радикальной формы лиганда.

Для проверки было проведено восстановление калием $\text{H}^{\text{Ph}}\text{аспсбtd}$ (**6**). Реакция восстановления была проведена таким же способом, что и для комплекса. Закристаллизовать продукт также не удалось, был получен твердый остаток, для которого был записан спектр ЭПР. Спектр имеет плохо разрешенную структуру. Его моделирование с использованием параметров спин-гамильтониана, полученными из предыдущего эксперимента, показало, что все особенности спектра согласуются с этими параметрами, но отличаются шириной индивидуальных линий (рис. 51).

В спектре ЭПР раствора восстановленного **6** в ТГФ помимо расщепления на двух атомах азота наблюдается дополнительная сверхтонкая структура (СТС) от двух атомов водорода (рис. 52). Таким образом, во всех случаях был получен лиганд в восстановленной форме. По всей видимости, даже кратковременное перемешивание раствора **11** с калиевым зеркалом приводит к восстановлению Co^{2+} до Co^0 .



Рис. 50. Спектр ЭПР твердого образца восстановленного $[\text{Co}(\text{Ph}\text{аспсбtd})_2]$ в X диапазоне частот при 300 К с параметрами $g_{\parallel} = 2,0025$, $g_{\perp} = 2,0052$; СТС от двух атомов азота с $A_{\parallel}(\text{N}) = 13,8$ Гс, $A_{\perp}(\text{N}) = 0,75$ Гс

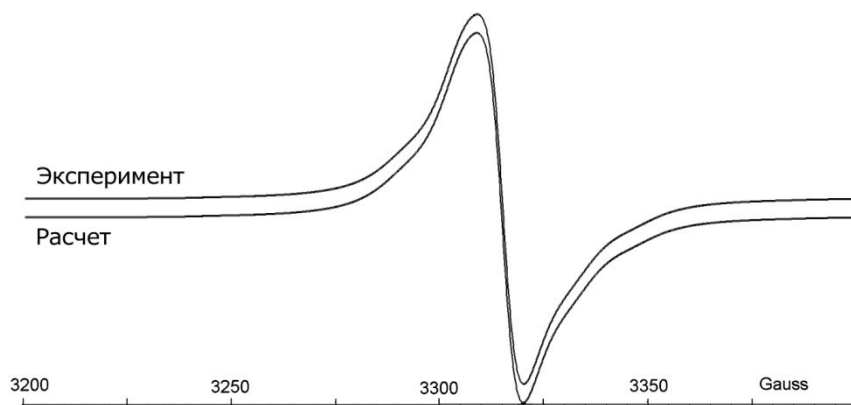


Рис. 51. Спектр ЭПР твердого образца восстановленного H^{Ph} аспабтд в X диапазоне частот при $T = 300$ К с параметрами $g_{\parallel} = 2,0025$, $g_{\perp} = 2,0052$; СТС от двух атомов азота $A_{\parallel}(N) = 13,8$ Гс, $A_{\perp}(N) = 0,75$ Гс

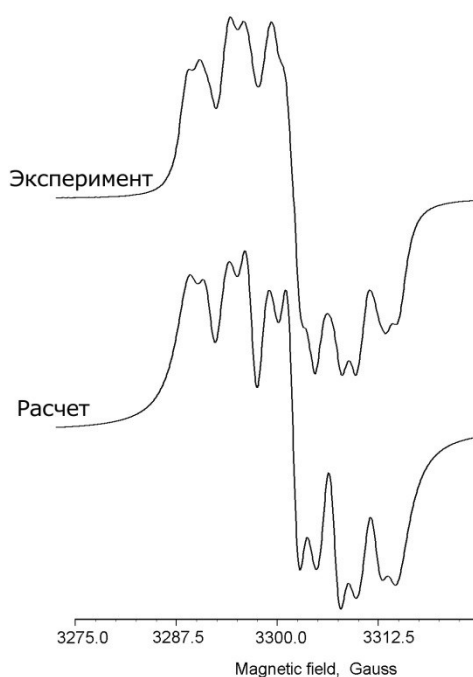


Рис. 52. Спектр ЭПР раствора восстановленного H^{Ph} аспабтд (**6**) в ТГФ при 300 К с параметрами $g = 2,0033$, $A(N) = 5,1$ Гс от двух атомов азота и $A(H) = 2$ Гс от двух атомов водорода

Проведенные эксперименты показали, что щелочные металлы могут выступать в качестве восстановителя для **6**, но сложность дозирования делает их неудобными восстановителями для комплексов *d*-металлов.

Другим восстановителем был выбран $[SmCp_2^*(THF)_2]$ ($Cp^* = \eta^5-C_5(CH_3)_5$). Так как на кривой ЦВА для **6** не было обнаружено волны восстановления протонов, реакция была проведена в соотношении 1:1.

В результате, с выходом 75% был получен комплекс $[SmCp_2^*(H^{Ph}аспабтд)]$ (**17**) (рис. 53). Комплекс такого же состава был выделен в реакции $[SmCp_2^*Cl_2Li(THF)_2]$ с $H^{Ph}аспабтд$ в присутствии основания. Строение полученного соединения было уста-

новлено с помощью РСА. Так же, как и в других комплексах лантаноидов, лиганд координируется тридентатно. Основные длины связей (Ln-O , Ln-N^2 , Ln-N^3) хорошо согласуются со значениями в соответствующих комплексах $[\text{Ln}(\text{Phasncbtd})_3]$ (рис. 44), т.е. это комплекс Sm(III) с депротонированной формой $\text{H}^{\text{Ph}}\text{asncbtd}$ (**6**) – $(\text{Phasncbtd})^-$. В реакции $[\text{SmCp}_2^*(\text{THF})_2]$ с $\text{H}^{\text{Ph}}\text{asncbtd}$ (**6**) происходит восстановление H^+ до H_2 , что приводит к образованию $(\text{Phasncbtd})^-$ [166].

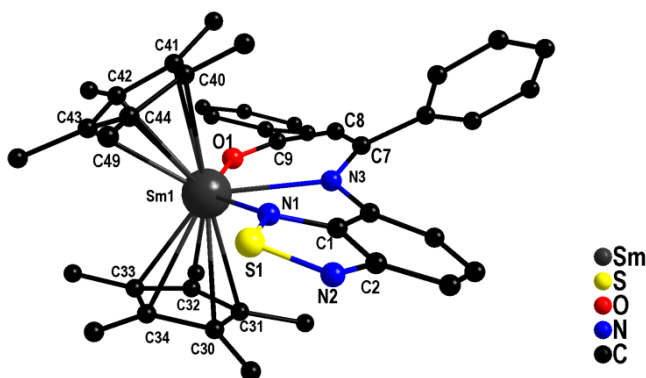


Рис. 53. Строение комплекса **17**. Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Sm1-O1 2,288(2); Sm1-N1 2,644(2); Sm1-N3 2,576(2); Sm1-C30 2,769(2); Sm1-C31 2,764(3); Sm1-C32 2,751(2); Sm1-C33 2,724(2); Sm1-C34 2,732(2); Sm1-C40 2,730(2); Sm1-C41 2,744(2); Sm1-C42 2,784(2); Sm1-C43 2,801(2); Sm1-C44 2,766(2); S1-N1 1,634(2); S1-N2 1,613(2); N1-C1 1,339(3); N2-C2 1,348(3); C1-C2 1,438(3); N3-C6 1,406(3); N3-C7 1,344(3); C7-C8 1,397(3); C8-C9 1,394(3); O1-C9 1,275(3)

При проведении реакции **6** с двумя эквивалентами $[\text{SmCp}_2^*(\text{THF})_2]$ образуется раствор зеленого цвета, что косвенно указывает на присутствие анион-радикальной формы в растворе. Однако даже при условии работы в безатмосферной среде (запаянных вакуумированных ампулах) или аргоновом боксе продукт оказывается крайне неустойчивым: образуется красный раствор, из которого в дальнейшем был выделен уже известный комплекс **17**.

3.3. Синтез и строение комплексов d -элементов с $(\text{btdas})^{2-}$ и $(\text{tdas})^{2-}$

3.3.1. Синтез и строение комплексов Zn^{2+} и Cd^{2+} с $(\text{btdas})^{2-}$

Комплексы состава $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}$ (**18**), Cd (**19**)) с высокими выходами были получены взаимодействием безводных хлоридов металлов с двумя эквивалентами H_2btdas в присутствии основания – ${}^t\text{BuOK}$ [167]. Реакции проводились в дегазированном метаноле в атмосфере аргона. Для выделения конечных продуктов добавлялся водный раствор $(\text{NBu}_4)\text{Br}$. Состав твердых фаз был подтвержден элементным анализом.

Кристаллы соединений **18** и **19** в форме прямоугольных пластинок, пригодных для РСА, были получены перекристаллизацией твердой фазы из CH_3CN .

Комплексы **18** и **19** являются изоструктурными и имеют тетраэдрическое окружение центрального атома (рис. 54). Это первые примеры соединений с btdas^{2-} , имеющих такое строение. В литературе с таким лигандом были известны только плоскоквадратные комплексы $(\text{NBu}_4)[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Au}$) и $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) [124, 127].

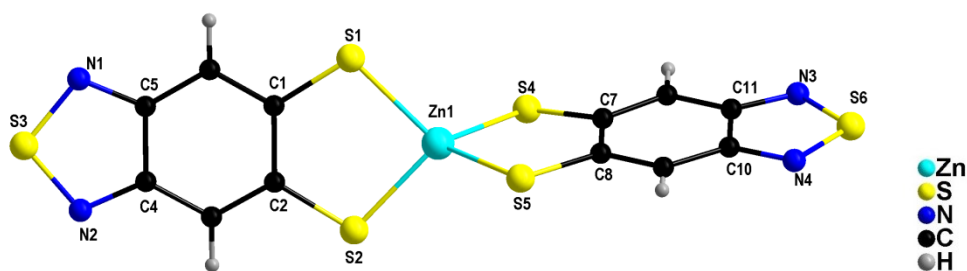


Рис. 54. Строение комплексного аниона $[\mathbf{18}]^{2-}$. Основные длины связей, Å: Zn1–S1 2,3213(7); Zn1–S2 2,3128(8); Zn1–S4 2,3200(8); Zn1–S5 2,3139(7); S3–N1 1,634(3); S3–N2 1,624(2); N1–C5 1,351(3); N2–C4 1,345(3); C4–C5 1,431(4); S6–N3 1,628(3); S6–N4 1,619(3); N3–C11 1,344(3); N4–C10 1,346(3); C10–C11 1,432(4)

Основные длины связей комплексного аниона $[\mathbf{19}]^{2-}$, Å: Cd1–S2 2,4978(5); Cd1–S3 2,4988(4); Cd1–S4 2,4933(4); Cd1–S6 2,4916(4); S5–N6 1,633(2); S5–N8 1,633(2); N6–C0BA 1,345(2); N8–C2BA 1,349(2); C0BA–C2BA 1,430(3); S7–N7 1,626(2); S7–N11 1,631(2); N7–C5AA 1,348(2); N11–C1BA 1,349(2); C1BA–C5AA 1,432(3)

Кристаллическая структура комплексов **18** и **19** образована анионами $[\text{M}(\text{btdas})_2]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) и катионами $(\text{NBu}_4)^+$. Лиганд $(\text{btdas})^{2-}$ координируется к атому металла бидентатно атомами серы. В кристаллической упаковке анионные фрагменты связаны между собой короткими парными контактами $\text{S}\cdots\text{N}$ (3,2 Å для Zn и 3,05 Å для Cd), π - π взаимодействий между триазаольными фрагментами не наблюдается (рис. 55).

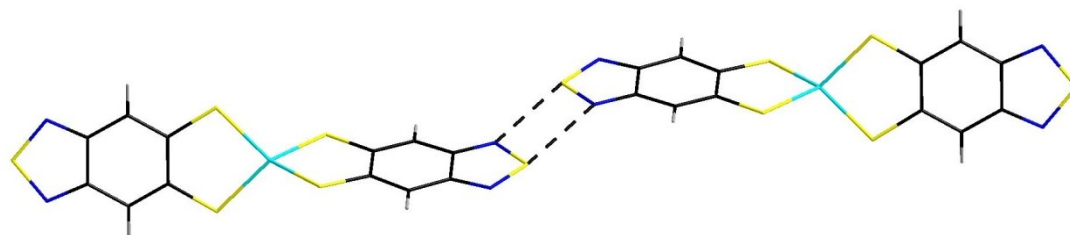


Рис. 55. Фрагмент упаковки комплексных анионов $[\mathbf{18}]^{2-}$ в кристалле, в котором показаны короткие контакты $\text{S}\cdots\text{N}$

3.3.2. Синтез и строение комплексов кобальта с (btdas)²⁻

Для синтеза комплекса Co(II), аналогичного соединениям **18** и **19** была проведена реакция CoCl₂ с двумя эквивалентами H₂btdas в присутствии основания – ^tBuOK, однако ожидаемый комплекс (NBu₄)₂[Co(btdas)₂] получен не был.

Было обнаружено, что в процессе реакции и выделения продукта происходит окисление Co(II) до Co(III) с образованием комплекса состава (NBu₄)[Co(btdas)₂] (**20**) [167]. Логичным объяснением этого результата является окисление кислородом воздуха. Действительно, выделение продукта проводилось обработкой метанольного реакционного раствора водным раствором NBu₄Br на воздухе. В выпавшем при этом порошке Co(II) отсутствует, что подтверждено измерением магнитной восприимчивости, а также методом масс-спектрометрии.

В зависимости от способа перекристаллизации полученного порошка было получено два изомера (NBu₄)[Co(btdas)₂]:

- а) при упаривании на воздухе раствора комплекса в Et₂O была получена фаза **20a**, состоящая из моноядерных анионных фрагментов [Co(btdas)₂]⁻ и катионов (NBu₄)⁺;
- б) при перекристаллизации из смеси ТГФ/гексан была выделена фаза **20б**, состоящая из тетраядерных анионов [{Co(btdas)₂]₄]⁴⁻ и катионов (NBu₄)⁺.

В фазе **20a** [Co(btdas)₂]⁻ имеет плоскоквадратное строение (рис. 56). Два дитиолатных лиганда координируются хелатно атомами серы. Полученное соединение является изоструктурным комплексу (NBu₄)[Au(btdas)₂] [124]. В элементарной ячейке находятся два независимых анионных фрагмента. По двум направлениям {[Co(btdas)₂]⁻} связываются в цепочки короткими парными S⋯N контактами, которые лежат в диапазоне 3,094 – 3,132 Å (рис. 57).

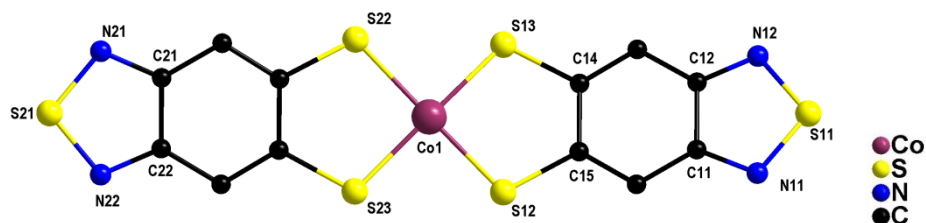


Рис. 56. Строение комплексного аниона [**20a**]⁻. Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Co1–S12 2,1648(6); Co1–S13 2,1614(6); Co1–S22 2,1681(6); Co1–S23 2,1580(6); S11–N11 1,624(2); S11–N12 1,626(2); S21–N21 1,629(2); S21–N22 1,624(2); N11–C11 1,347(3); N12–C12 1,348(3); N21–C21 1,350(3); N22–C22 1,339(3); C11–C12 1,437(3); C21–C22 1,435(3)

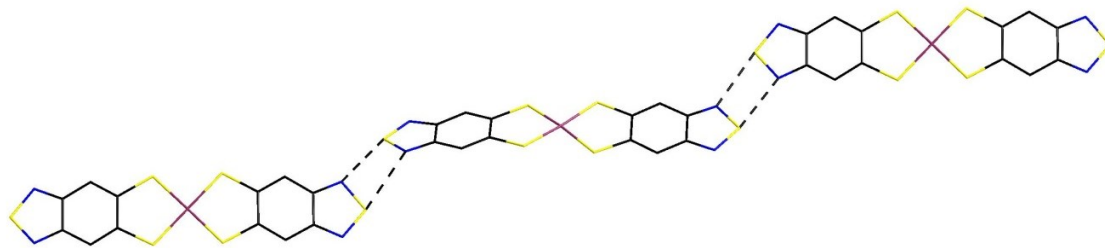


Рис. 57. Фрагмент упаковки комплексных анионов $[20a]^-$ в кристалле, в котором показаны короткие контакты $S \cdots N$

В фазе **206** анионы $[\{Co(btdas)_2\}_4]^{4-}$ образованы из фрагментов $\{Co(btdas)_2\}$, которые соединены за счет мостиковой координации одного из атомов серы каждого лиганда $(btdas)^{2-}$. При этом координационное число центральных ионов кобальта равно 6 (искаженный октаэдр), крайние ионы кобальта имеют координационное число 5 и квадратно-пирамидальное окружение (рис. 58). В кристаллической упаковке не наблюдается специфических взаимодействий, таких как $S \cdots N$ контактов и π - π -стэкинга.

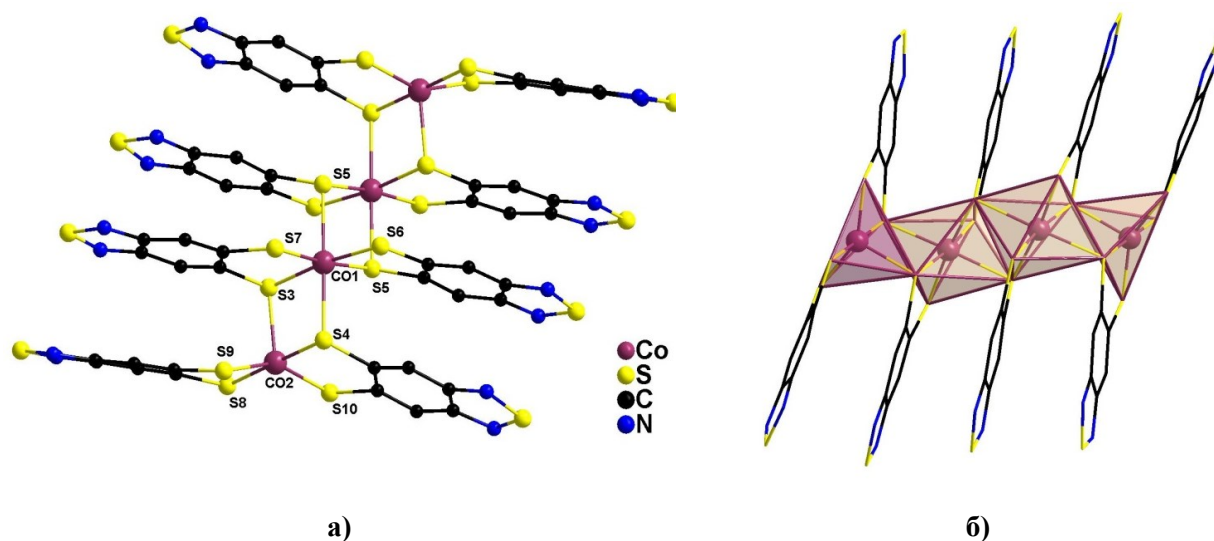


Рис. 58. Строение комплексного аниона $[206]^{4-}$. Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Co1–S3 2,219(1); Co1–S4 2,365(1); Co1–S5 2,333(1); Co1–S5 2,243(1); Co1–S6 2,258(1); Co1–S7 2,252(1); Co2–S3 2,229(1); Co2–S4 2,219(1); Co2–S8 2,217(1); Co2–S9 2,195(1); Co2–S10 2,208(1); S1–N7 1,620(3); S1–N23 1,622(3); N7–C26 1,355(4); N23–C21 1,351(4); C21–C26 1,442(5); S11–N4 1,628(3); S11–N10 1,628(3); N4–C5 1,357(4); N10–C12 1,349(4); C5–C12 1,435(4); S12–N6 1,623(3); S12–N27 1,633(3); N6–C8 1,348(4); N27–C19 1,351(4); C8–C19 1,436(5); S13–N25 1,621(3); S13–N28 1,623(3); N25–C14 1,356(4); N28–C0AA 1,360(4); C14–C0AA 1,439(5)

Исходя из того, что окисление кобальта происходит под действием кислорода воздуха, логично было предположить, что проведение реакции и манипуляций по выделению в полностью бескислородной атмосфере позволит получить комплекс $Co(II)$.

Это было проверено. В качестве исходного соединения был выбран $(\text{NEt}_4)_2[\text{CoCl}_4]$. Синтез и все манипуляции проводились в атмосфере аргона. Тем не менее, перекристаллизация полученного продукта путем медленной диффузии Et_2O в раствор комплекса в ДМФА привела к образованию $(\text{NEt}_4)_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{btdas})_3] \cdot \text{DMFA}$ (**21**). Это означает, что окисление кобальта происходит за счет чего-то другого, но установить причину пока не удалось.

Строение комплекса **21** было определено с помощью РСА, центральный атом находится в октаэдрическом окружении шести атомов серы трех лигандов $(\text{btdas})^{2-}$ (рис. 59). Специфических взаимодействий между анионными фрагментами в кристалле не наблюдается.

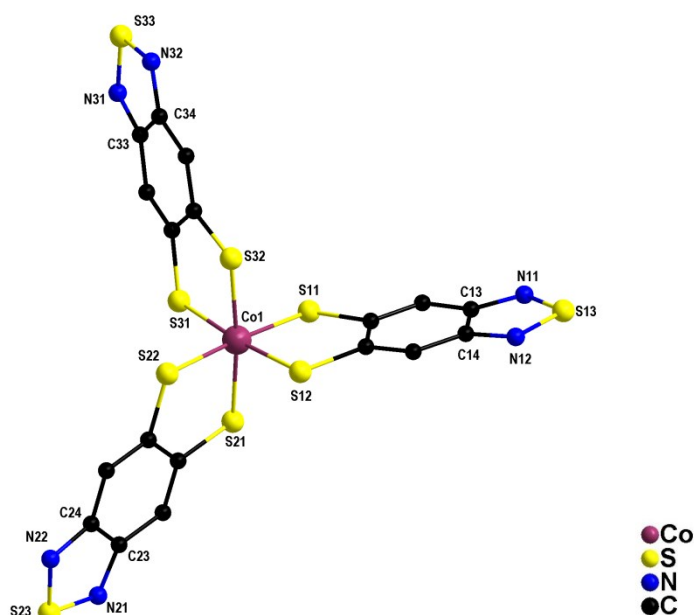


Рис. 59. Строение комплексного аниона $[\mathbf{21}]^{3-}$. Атомы *H* не показаны. Основные длины связей, Å: Co1–S11 2,243(1); Co1–S12 2,2548(1); Co1–S21 2,260(1); Co1–S22 2,250(1); Co1–S31 2,246(1); Co1–S32 2,262(1); S13–N11 1,620(5); S13–N12 1,622(5); N11–C13 1,342(6); N12–C14 1,343(6); C13–C14 1,446(7); S23–N21 1,607(5); S23–N22 1,628(5); N21–C23 1,369(7); N22–C24 1,350(6); C23–C24 1,424(7); S33–N31 1,618(6); S33–N32 1,628(5); N31–C33 1,346(7); N32–C34 1,330(7); C33–C34 1,432(8)

3.3.3. Синтез и строение гетеролигандных комплексов Pt^{2+} и Ni^{2+} с $(\text{btdas})^{2-}$

Взаимодействием $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2]$ с H_2btdas и ${}^t\text{BuOK}$ в соотношении 1:1:2 были получены первые примеры гетеролигандных комплексов, содержащие дитиолатный и фосфиновый лиганды $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{btdas})]$ (**22**) и $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{btdas})]$ (**23**) [167]. В случае платины синтез проводился в CH_2Cl_2 , так как $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ растворим только в этом растворителе. Полученный продукт был выделен в трех разных кристаллических модификациях. Из Et_2O была получена фаза **22**, не содержащая соль-

ватных молекул, из смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{гексан}$ – $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{btdas})]\cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (**22**· $3\text{CH}_2\text{Cl}_2$), а из CH_3CN – $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{btdas})]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (**22**· $2\text{CH}_3\text{CN}$).

В случае никеля реакция и выделение продукта проводилась в ТГФ, в результате чего был получен сольватный комплекс **23**·ТНФ.

По данным РСА координационное окружение Pt и Ni в комплексах **22** и **23**, соответственно, является плоскоквадратным. К центральному атому координируются один дитиолатный лиганд атомами серы и соответствующие фосфиновые лиганды атомами фосфора (рис. 60).

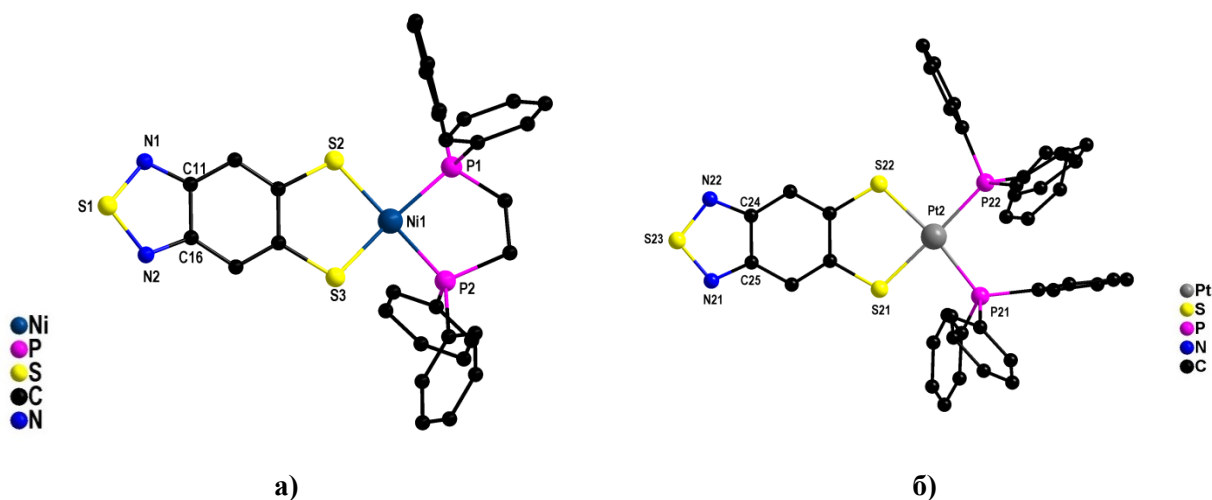


Рис. 60. а) Строение комплекса **23**. Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Ni1–P1 2,1645(4); Ni1–P2 2,1604(4); Ni1–S2 2,1558(4); Ni1–S3 2,1574(4); S1–N1 1,618(2); S1–N2 1,629(2); N1–C11 1,352(2); N2–C16 1,357(2); C11–C16 1,431(2).

б) Строение комплекса **22**. Атомы H не показаны. Основные длины связей, Å: Pt1–P11 2,283(1); Pt1–P12 2,298(1); Pt1–S11 2,309(1); Pt1–S12 2,321(1); S13–N11 1,617(5); S13–N12 1,621(5); N11–C15 1,348(6); N12–C14 1,353(6); C14–C15 1,420(7)

В кристаллических упаковках известных в литературе плоскоквадратных комплексов $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) наблюдаются нековалентные слабые взаимодействия $\text{S}\cdots\text{N}$ (3,127 Å для Pt и 3,194 Å для Ni) [124, 127]. Из полученных выше соединений только в кристалле комплекса **22** имеются короткие парные контакты $\text{S}\cdots\text{N}$ (3,155 Å). Также можно отметить, что длина связи $\text{M}-\text{S}$ в случае $[\text{Ni}(\text{dppe})(\text{btdas})]$ уменьшается, тогда как в случае $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{btdas})]$ удлиняется по сравнению с соответствующими известными плоскоквадратными комплексами $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$) (табл. 18).

Длины связей М–S в комплексах (NBu₄)₂[Ni(btdas)₂], [Ni(dppe)(btdas)] (23), (NBu₄)₂[Pt(btdas)₂] и [Pt(PPh₃)₂(btdas)] (22)

Комплекс	М–S, Å
(NBu ₄) ₂ [Ni(btdas) ₂]	2,162
[Ni(dppe)(btdas)]·ТГФ (23·ТГФ)	2,156
(NBu ₄) ₂ [Pt(btdas) ₂]	2,278 – 2,283
[Pt(PPh ₃) ₂ (btdas)] (22)	2,302 – 2,323

3.3.4. Взаимодействие комплексов (NMe₄)₂[Mo₂S₂O₂Cl₄] и (NEt₄)₂[W₂S₄Cl₄] с солями анионов (tdas)²⁻ и (btdas)²⁻

В литературе известны примеры биядерных комплексов молибдена и вольфрама с *орто*-фенилендитиолатом (bdt)²⁻ (Et₄N)₂[M₂O₂(μ-S)₂(bdt)₂] (M = Mo, W) [168]. Они были получены в реакциях (Et₄N)₂[MO₂S₂] (M = Mo, W) с *орто*-фенилендитиолом в ацетонитриле.

Данные соединения интересны тем, что сочетают в себе каталитический центр (Mo(V) или W(V)) и фотоактивный лиганд, который является донором электронов. Такие системы могут проявлять каталитическую активность в восстановлении протонов до диводорода.

В данной работе был разработан синтетический подход к аналогичным комплексам молибдена и вольфрама, содержащим биядерные фрагменты {Mo₂S₂O₂}²⁺ и {W₂S₄}²⁺ и дитиолатные лиганды (tdas)²⁻ и (btdas)²⁻ (схема 33).

Для синтеза таких комплексов необходимо было сначала решить две задачи:

- 1) выбрать удобные в синтетическом плане исходные комплексы Mo и W, в которых фрагменты {Mo₂S₂O₂}²⁺ и {W₂S₄}²⁺ окружены лигандами достаточно лабильными для замещения их на дитиолатные анионы;
- 2) выбрать удобный источник дитиолатного лиганда.

Для вольфрама подходящим исходным комплексом был выбран [W₂S₄Cl₄]²⁻, в котором терминальные лиганды Cl⁻ достаточно подвижны. Методика его синтеза в виде соли (NEt₄)₂[W₂S₄Cl₄] была разработана ранее в нашем институте [169].

Аналогичный комплекс (Me₄N)₂[Mo₂S₂O₂Cl₄] (24) ранее не был известен, но предполагалось, что он также будет удобен в качестве источника фрагмента {Mo₂S₂O₂}²⁺, поэтому была разработана методика его получения.

Соединение $(Me_4N)_2[Mo_2S_2O_2Cl_4]$ (**24**) (рис. 61) было получено пропусканием сухого HCl через суспензию $(Et_4N)_2[Mo_2O_2S_8]$ в CH_2Cl_2 (схема 38) [170]. Продукт выпадает в осадок вместе с серой, от которой удается избавиться нагреванием в высоком вакууме при 120 °С и последующей перекристаллизацией. Полученный комплекс хорошо растворим в полярных органических растворителях, например, в N-донорном ацетонитриле, из которого при упаривании кристаллизуется твердая фаза **24**. Вместе с тем, Cl^- в нем достаточно лабилен: если ацетонитрил не замещает его в координационной сфере молибдена, то O-донорный нейтральный лиганд ДМФА замещает. Растворение комплекса **24** в ДМФА и дальнейшая медленная диффузия паров эфира в этот раствор приводят к образованию оранжевых кристаллов $(Me_4N)[Mo_2S_2O_2Cl_3(dmf)_3]$ (**25**) [171]. В этом случае происходит замещение одного хлоридного лиганда в комплексе **24** на молекулу ДМФА и присоединение двух дополнительных молекул ДМФА к обоим атомам Mo (схема 38).

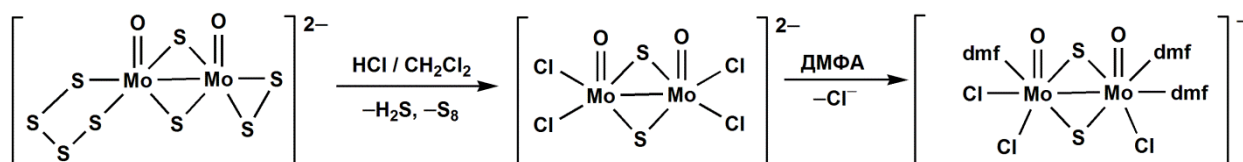


Схема 38. Получение биядерных комплексов Mo(V) с лабильными лигандами

Таким образом, первая задача была решена, удобные источники фрагментов $\{Mo_2S_2O_2\}^{2+}$ и $\{W_2S_4\}^{2+}$ были получены.

Источником дитиолантного фрагмента могут являться соли типа дитиолатов щелочных металлов или дитиолатные комплексы металлов, в которых связь M–S достаточно слабая, например, для лиганда $(tdas)^{2-}$ хорошим источником этого аниона является комплекс $(Bu_4N)_2[Zn(tdas)_2]$ [143]. С использованием этого комплекса был ранее получен трехъядерный кластер $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7(tdas)_3]$ [143]. В данной работе такой подход был использован для биядерного комплекса $(Me_4N)_2[Mo_2S_2O_2Cl_4]$ (**24**). Нагревание **24** и $(Bu_4N)_2[Zn(tdas)_2]$ в ацетонитриле привело к образованию аморфного оранжевого осадка, который был перекристаллизован из ДМФА/ Et_2O . Строение полученного комплекса $(NBu_4)_2[Mo_2S_2O_2(tdas)_2] \cdot DMF$ (**27**) было установлено с помощью РСА (рис. 62) [164].

Биядерный комплекс $(NEt_4)_2[W_2S_4(btdas)_2]$ (**28**) был выделен в реакции $(NEt_4)_2[W_2S_4Cl_4]$ с $K_2(btdas)$, полученным *in situ* из H_2btdas и $tBuOK$. Синтез проводился в ТГФ в атмосфере аргона. Кристаллическая фаза была получена из CH_3CN (рис.

63). По такой же схеме проводилась реакция $(Me_4N)_2[Mo_2S_2O_2Cl_4]$ с $(btas)^{2-}$, однако получить кристаллы хорошего качества пока не удалось.

Общим структурным фрагментом комплексов **24**, **27**, **28** является $\{M(\mu-S)_2Q_2\}$ ($M = Mo, Q = O; M = W, Q = S$), в котором два атома металла (Mo или W) находятся на расстоянии, соответствующем одинарной связи ($d_{Mo-Mo} = 2,8488(1) \text{ \AA}$, $d_{W-W} = 2,8628(2) \text{ \AA}$). Они соединены мостиковыми сульфидными лигандами, и к каждому координирован терминальный O^{2-} или S^{2-} . Mo (V) и W (V) имеют квадратно-пирамидальное окружение. Средние длины связей $M-S_{\mu}$, $M-S_{thio}$ ($d_{Mo-S_{thio}} = 2,4452 \text{ \AA}$, $d_{Mo-S_{\mu}} = 2,3293 \text{ \AA}$, $d_{W-S_{\mu}} = 2,3318 \text{ \AA}$, $d_{W-S_{thio}} = 2,3915 \text{ \AA}$) коррелируют с таковыми в описанных ранее работах [148, 160].

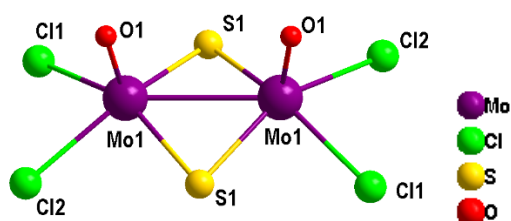


Рис. 61. Строение кластерного аниона $[24]^{2-}$. Основные длины связей, \AA : Mo–Mo 2,847(2); Mo–O 1,614(7); Mo–S1 2,348(3); Mo–S2 2,357(3); Mo–Cl1 2,477(2); Mo–Cl2 2,415(2)

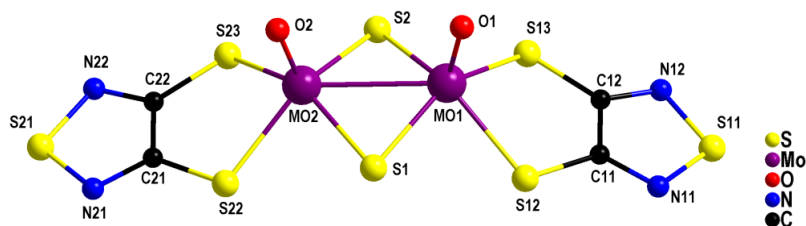


Рис. 62. Строение кластерного аниона $[27]^{2-}$. Основные длины связей, \AA : Mo1–Mo2 2,8483(5); Mo1–S1 2,324(1); Mo1–S2 2,330(1); Mo1–S12 2,441(1); Mo1–S13 2,447(1); Mo2–S1 2,329(1); Mo2–S2 2,332(1); Mo2–S22 2,445(1); Mo2–S23 2,446(1); S11–N11 1,646(4); S11–N12 1,641(4); N11–C11 1,316(5); N12–C12 1,319(5); C11–C12 1,421(5); S21–N21 1,649(4); S21–N22 1,645(3); N21–C21 1,318(5); N22–C22 1,319(5); C21–C22 1,418(5)

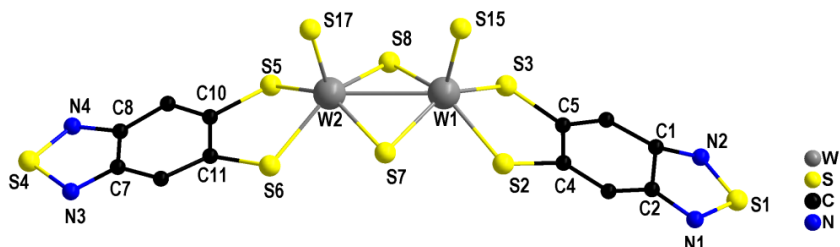


Рис. 63. Строение кластерного аниона $[28]^{2-}$. Атомы H не показаны. Основные длины связей, \AA : W1–W2 2,871(2); W1–S15 2,143(1); W1–S7 2,331(7); W1–S8 2,345(8); W1–S32 2,406(1); W1–S33 2,405(9); S31–N31 1,59(5); S31–N32 1,56(6); N31–C38 1,24(4); N32–C39 1,30(6); C38–C39 1,390(1); W2–S17 2,143(1); W2–S7 2,330(8); W2–S8 2,342(8); W2–S34 2,398(1); W2–S35 2,393(9); S39–N33 1,59(4); S39–N34 1,67(4); N33–C33 1,369(4); N34–C32 1,35(4); C32–C33 1,390(1)

3.3.5. Фотофизические свойства комплексов с лигандом (btdas)²⁻

3.3.5.1. Электронные спектры поглощения H₂btdas

В ЭСП H₂btdas в хлористом метиле наблюдается одна длинноволновая полоса поглощения $\lambda = 354$ нм, которая соответствует протонированной форме (рис. 64 слева). В метаноле наблюдается две длинноволновые полосы ($\lambda = 371$ нм, $\lambda = 428$ нм), которые по данным квантово-химических DFT-расчетов соответствуют моноанионной (Hbtdas)⁻ и дианионной (btdas)²⁻ формам (рис. 64 в центре), т.е. в метаноле H₂btdas полностью депротонирован по первой ступени и частично по второй.

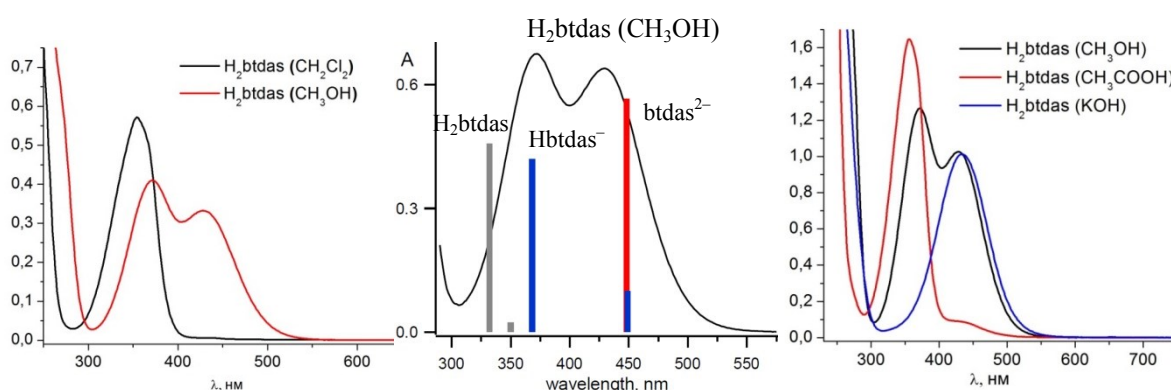


Рис. 64. Электронные спектры поглощения H₂btdas. Вертикальными линиями показаны рассчитанные с помощью DFT значения длин волн соответствующих электронных переходов

Наличие кислотно-основного равновесия подтверждают эксперименты по его смещению добавлением кислоты и основания к метанольному раствору H₂btdas. Добавление избытка CH₃COOH приводит к тому, что в спектре поглощения остается только одна полоса, максимум которой совпадает с таковым для раствора H₂btdas в CH₂Cl₂, то есть дитиол находится в полностью протонированной форме. Добавление же избытка KOH к метанольному раствору приводит к тому, что в спектре остается только полоса, соответствующая форме (btdas)²⁻ (рис. 64 справа).

3.3.5.2. Электронные спектры поглощения комплексов с (btdas)²⁻

ЭСП для комплексов (NBu₄)₂[Zn(btdas)₂] (**18**) и (NBu₄)₂[Cd(btdas)₂] (**19**) идентичны (рис. 65, табл. 19). Длинноволновая полоса ($\lambda = 455$ нм), согласно расчетам, соответствует внутрелигандным переходам и частичному переносу заряда с металла на лиганд.

Длинноволновая полоса в спектре комплекса **22** ($\lambda = 427$ нм) относится к переносу заряда с НОМО орбитали, локализованной на лиганде и металле, на LUMO орбиталь, локализованной на дитиолатном лиганде (табл. 19).

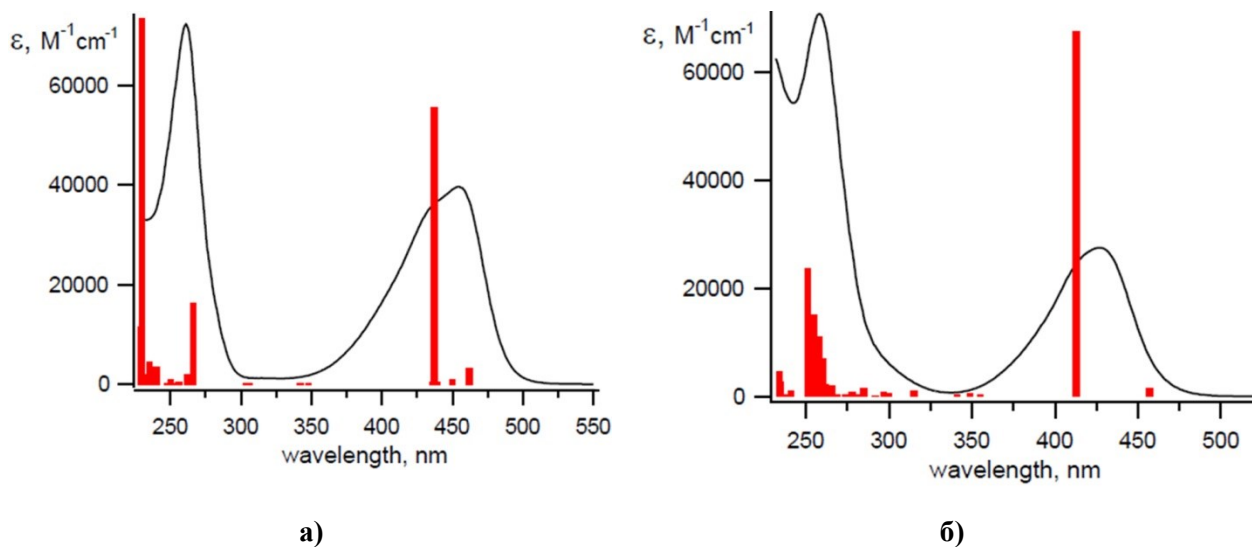


Рис. 65. Электронные спектры поглощения комплексов **18** (а) и **19** (б) в CH_2Cl_2 . Вертикальными линиями показаны рассчитанные с помощью DFT значения длин волн соответствующих электронных переходов

Т а б л и ц а 19

Максимумы полос поглощения (λ_{abs}) H_2btdas , **18, **19** и **22** в CH_2Cl_2 и в твердой фазе**

Соединение	λ_{abs} , нм ($\epsilon \times 10^4$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{abs} , нм в тв. виде
H_2btdas	354	370
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}(\text{btdas})_2]$ (18)	455 (3,98)	457
$(\text{NBu}_4)_2[\text{Cd}(\text{btdas})_2]$ (19)	436	435
$[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{btdas})]$ (22)	427 (2,8)	439

3.3.5.3. Фотоиндуцированное окисление $(\text{btdas})^{2-}$ в координационной сфере металла

При записи ЭСП было обнаружено, что под действием кислорода и дневного света растворы дитиола и комплексов с ним, имеющие желтую окраску, постепенно обесцвечиваются. На рис. 66 показано, что от двух максимумов поглощения для дитиола остается только небольшое плечо. Установить продукты разложения лиганда пока не удалось.

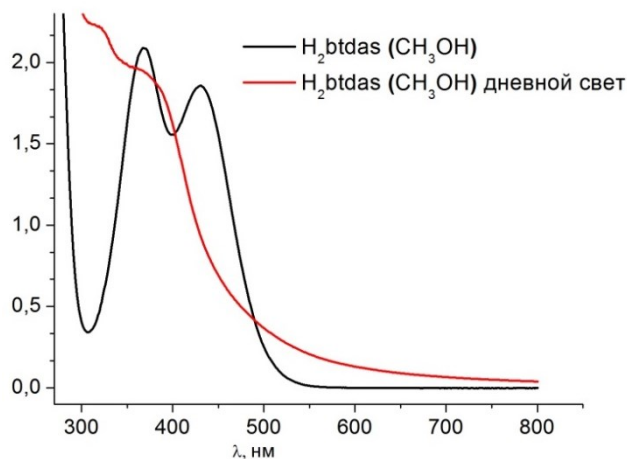


Рис. 66. Электронные спектры поглощения H_2btdas

На рис. 66 представлены спектры поглощения растворов комплекса **18** в хлористом метиле и ацетонитриле. С течением времени в обоих случаях происходит смещение длинноволновой полосы при действии света и кислорода воздуха. При выдерживании раствора в инертной атмосфере без доступа дневного света изменений в спектре не наблюдается (рис. 67), как и не наблюдается значительных изменений при добавлении к раствору воды. Из этих наблюдений был сделан вывод, что на воздухе происходит постепенное окисление лиганда $(btdas)^{2-}$.

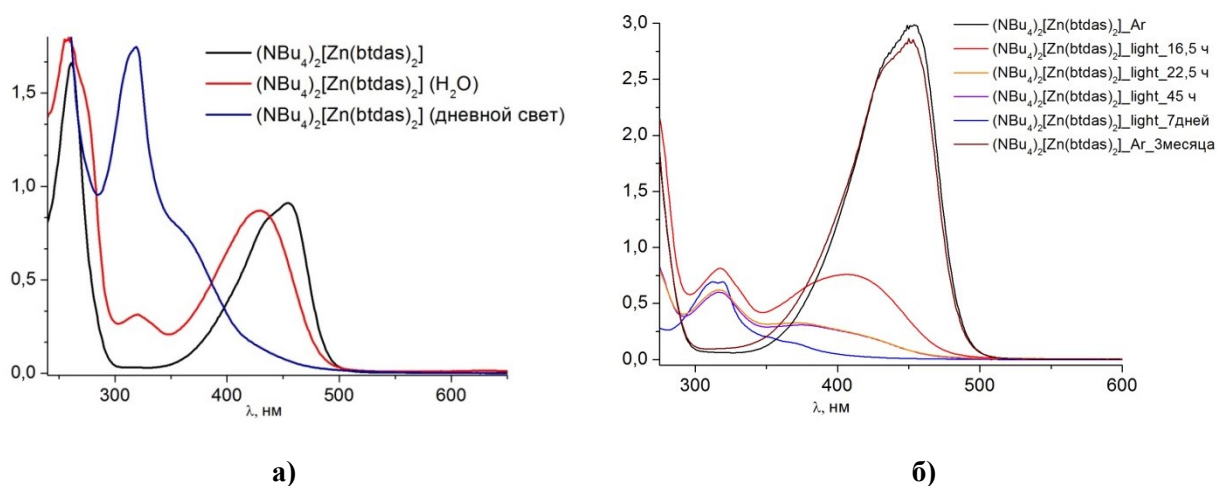


Рис. 67. Электронные спектры поглощения комплекса **18** в CH_2Cl_2 (а) и в CH_3CN (б)

Аналогичные изменения в спектрах наблюдаются и в случае платинового комплекса **22**, однако 10^{-4} М раствор его в CH_2Cl_2 оказывается более устойчивым: при стоянии на свету в течение двух недель вид спектра практически не меняется. Значительные изменения наблюдаются только спустя несколько месяцев. При уменьшении концентрации раствора до 10^{-5} М процессы разложения происходят гораздо быстрее, что наглядно показано на рис. 68.

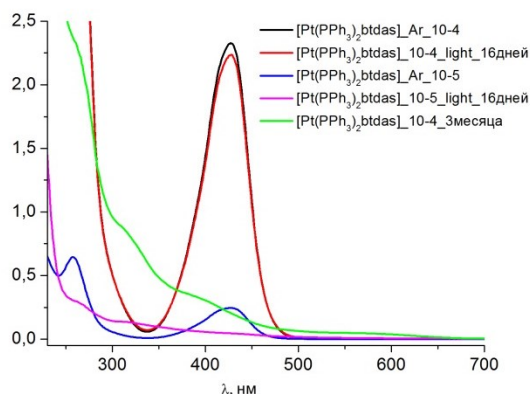


Рис. 68. Электронные спектры поглощения комплекса **22** в CH_2Cl_2

В литературе известны примеры окисления комплексов с различными дитиолами в присутствии света с образованием продуктов, содержащих группы $-\text{SO}_2^-$, $-\text{SO}^-$ и т.д. [172]. Для известного комплекса $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdas})_2]$ даже была выделена и структурно охарактеризована окисленная форма $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [127] (рис. 69а). В спектре ЭСП комплекса $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\lambda = 487 \text{ нм}$ и $\lambda = 310 \text{ нм}$) наблюдается смещение полос поглощения на 100 нм и 50 нм в синюю область относительно $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdas})_2]$ ($\lambda = 586 \text{ нм}$ и $\lambda = 360 \text{ нм}$), при этом в УФ-области заметно увеличиваются коэффициенты экстинкции соответствующих переходов (рис. 69б).

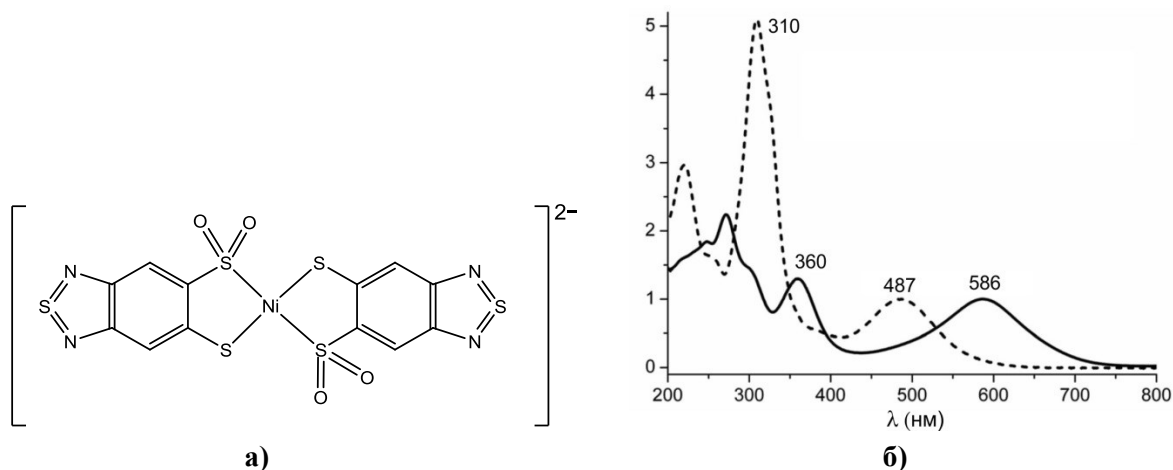


Рис. 69. Строение аниона $[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2]^{2-}$ (а); электронные спектры поглощения $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdas})_2]$ и $(\text{NBu}_4)_2[\text{Ni}(\text{btdasO}_2)_2]$ в CH_3OH (б)

Можно предположить, что в спектрах комплексов **18** и **19** полоса с $\lambda = 320 \text{ нм}$ также соответствует окисленной форме. Для подтверждения этого были предприняты попытки препаративного окисления комплексов электрохимическим путем ($E = 1,5 \text{ В}$) и взаимодействием с O_2 в присутствии дневного света, однако выделить окисленную форму в виде кристаллической фазы не удалось. Тем не менее, методом электроспрей

масс-спектрометрии был зарегистрирован ион $[C_{14}H_8CdN_5OS_6]^-$, что соответствует окисленной форме $[HCd(btdas)(O-btdas)(CH_3CN)]^-$.

3.3.5.4. Спектры фотолюминесценции комплексов с $(btdas)^{2-}$

Для полученных комплексов **18**, **19**, **22** были записаны спектры люминесценции в твердом виде, в CH_2Cl_2 и в CH_3CN (рис. 70, табл. 20) [167]. Установлено, что комплексообразование приводит к смещению полосы эмиссии в красную область по сравнению со спектром H_2btdas , но комплексы **18** и **19**, как в твердом виде, так и в CH_2Cl_2 , проявляют очень слабую люминесценцию. Тем не менее, удалось определить абсолютный квантовый выход для **18** в CH_3CN , который составил 2%.

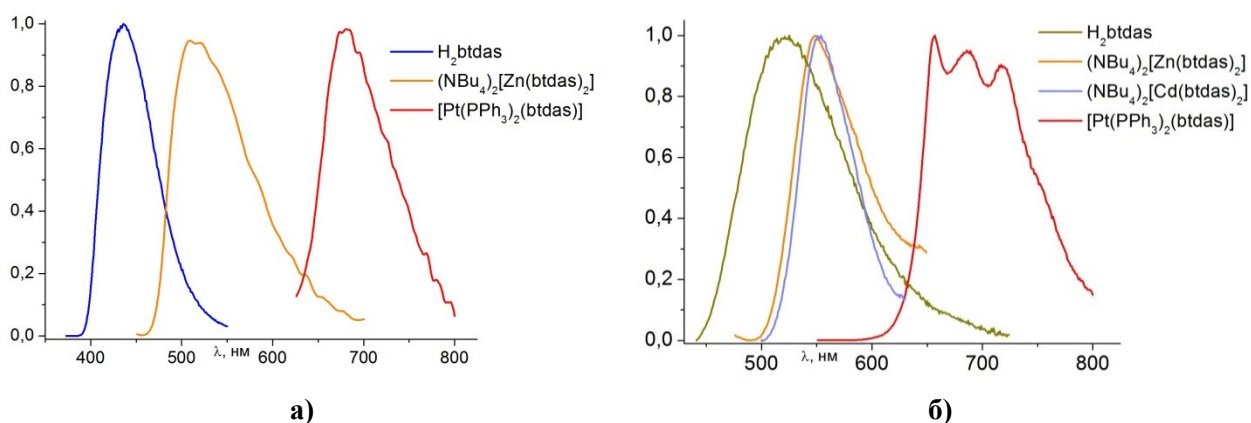


Рис. 70. Нормированные спектры фотолюминесценции H_2btdas , **18**, **19** и **22** в CH_2Cl_2 (а) и в твердой фазе (б)

Т а б л и ц а 20

Максимумы полос эмиссии (λ_{em}), длины волн возбуждения (λ_{ex}) и квантовые выходы (η) H_2btdas , **18**, **19** и **22** в CH_2Cl_2 и в твердой фазе

Соединение	λ_{em} , нм в тв. виде	λ_{ex} , нм	η , %	λ_{em} , нм в растворе	λ_{ex} , нм	η , %
H_2btdas	520	420	—	436	370	—
$(NBu_4)_2[Zn(btdas)_2]$ (18)	550	380	—	510	450	—
$(NBu_4)_2[Cd(btdas)_2]$ (19)	550	380	—	—	—	—
$[Pt(PPh_3)_2(btdas)]$ (22)	655, 688, 718	470	13	680	430	—

Более интересный результат был получен в случае комплекса **22**, для которого наблюдается интенсивная фосфоресценция ($t = 0,1 \cdot 10^{-3}$ с) в твердом теле с разрешенной колебательной структурой, что характерно для соединений платины [173]. Квантовый выход твердого образца достигает 13% (рис. 70, табл. 20).

Заключение

Таким образом, основным результатом данной работы является синтез новых координационных соединений ряда *d*- и *f*-элементов с тремя типами лигандов – производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов (bqd), имеющих следующие функциональные группы, способные к координации к иону металла: NH₂-группу, кетоиминную группировку –NH–C(R)=CH–C(R)=O и две тиолатные группы –SH. Всего в виде кристаллических твердых фаз было получено 25 комплексов, что существенно обогатило «библиотеку» координационных соединений металлов с лигандами на основе bqd. Более того, на примере кетоимина H^{Ph}асnacbtd было показано, что наличие NH₂-группы в 4-амино-2,1,3-бензотиадиазоле позволяет не только использовать его в качестве мультидентатного лиганда, но и проводить дальнейшую его функционализацию с целью получения более эффективно координирующихся хелатных лигандов. Так, основываясь на 4-NH₂-bqd, возможно реализовать синтез лигандов с другими функциональными группами: α- и β-дииминов, гуанидинатов и амидинатов, а также фосфинамидов, фосфонимидов и т.п. В совокупности со знанием особенностей координации функционализированных bqd, выявленных в данной работе, расширение спектра лигандов позволит направленно получать комплексы желаемого строения для полноценного изучения свойств.

Все полученные соединения были структурно охарактеризованы с помощью РСА. На основании сравнения данных РСА этих комплексов сделаны выводы о способах координации лигандов и наблюдаемых особенностях внутримолекулярного строения и межмолекулярных контактов. Методом ЦВА была показана возможность обратимого восстановления лигандов на основе bqd и комплексов *d*-элементов с ними. Информация о межмолекулярных взаимодействиях в кристаллических фазах комплексов и органических соединений в совокупности с продемонстрированной способностью лигандов принимать и отдавать электроны позволяет ожидать интересных электропроводящих свойств, особенно от соединений с тиолатными лигандами, координированными к кластерным фрагментам. Основой для синтеза таких соединений может стать метод, реализованный в данной работе для биядерных комплексов Мо и W.

Для большинства полученных соединений были изучены люминесцентные свойства. Были выявлены корреляции квантовых выходов и положений максимумов эмис-

сии со способом координации лиганда и наличием серы или селена в гетероциклическом фрагменте bqd. В целом, изучение фотофизических свойств показало, что лиганды на основе bqd более интересны как «антенны» для люминесценции ионов лантаноидов в ИК-диапазоне. Эти же металлы интересны с точки зрения магнитных свойств. Поэтому дальнейший поиск предшественников материалов, сочетающих интересные фотофизические и магнитные свойства, будет связан с синтезом и изучением более широкого ряда координационных соединений лантаноидов, а также с использованием новых лигандов, о которых речь шла выше.

Выводы

1. Установлено, что в реакции CdCl_2 с 4-амино-2,1,3-бензотиадиазолом (4-NH₂-btd) образуются три полимерных комплекса – $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})\text{Cl}_2]_\infty$ (**1a**, **1б**), $[\text{Cd}(4\text{-NH}_2\text{-btd})_2\text{Cl}_2]_\infty$ (**2**), для которых были подобраны оптимальные условия выделения индивидуальных твердых фаз. Обнаружено, что в реакции CdCl_2 с 4-амино-2,1,3-бензоселенадиазолом (4-NH₂-bsd) образуются два продукта, изоструктурные комплексам **1a** и **2**. Установлено, что, в отличие от кадмия, реакция ZnCl_2 с 4-NH₂-bsd приводит к комплексу $[\text{Zn}(4\text{-NH}_2\text{-bsd})_2\text{Cl}_2]$, имеющему молекулярное строение.

2. Показано, что реакции дибензоилметана и ацетилацетона с 4-NH₂-btd в толуоле при кипячении являются эффективным методом синтеза β-кетоиминов – $\text{H}^{\text{Ph}}\text{асnacbtd}$ и Насnacbtd . Выходы составляют 80-90%.

3. Синтезированы и структурно охарактеризованы новые моноядерные β-кетоиминатные комплексы *d*- и *f*-элементов. Установлено, что:

а) в полученных комплексах *d*-элементов лиганд (асnacbtd)[−] координируется бидентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и тридентатно – атомами N и O кетоиминатного фрагмента и атомом N гетероцикла, а ($\text{H}^{\text{Ph}}\text{асnacbtd}$)[−] только тридентатно;

б) в полученных комплексах *f*-элементов наблюдается тридентатная координация обоих кетоиминатов для ионов лантаноидов(III) начала ряда (КЧ = 9), в случае ($\text{H}^{\text{Ph}}\text{асnacbtd}$)[−] обнаружен также смешанный тип координации (би- и тридентатная) для лантаноидов второй половины ряда (КЧ = 8).

4. Разработаны методы синтеза новых гомо- и гетеролигандных комплексов переходных металлов с дитиолатными лигандами на основе тиадиазолов: $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{M}(\text{btdas})_2]$ (M = Zn, Cd), $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Co}(\text{btdas})_2]$, $[\text{M}(\text{PP})(\text{btdas})]$ (M = Pt, PP = dppe; M = Pt, PP = (PPh₃)₂) и $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{M}_2\text{S}_2\text{Q}_2\text{Cl}_4]$ (M = Mo, Q = O; M = W, Q = S). Установлено, что во всех случаях дитиолатные лиганды координируются бидентатно атомами серы. Обнаружено, что дитиолатные лиганды легко окисляются в комплексах кислородом воздуха на свету.

5. Изучены электронные спектры поглощения и люминесценции в растворе и твердом виде функционализированных халькогенадиазолов (4-NH₂-bqd, H₂btdas, $\text{H}^{\text{Ph}}\text{асnacbtd}$) и комплексов с ними. Установлено, что:

а) замена атома серы на селен в комплексах и свободных 4-NH₂-bqd приводит к смещению максимума эмиссии в красную область и тушению люминесценции;

б) для комплексов Cd(II) и Zn(II): координация 4-NH₂-bqd к металлу атомом азота гетероцикла приводит к батохромному сдвигу полосы эмиссии лиганда, а координация аминогруппой – к гипсохромному сдвигу;

в) положение полосы эмиссии в спектрах кетоиминов (H^Rасnacbtd) и комплексов Zn с ними зависит от природы заместителей в кетоиминатном фрагменте: замена метильных групп на фенильные приводит к уменьшению квантового выхода и батохромному сдвигу максимума эмиссии;

г) H^{Ph}асnacbtd может служить «антенной» для лантаноидов, излучающих в ИК-диапазоне;

д) для комплексов (NBu₄)₂[M(btdas)₂] (M = Zn, Cd) в твердом виде наблюдается слабоинтенсивная флуоресценция, имеющая интралигандную природу, а для комплекса [Pt(PPh₃)₂(btdas)] – интенсивная фосфоресценция (квантовый выход 13%), обусловленная переносом заряда с металла на лиганд.

6. Методом ЦВА изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов переходных металлов с ^Rасnacbtd⁻. Показано, что полученные соединения могут обратимо восстанавливаться. Образование анион-радикальной формы при химическом восстановлении [Co(^{Ph}асnacbtd)₂] или H^{Ph}асnacbtd подтверждено методом ЭПР.

Список литературы

1. Эфрос Л.С., Левит Р.М. Нитрование пиазтиола. // Журн. общ. химии. – 1953. – Т. 23, № 9. – С. 1552-1553.
2. Bird C., Cheeseman G., Sarsfield A. 2,1,3-benzoselenadiazoles as intermediates in o-phenylene-diamine synthesis // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 4767-4770.
3. 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.
4. 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.
5. Eichstaedt K., Wasilewska A., Wicher B., Gdaniec M., Poloński T. Supramolecular synthesis based on a combination of Se \cdots N secondary bonding interactions with hydrogen and halogen bonds // Cryst. Growth Des. – 2016. – V. 16. – P. 1282-1293.
6. Эфрос Л.С., Левит Р.М. Строение и некоторые свойства пиазтиола. // Журн. общ. химии. – 1955. – Т. 25. – № 1. – С. 199-209.
7. Lin N., Wang H., Weng Ng S. Methyl 12-bromo-13,14-(thiodinitrilo)-deisopropyldehydroabietate // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2006. – V. 62. – N. 8. – P. o3426-o3427.
8. Li X.-M., Du L.-P., Yang J., Zhang S.-S. Ethyl 2,1,3-benzothiadiazole-5-carboxylate // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2006. – V. 62. – N. 2. – P. o568-o569.
9. 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. – V. 12. – P. 1403-1407.
10. Coombs B., Lindner B., Edkins R., Rominger F., Beeby A., Bunz U. Photophysical property trends for a homologous series of bis-ethynylsubstituted benzochalcogendiazoles // New J. Chem. – 2012. – V. 36. – P. 550-553.
11. Kohl B., Over L., Lohr T., Vasylyeva M., Rominger F., Mastalerz M. Selective even-numbered bromination of triptycene tris(thiadiazoles) // Org. Lett. – 2014. – V. 16. – P. 5596-5599.

12. Ting H.-C., Chen Y.-H., Lin L.-Y., Chou S.-H., Liu Y.-H., Lin H.-W., Wong K.-T. Benzochalcogenodiazole-based donor–acceptor–acceptor molecular donors for organic solar cells // *Chem. Sus. Chem.* – 2014. – V. 7. – P. 457-465.
13. Yang Y., Xie Y., Zhang Q., Nakatani K., Tian H., Zhu W. Aromaticity-controlled thermal stability of photochromic systems based on a six-membered ring as ethene bridges: Photochemical and kinetic studies // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 11685–11694.
14. Zhu W., Meng X., Yang Y., Zhang Q., Xie Y., Tian H. Bisthiénylenes containing a benzothiadiazole unit as a bridge: Photochromic performance dependence on substitution position // *Chem. Eur. J.* – 2010. – V. 16. – P. 899-906.
15. Беленькая И.А., Цепова Н.С., Костюковский Я.Л., Песин В.Г. Окисление и восстановление некоторых производных бензо-2,1,3-тиадиазола. // *Химия гетероцикл. соед.* – 1973. – Т. 7. – С. 926-929.
16. Lindner B., Coombs B., Schaffroth M., Engelhart J., Tverskoy O., Rominger F., Hamburger M., Bunz U. From thia- to selenadiazoles: changing interaction priority // *Org. Lett.* – 2013. – V. 15. – N. 3. – P. 666-669.
17. Sawicki E., Carr A. Structure of 2,1,3-benzoselenadiazole and its derivatives. I. Ultraviolet-visible absorption spectra // *J. Org. Chem.* – 1957. – V. 22. – P. 503-506.
18. Elvidge J., Newbold G., Percival A., Senciall I. 3-Nitro-o-phenylenediarnines: a New Route // *J. Chem. Soc.* – 1965. – P. 5119-5120.
19. Konstantinova L., Knyazeva E., Obruchnikova N., Gatilov Y., Zibarev A., Rakitin O. Reactions of vicinal nitroamines with sulfur monochloride—a short and convenient route to fused 1,2,5-thiadiazoles and their N-oxides // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 3075-3078.
20. Эфрос Л.С., Тодрес-Селектор З.В. О строении и реакционной способности пиазселенола // *Журн. общ. химии.* – 1957. – С. 983-989.
21. Bella M., Schultz M., Milata V., Koňariková K., Breza M. Application of the gould–jacobs reaction to 4-amino-2,1,3-benzoselenadiazole. // *Tetrahedron.* – 2010. – V. 66. – N. 41. – P. 8169-8174.
22. Komin A., Carmack M. The chemistry of 1,2,5-thiadiazoles. IV. Benzo[1,2-c:3,4-c':5,6-c'']tris[1,2,5]thiadiazole // *J. Heterocycl. Chem.* – 1975. – V. 12. – P. 829-833.
23. Cillo C.M., Lash T.D. Benzo[1,2-c:3,4-c']bis[1,2,5]selenadiazole, [1,2,5]selenadiazolo-[3,4-e]-2,1,3-benzothiadiazole, furazanobenzo-2,1,3-thiadiazole,

- furazanobenzo-2,1,3-selenadiazole and related heterocyclic systems. // *J. Heterocycl. Chem.* – 2004. – V. 41. – N. 6. – P. 955-962.
24. Песин В.Г., Халецкий А.М., Лоцманенко И.А. Исследования в области 2,1,3-тиодиазола. // *Журн. общ. химии.* – 1963. – Т. 33. – № 6. – С. 1746-1752.
25. Беленькая И.А., Сирик С.А., Шапиро Ю.Е., Дьяченко Е.К. Исследование реакций электрофильного замещения и окисления 4- и 5-гидроксibenzo-2,1,3-селенадиазолов // *Химия гетероцикл. соед.* – 1992. – N. 8. – С. 1135-1140.
26. Chulanova E., Irtegovva I., Vasilieva N., Bagryanskaya I., Gritsan N., Zibarev A. Novel long-lived π -heterocyclic radical anion: a hybrid of 1,2,5-thiadiazole- and 1,2,3-dithiazolidyls // *Mendeleev Commun.* – 2015. – V. 25. – P. 336-338.
27. Miura Y., Yoshioka N. π -Stacked structure of thiadiazolo-fused benzotriazinyl radical: Crystal structure and magnetic properties // *Chem. Phys. Lett.* – 2015. – V. 626. – P. 11-14.
28. Коробков В., Песин В., Зубанов Л. Инфракрасные спектры производных бенз-2,1,3-тиадиазола // *Изд-во Наука*, 1969, с. 152.
29. Uchiyama S., Kimura K., Gota C., Okabe K., Kawamoto K., Inada N., Yoshihara T., Tobita S. Environment-sensitive fluorophores with benzothiadiazole and benzoselenadiazole structures as candidate components of a fluorescent polymeric thermometer // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 9552-9563.
30. Chern J., Leu Y., Wang S., Jou R., Lee C., Tsou P., Hsu S., Liaw Y., Lin H. Synthesis and cytotoxic evaluation of substituted sulfonyl-N-hydroxyguanidine derivatives as potential antitumor agents // *J. Med. Chem.* – 1997. – V. 40. – P. 2276-2286.
31. Gota C., Uchiyama S., Yoshihara T., Tobita S., Ohwada T. Temperature-dependent fluorescence lifetime of a fluorescent polymeric thermometer, poly(*n*-isopropylacrylamide), labeled by polarity and hydrogen bonding sensitive 4-sulfamoyl-7-aminobenzofurazan // *J. Phys. Chem. B* – 2008. – V. 112. – P. 2829-2836.
32. Pilgram K., Zupan M., Skiles R. Bromination of 2,1,3 – Benzothiadiazoles // *J. Heterocyclic Chem.* – 1970. – V. 7. – P. 629-633.
33. Wang B., Pan H., Jia J., Ge Y., Cai W., Wang J., Zhao C. Highly emissive dimesitylboryl-substituted 2,1,3-benzothiadiazole derivatives: photophysical

- properties and efficient fluorescent sensor for fluoride anions // *Tetrahedron* – 2014. – V. 70. – P. 5488-5493.
34. Yevlampieva N., Khurchak A., Nosova G., Smyslov R., Berezin I., Ilgach D., Kopylova T., Gadirov R., Yakimansky A. Chain microstructure and specific features of excitation energy transfer in solution and films of poly(9,9-dioctylfluorene) doped with 2,1,3-benzothiadiazole comonomer units // *Chem. Phys. Lett.* – 2016. – V. 645. – P. 100-105.
35. Pati P., Zade S. Benzoselenadiazole Containing Donor–Acceptor–Donor Small Molecules: Nonbonding Interactions, Packing Patterns, and Optoelectronic Properties // *Cryst. Growth Des.* – 2014. – V. 14. – P. 1695-1700.
36. Malle C., Savitha G., Allain M., Kozmík V., Svoboda J., Frère P., Roncali J. Synthesis and Electronic Properties of D–A–D Triads Based on 3-Alkoxy-4-cyanothiophene and Benzothienothiophene Blocks // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 2041-2046.
37. Chávez P., Ngov C., Frémont P., Lévêque P., Leclerc N. Synthesis by Direct Arylation of Thiazole–Derivatives: Regioisomer Configurations–Optical Properties Relationship Investigation // *J. Org. Chem.* – 2014. – V. 79. – P. 10179-10188.
38. Pop F., Seifert S., Hankache J., Ding J., Hauser A., Avarvari N. Modulation of the charge transfer and photophysical properties in non-fused tetrathiafulvalene-benzothiadiazole derivatives // *Org. Biomol. Chem.* – 2015. – V. 13. – P. 1040-1047.
39. Westrup J., Oenning L., Paula M., Duarte R., Rodembusch F., Frizon T., Silva L., Dal-Bó A. New photoactive D- π -A- π -D benzothiadiazole derivative: Synthesis, thermal and photophysical properties // *Dyes and Pigments* – 2016. – V. 126. – P. 209-217.
40. Misra R., Gautam P., Mobin S.M. Aryl-Substituted Unsymmetrical Benzothiadiazoles: Synthesis, Structure, and Properties // *J. Org. Chem.* – 2013. – V. 78. – P. 12440-12452.
41. Ritonga M.T., Shibatani H., Sakurai H., Moriuchi T., Hiaro T. Crystal structure and complexation behavior of quinonediimine bearing thiadiazole unit. // *Heterocycles.* – 2006. – V. 68. – P. 829-836.
42. 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 Adv. – 2012. – V. 2. – N. 4. – P. 1524-1532.
43. Carvalho P., Correa J., Guido B., Gatto C., De Oliveira H., Soares T., Neto B. Designed Benzothiadiazole Fluorophores for Selective Mitochondrial Imaging and Dynamics // Chem. Eur. J. – 2014. – V. 20. – P. 15360-15374.
44. Neto B.A.D., Carvalho P.H.P.R., Correa J.R. Benzothiadiazole Derivatives as Fluorescence Imaging Probes: Beyond Classical Scaffolds // Acc. Chem. Res. – 2015. – V. 48. – N. 6. – P. 1560-1569.
45. Konstantinova L., Knyazeva E., Rakitin O. Recent Developments in the Synthesis and Applications of 1,2,5-Thia- and Selenadiazoles. A Review // Org. Prep. Proc. Intern. – 2014. – V. 46. – P. 475-544.
46. Песин В., Дьяченко Е. Исследования в области 2,1,3-тиа- и селенадиазола. XLI. Хлорметилирование бенз-2,1,3-селенадиазола и его 4- и 5-метилпроизводных // Химия гетероцикл. соед. – 1966. – N. 4. – С. 537-540.
47. Песин В., Дьяченко Е. Исследования в области 2,1,3-тиа- и селенадиазола. XLIX. Хлорметилирование бенз-2,1,3-тиадиазола // Химия гетероцикл. соед. – 1967. – N. 6. – С. 1048-1052.
48. Watanabe M., Goto K., Fujitsuka M., Tojo S., Majima T., Shinmyozu T. 2,1,3-Benzothiadiazole Dimers: Preparation, Structure, and Transannular Electronic Interactions of syn- and anti-[2.2](4,7)Benzothiadiazolophanes // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2010. – V. 83. – N. 10. – P. 1155-1161.
49. Watanabe M., Goto K., Shibahara M., Shinmyozu T. Synthesis, Structure, and Electronic and Photophysical Properties of Two- and Three-Layered [3.3]Paracyclophane-Based Donor-Acceptor Systems // J. Org. Chem. – 2010. – V. 75. – P. 6104-6114.
50. Makarov A., Selikhova N., Makarov A., Malkov V., Bagryanskaya I., Gatilov Yu., Knyazev A., Slizhov Yu., A.V. Zibarev A. New fluorinated 1,2-diaminoarenes, quinoxalines, 2,1,3-arenothia(selena)diazoles and related compounds // J. Fluor. Chem. – 2014. – V. 165. – P. 123-131.
51. Mikhailovskaya T., Makarov A., Selikhova N., Makarov A., Pritchina E., Bagryanskaya I., Vorontsova E., Ivanov I., Tikhova V., Gritsan N., Slizhov Yu., Zibarev A. Carbocyclic functionalization of quinoxalines, their chalcogen congeners

- 2,1,3-benzothia/selenadiazoles, and related 1,2-diaminobenzenes based on nucleophilic substitution of fluorine // *J. Fluor. Chem.* – 2016. – V. 183. – P. 44–58.
52. Zhang J., Chen W., Rojas A. J., Jucov E., Timofeeva T., Parker T., Barlow S., Marder S. Controllable Direct Arylation: Fast Route to Symmetrical and Unsymmetrical 4,7-Diaryl-5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazole Derivatives for Organic Optoelectronic Materials // *J. Am. Chem. Soc.* – 2013. – V. 135. – P. 16376-16379.
53. Zhang J., Parker T., Chen W., Williams L., Khrustalev V., Jucov E., Barlow S., Timofeeva T., Marder S. C-H Activated Direct Arylation of Strong Benzothiadiazole and Quinoxaline-Based Electron-Acceptors // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – P. 360-370.
54. Brusso J.L., Clements O.P., Haddon R.C., Itkis M.E., Leitch A.A., Oakley R.T., Reed R.W., Richardson J.F. Bistabilities in 1,3,2-dithiazolyl radicals. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – N. 26. – P. 8256-8265.
55. Nunn A.J., Ralph J.T. Quaternisation of 2,1,3-benzothiadiazole and 2,1,3-benzoselenadiazole. Part I. Preparation of methyl- and ethyl-2,1,3-benzothiadiazolium and -benzoselenadiazolium salts // *J. Chem. Soc.* – 1965. – P. 6769-6777.
56. Nunn A.J., Ralph J.T. Studies in the Quaternisation of 2,1,3-Benzothiadiazole and 2,1,3-Benzoselenadiazole. Part II. The Preparation of Higher Alkyl Quaternary Salts // *J. Chem. Soc. C.* – 1966. – P. 1568-1570.
57. Berionni G., Pégot B., Marrot J., Goumont R. Supramolecular association of 1,2,5-chalcogenadiazoles: an unexpected self-assembled dissymmetric [Se···N]₂ four-membered ring // *CrystEngComm.* – 2009. – V. 11. – P. 986-988.
58. Lee L., Corless V., Tran M., Jenkins H., Britten J., Vargas-Baca I. Synthetic, structural, and computational investigations of N-alkyl benzo- 2,1,3-selenadiazolium iodides and their supramolecular aggregate // *Dalton Trans.* – 2016. – V. 45. – P. 3285- 3293.
59. Luzzati V. Structure cristalline de piasélénol, piazthiol et benzofurazane. // *Acta Crystallogr.* – 1951. – V. 4 – N. 3. – P. 193-200.
60. 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.
61. Gomes A., Biswas G., Banerjee A., Duax W. Structure of a Planar Organic Compound: 2,1,3-Benzoselenadiazole (Piaselenole) // *Acta Cryst.* – 1989. – V. C45. – P. 73-75.
 62. 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.
 63. 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.
 64. 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.
 65. 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.
 66. Grivas S. 2,1,3-Benzoselenadiazoles as Valuable Synthetic Intermediates // *Current Organic Chemistry.* – 2000. – V. 4. – N. 7. – P. 707-726.
 67. 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.
 68. He Q., Sun Y., Liu W., Xu S., Cao Z., Cheng J., Baia F. Synthesis, crystal structure and spectroscopic properties of an unsymmetrical compound with carbazole and benzothiadiazole units // *Tetrahedron Lett.* – 2007. – V. 48. – P. 4249-4253.
 69. Misra R., Gautam P., Sharma R., Mobin S. Donor- π -acceptor- π -donor ferrocenyl benzothiadiazoles: synthesis, structure, and properties // *Tetrahedron Lett.* – 2013. – V. 54. – P. 381-383.
 70. Песин В.Г., Халецкий А.М., Дьяченко Е.К. Исследование в области химии 2,1,3-тиодиазола // *Журн. общ. химии.* – 1962. – Т. 32. – С. 3505-3510.
 71. 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.

72. 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. // *J. Chem. Soc A: Inorg., Phys., Theor.* – 1967. – P. 771-777.
73. Kamiya M., Akahori Y. An Electron Spin Resonance Study of the Anion Radicals of 2,1,3-Benzoselenadiazole and Related Compounds // *Bull. Chem. Soc. J.* – 1970. – V. 43. – P. 268-271.
74. 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.
75. 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.
76. 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.
77. 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.
78. 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 Adv.* – 2014. – V. 4. – N. 54. – P. 28309-28316.
79. Chulanova E.A., Pritchina E.A., Malaspina L.A., Grabowsky S., Mostaghimi F., Beckmann J., Bagryanskaya I.Yu., Shakhova M.V., Konstantinova L.S., Rakitin O.A., Gritsan N.P., Zibarev A.V. New Charge-Transfer Complexes with 1,2,5-Thiadiazoles as Both Electron Acceptors and Donors Featuring an Unprecedented Addition Reaction // *Chem. Eur. J.* – 2017. – V. 23. – N. 4. – P. 852-864.
80. Hou Q., Zhou Q., Zhang Y., Yang W., Yang R., Cao Y. Synthesis and electroluminescent properties of high-efficiency saturated red emitter based on

- copolymers from fluorene and 4,7-di(4-hexylthien-2-yl)-2,1,3-benzothiadiazole. // *Macromolecules*. – 2004. – V. 37. – N. 17. – P. 6299-6305.
81. Chen Y.-H., Lin L.-Y., Lu C.-W., Lin F., Huang Z.-Y., Lin H.-W., Wang P.-H., Liu Y.-H., Wong K.-T., Wen J., Miller D., Darling S. Vacuum-Deposited Small-Molecule Organic Solar Cells with High Power Conversion Efficiencies by Judicious Molecular Design and Device Optimization // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – V. 134. – P. 13616-13623.
82. Wong W.-Y., Wang X., Zhang H.-L., Cheung K.-Y., Fung M.-K., Djurišić A.B., Chan W.-K. Synthesis, characterization and photovoltaic properties of a low-bandgap platinum(II) polyynes functionalized with a 3,4-ethylenedioxythiophene-benzothiadiazole hybrid spacer // *J. Org. Chem.* – 2008. – V. 693. – P. 3603-3612.
83. Kato S.-I., Furuya T., Kobayashi A., Nitani M., Ie Y., Aso Y., Yoshihara T., Tobita S., Nakamura Y. π -Extended Thiadiazoles Fused with Thienopyrrole or Indole Moieties: Synthesis, Structures, and Properties // *J. Org. Chem.* – 2012. – V. 77. – P. 7595-7606.
84. Chang S., Waters H., Kettle J., Horie M. Cyclopentadithiophene–benzothiadiazole oligomers: Synthesis via direct arylation, X-ray crystallography, optical properties, solution casted field-effect transistor and photovoltaic characteristics // *Organic Electronics* – 2012. – V.13. – P. 2967-2974.
85. Hanson R.H., Meloan 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.
86. 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.
87. Беззубец Э.А., Дьяченко Е.К., Фадеева И.И., Остапкевич Н.А. Синтез и ИК спектры поглощения координационных соединений хлорида Cu(II) с бенз-2,1,3-селенадиазолом и его нитро- и аминопроизводными // *Журн. общ. химии*. – 1984. – Т. 54. – № 4. – С. 910-914.
88. 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.

89. 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.
90. 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.
91. 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.
92. 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.
93. 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.
94. Zhou A.-J., Zheng S.-L., Fang Y., Tong M.-L. Molecular tectonics: Self-complementary supramolecular Se \cdots N synthons directing assembly of 1D silver chains into 3D porous molecular architectures. // Inorg. Chem. – 2005. – V. 44. – N. 13. – P. 4457-4459.
95. Milios C.J., Ioannou P.V., Raptopoulou C.P., Papaefstathiou G.S. Crystal engineering with 2,1,3-benzoselenadiazole and mercury(II) chloride. // Polyhedron. – 2009. – V. 28. – N. 15. – P. 3199-3202.
96. Lee L.M., Elder P.J.W., Dube P.A., Greedan J.E., Jenkins H.A., Britten J.F., Vargas-Baca I. The size of the metal ion controls the structures of the coordination polymers of benzo-2,1,3-selenadiazole. // CrystEngComm. – 2013. – V. 15. – N. 37. – P. 7434-7437.
97. Бельский В.К., Эллерт О.Г., Сейфулина З.М., Новоторцев В.М., Цвенишвили 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. – Т. 8. – С. 1914.
98. Skorda K., Papaefstathiou G.S., Vafiadis A., Lithoxidou 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.
 99. Tan C.-K., Wang J., Leng J.-D., Zheng L.-L., Tong M.-L. The use of 2,1,3-benzoselenadiazole as an auxiliary ligand for the construction of new 2D silver(I)/benzene- or cyclohexane-1,3,5-tricarboxylate honeycomb networks. // Eur. J. Inorg. Chem. – 2008. – V. 2008. – N. 5. – P. 771-778.
 100. 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.
 101. Barkigia K.M., Renner M.W., Senge M.O., Fajer J. Interplay of axial ligation, hydrogen bonding, self-assembly, and conformational landscapes in high-spin Ni(II) porphyrins. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108. – N. 7. – P. 2173-2180.
 102. 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.
 103. Fun H.-K., Maity A.C., Maity S., Goswami S., Chantrapromma S. Bis(2,1,3-benzoselenadiazole-*kN*)dichloridozinc(II). // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2008. – V. 64. – N. 9. – P. m1188.
 104. Fun H.-K., Goh J.H., Maity A.C., Goswami S. Bis(2,1,3-benzoselenadiazole-*kN*)dibromidocopper(II). // Acta Crystallogr. Sect. E. – 2011. – V. 67. – N. 2. – P. m181-m182.
 105. 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.

106. 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. – V. 5. – P. 1737-1740.
107. F. 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. – V. 20. – P. 3501-3510.
108. 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.
109. Кукушкин Ю.Н., Симанова С.А., Крылов В.К., Лукичева Т.М. О взаимодействии тиадиазольных комплексов родия(III) с газообразным аммиаком. // *Журн. неорган. химии.* – 1975. – Т. 20. – С. 2418-2421.
110. 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.
111. Kaim W., Kohlmann S., Lees A.J., Zulu M. 2-Heteroatom-1,3-diazole und chinoxalins als π -акцептор-Brückenliganden für $\text{M}(\text{CO})_5$ -fragmente (M = Cr, Mo, W) synthese, elektrochemie, absorptions- und emissions-spektroskopie. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1989. – V. 575. – N. 1. – P. 97-114.
112. 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.
113. 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.
114. Анцышкина А.С., Токарская О.А., Цвениашвили 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.

115. 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.
116. Дьяченко С.А., Цвенишвили 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.
117. 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.
118. 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. неорганич. хим. – 1980. – Т. 25. – № 7. – С. 1877-1885.
119. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Smolentsev A.I., Bogomyakov A.S., Burilov V.A., Mustafina A.R., Zibarev A.V., Konchenko S.N. New NIR-emissive tetranuclear Er(III) complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands: synthesis and characterization // Dalton Trans. – 2015. – V. 44. – P. 5727-5734.
120. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Kolybalov D.S., Andreeva A.Y., Smolentsev A.I., Kuratieva N.V., Burilov V.A., Mustafina A.R., Kozlova S.G., Konchenko S.N. Synthesis, luminescent and magnetic properties of new tetranuclear lanthanide complexes with 4-hydroxy-2,1,3-benzothiadiazolate and dibenzoylmethanide ligands // Polyhedron. – 2017. – V. 124. – P. 139-144.
121. 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. неорганич. химии. – 1980. – Т. 25. – № 3. – С. 752-760.
122. 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. неорганич. химии. – 1980. – Т. 25. – № 11. – С. 2931-2938.

123. Munakata M., He H., Kuroda-Sowa T., Maekawa M., Suenaga Y. Diccopper complexes derived from 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole with versatile co-ordination number and geometry. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1998. – V. 9. – P. 1499-1502.
124. 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.
125. 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.
126. 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.
127. 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.
128. Dai Z., Metta-Magaña A. J., Nuñez J. E. Synthesis and Characterization of Electron Donor–Acceptor Platinum(II) Complexes Composed of N,N-Diphenylpyridineamine and Triphenylamine Ligands // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 7188-7196.
129. Khan M.S., Al-Suti M.K., Al-Mandhary M.R.A., Ahrens B., Bjernemose J.K., Mahon M.F., Male L., Raithby P.R., Friend R.H., Kohler A., Wilson J.S. Synthesis and characterisation of new acetylide-functionalised aromatic and hetero-aromatic ligands and their dinuclear platinum complexes. // *Dalton Trans.* – 2003. – V. 1. – P. 65-73.
130. Dai F.-R., Zhan H.-M., Liu Q., Fu Y.-Y., Li J.-H., Wang Q.-W., Xie Z., Wang L., Yan F., Wong W.-Y. Platinum(II)–Bis(aryleneethynylene) Complexes for Solution-

- Processible Molecular Bulk Heterojunction Solar Cells // *Chem. Eur. J.* – 2012. – V. 18. – P. 1502-1511.
131. 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.
132. Song C., He Y., Li B., Ling Y., Wang H., Feng Y., Krishna R., Chen B. Enhanced CO₂ Sorption and Selectivity by Functionalization of a NbO-type Metal-Organic Framework with Polarized Benzothiadiazole Moieties // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 12105-12108.
133. Ju Z., Yan W., Gao X., Shi Z., Wang T., Zheng H. Syntheses, Characterization, and Luminescence Properties of Four Metal–Organic Frameworks Based on a Linear-Shaped Rigid Pyridine Ligand // *Cryst. Growth Des.* – 2016. – V. 16. – P. 2496-2503.
134. Shen K., Ju Z., Qin L., Wang T., Zheng H. Two stable 3D porous metal-organic frameworks with high selectivity for detection of PA and metal ions // *Dyes and Pigments.* – 2017. – V. 136. – P. 515-521.
135. Zhang W.-Q., Li Q.-Y., Zhang Q., Lu Y., Lu H., Wang W., Zhao X., Wang X.-J. Robust metal–organic framework containing benzoselenadiazole for highly efficient aerobic cross-dehydrogenative coupling reactions under visible light // *Inorg. Chem.* – 2016. – V. 55. – P. 1005-1007.
136. Han X., Cheng Q., Meng X., Shao Z., Ma K., Wei D., Ding J., Hou H. Unique structural micro-adjustments in a new benzothiadiazole-derived Zn(II) metal organic framework via simple photochemical decarboxylation // *Chem. Commun.* – 2017. – V. 53. – P. 10314-10317.
137. Okeh S.A., Boéré R.T. Coordination polymers from main group ring compounds // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2016. – V. 191. – N. 4. – P. 648-650.
138. Marshall R., Kalinovsky Y., Griffin S.L., Wilson C., Blight B.A., Forgan R.S. Functional versatility of a series of Zr metal–organic frameworks probed by solid-state photoluminescence spectroscopy // *J. Am. Chem. Soc.* – 2017. – V. 139. – P. 6253-6260.
139. Zhao D., Yue D., Jiang K., Cui Y., Zhang Q., Yang Y., Qian G. Ratiometric dual-emitting MOF dye thermometers with a tunable operating range and sensitivity // *J. Mater. Chem. C.* – 2017. – V. 5. – P. 1607-1613.

140. Sukhikh T.S., Ogienko D.S., Bashirov D.A., Kuratieva N.V., Komarov V.Y., Rakhmanova M.I., Konchenko S.N. New red-luminescent cadmium coordination polymers with 4-amino-2,1,3-benzothiadiazole. // *J. Coord. Chem.* – 2016. – V. 69. – N. 21. – P. 3284-3293.
141. Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Новожилов И.Н., Рахманова М.И., Конченко С.Н. Синтез, строение и свойства комплексов d- и f-элементов с производными 2,1,3-бензохалькогенадиазолов // Тез. докл. VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (под эгидой РФФ; проект 14-43-00017), 27 июня – 1 июля 2016, Санкт-Петербург (пос. Репино). – С. 793.
142. Sukhikh T.S., Bashirov D.A., Ogienko D.S., Kuratieva N.V., Sherin P.S., Rakhmanova M.I., Chulanova E.A., Gritsan N.P., Konchenko S.N., Zibarev A.V. Novel luminescent β -ketoimine derivative of 2,1,3-benzothiadiazole: synthesis, complexation with Zn(II) and photophysical properties in comparison with related compounds. // *RSC Adv.* – 2016. – V. 6. – P. 43901-43910.
143. Alberola A., Llusar R., Triguero S., Vicent C., Sokolov M.N., Gómez-García C. Structural diversity in charge transfer salts based on Mo_3S_7 and $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$ clusters complexes and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET) // *J. Mater. Chem.* – 2007. – V. 17. – P. 3440-3450.
144. Andrews M.A., Chang T.C.T., Cheng Ch.-W.F., Emge T.J., Kelly K.P., Koetzle T.F. Synthesis, characterization, and equilibria of palladium(II) nitrile, alkene, and heterometallacyclopentane complexes involved in metal nitro catalyzed alkene oxidation reactions // *J. Am. Chem. Soc.* – 1984. – V. 106. – N. 20. – P. 5913-5920.
145. Styczen E., Warnke Z., Wyrzykowski D. Synthesis and thermal analysis of tetraethylammonium bromochlorocobaltates(II) $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{CoBr}_n\text{Cl}_{4-n}]$ // *Thermochimica Acta* – 2007. – V. 454. – P. 84-89.
146. Ramos-Lima F., Quiroga A., Pérez J., Font-Bardía M., Solans X., Navarro-Ranninger C. Synthesis and Characterization of New Transplatinum Complexes Containing Phosphane Groups - Cytotoxic Studies in Cisplatin-Resistant Cells // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2003. – P. 1591-1598.
147. Bhattacharyya R., Chakrabarty P., Ghosh P., Mukherjee A., Podder D., Mukherjee M. Reaction of MoO_4^{2-} and WO_4^{2-} with Aqueous Polysulfides: Synthesis, Structure,

- and Electrochemistry of η^2 -Polysulfido Complexes Containing a Bridging S,S $\{M_2O_2S_2\}^{2+}$ (M = Mo, W) Core // *Inorg. Chem.* – 1991. – V. 30. – P. 3948-3955.
148. Coucouvanis D., Toupadakis A., Hadjikyriacou A. Synthesis of Thiomolybdenyl Complexes with $[Mo_2(S)_2(O)_2]^{2+}$ Cores and Substitutionally Labile Ligands. Crystal and Molecular Structure of the $[Mo_2O_2S_4(DMF)_3]$ Complex // *Inorg. Chem.* – 1988. – V. 27. – N. 19. – P. 3212-3213.
 149. Гордон А., Форд Р. Спутник химика: пер. с англ. – М.: Мир, 1976, – 541с.
 150. 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.
 151. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – V. A64. – N. 1. – P. 112-122.
 152. Kubelka P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. // *J. Opt. Soc. Am.* – 1948. – V. 38. – P. 448-457.
 153. Grimme S., Neese F. Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. // *The Journal of Chemical Physics.* – 2007. – V. 127. – N. 15. – P. 154116.
 154. Neese F. An improvement of the resolution of the identity approximation for the formation of the Coulomb matrix. // *J. Comput. Chem.* – 2003. – V. 24. – N. 14. – P. 1740-1747.
 155. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – V. 7. – N. 18. – P. 3297-3305.
 156. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. // *J. Comput. Chem.* – 2006. – V. 27. – N. 15. – P. 1787-1799.
 157. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132. – N. 15. – P. 154104.
 158. Sinnecker S., Rajendran A., Klamt A., Diedenhofen M., Neese F. Calculation of Solvent Shifts on Electronic g-Tensors with the Conductor-Like Screening Model (COSMO) and Its Self-Consistent Generalization to Real Solvents (Direct COSMO-RS). // *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – V. 110. – N. 6. – P. 2235-2245.

159. Neese F. The ORCA program system. // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – V. 2. – N. 1. – P. 73-78.
160. Coucouvanis D., Toupadakis A., Lane J. D., Koo S. M., Kim C. G., Hadjikyriacou A. Reactivity of the Mo(O)(S) Functional Group in the [(L)Mo(O)(μ -S)₂Mo(O)(S)]_n Dimeric Thiomolybdate Complexes (L = C₅H₅⁻, n = 1; S₄²⁻, n = 2) and Implications Regarding the Function of Xanthine Oxidase. Synthesis and Structural Characterization of [(DMF)₃Mo(O)(μ -S)₂Mo(O)(S₂)], [Ph₄P][[(C₅H₅)Mo(O)(μ -S)₂Mo(O)(S₂)], [Ph₄P]₂[(S₄)Mo(O)(μ -S)₂Mo(O)(S)], and (Et₄N)₄{[(S₄)Mo(O)(μ -S)₂Mo(O)(S)]₂} // J. Am. Chem. Soc. – 1991. – V. 113. – P. 5271-5282.
161. Sukhikh T., Ogienko D., Bashirov D., Komarov V., Benassi E., Konchenko S. Complexes with 4-amino-2,1,3-chalcogenadiazoles and their photophysical properties // Book of abstracts. 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod. – P. O88.
162. Огиенко Д.С., Сухих Т.С. Комплексы переходных металлов с функционализированными 2,1,3-бензохалькогенадиазолами // Тез. докл. Конкурс-конференция молодых ученых, посвященная памяти чл.-к. АН СССР, профессора Г. Б. Бокия, 24-25 декабря 2015, Новосибирск. – С. 27.
163. Сухих Т. Комплексы d- и f-элементов с функционализированными производными 2,1,3-бензотиадиазола: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства : авторефер. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.01 / Т.С. Сухих ; Ин-т неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. – Новосибирск, 2014. - 22 с.
164. Огиенко Д.С., Сухих Т.С. Комплексы переходных металлов с гетероароматическими халькоген-азотными лигандами // Тез. докл. Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», 5-9 октября 2015, Новосибирск. – С. 74.
165. Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Новожилов И.Н., Баширов Д.А., Смоленцев А.И., Куратьева Н.В., Конченко С.Н. Комплексы d- и f-элементов с кетоиминатными лигандами на основе 4-амино-2,1,3-бензотиадиазола. // Тез. докл. Всероссийская конференция «III Российский день редких земель», 20-21 февраля 2017, Новосибирск. – С. 38.
166. Ogienko D., Sukhikh T., Bashirov D., Novozhilov I., Smolentsev A., Ryadun A., Ilichev V., Nadolinniy V., Konchenko S. Ketoimine derivatives of benzothiadiazole

- and their complexes with d- and f- elements: synthesis, structure and properties // 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry, October 2–6, 2017, Nizhny Novgorod. – P. Y24.
167. Баширов Д.А., Огиенко Д.С., Сухих Т.С., Верпекин В.В., Новожилов И.Н., Смоленцев А.И., Конченко С.Н. Комплексы переходных металлов с 2,1,3-бензотиадиазол-5,6-дителиолатом // Тез. докл. VI Международный симпозиум по металлоорганической химии (под эгидой РФФ; проект 14-43-00017), 27 июня – 1 июля 2016, Санкт-Петербург (пос. Репино). – С. 710.
 168. Döring A., Schulzke C., Zhang Q. Synthesis, characterization and structural analysis of isostructural dinuclear molybdenum and tungsten oxo-bis-1-sulfido-benzenedithiolene complexes // *Inorg. Chim. Acta.* – 2010. – V. 363. – P. 4140-4144
 169. Fedin V. P., Mironov Yu. V., Sokolov M. N., Mironov Yu. I., Fedorov V. Ye. Synthesis and characterization of binuclear thiohalide complexes of tungsten (V) // *Inorg. Chim. Acta* – 1989. – V. 163. – N. 1. – P. 65-71.
 170. Огиенко Д.С., Смоленцев А.И., Баширов Д.А., Афонин М.Ю., Петров П.А., Конченко С.Н. Синтез и строение комплексов $\{Mo_2S_2O_2\}^{2+}$ с лабильными лигандами – Cl⁻ и DMF // *Коорд. химия.* – 2015. – Т. 41. – № 11. – С. 687-692.
 171. Ogienko D.S., Makasheva K.A., Afonin M.Yu., Smolentsev A.I., Konchenko S.N. Some new results in the chemistry of $\{Mo_2S_2O_2\}$ complexes // *Book of abstracts. IVth International Workshop On Transition Metal Clusters*, September 8-11, 2014, Novosibirsk. – P. 124.
 172. Cocker T.M., Bachman R.E. Photochemical and Chemical Oxidation of r-Dimine-Dithiolene Metal Complexes: Insight into the Role of the Metal Atom // *Inorg. Chem.* – 2001. – V. 40. – P. 1550-1556.
 173. Solomatina A.I., Krupenya D.V., Gurzhiy V.V., Zlatkin I., Pushkarev A.P., Bochkarev M.N., Besley N.A., Bichoutskaia, Tunik S.P. Cyclometallated platinum(II) complexes containing NHC ligands: synthesis, characterization, photophysics and their application as emitters in OLEDs // *Dalton Trans.* – 2015. – V. 44. – P. 7152-7162.