

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ «МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА»**

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ



На правах рукописи

СОТНИКОВА ЮЛИЯ АНДРЕЕВНА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КРАУНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

кандидат химических наук, доцент Луковская Е.В.

доктор химических наук Федоров Ю.В.

Москва – 2015

Оглавление

1. Введение	6
2. Литературный обзор	8
2.1. Политиофены, функционализированные линейной полиэфирной цепью	8
2.2. Олиготиофены, аннелированные краун-эфирами	12
2.3. Олиготиофены, соединённые с краун-эфирным фрагментом через спейсер .	23
2.4. Макроциклическая полость между последовательно соединёнными тиофеновыми звеньями	48
2.5. Олиготиофены, входящие в состав макроцикла	62
3. Обсуждение результатов	68
3.1. Синтез краунсодержащих тиофеновых производных бензотиазола	70
3.1.1. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5)	70
3.1.2. Синтез перхлората 3-метил-2-{(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13- азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил}-1,3-бензотиазол-3-ия (9)	71
3.1.3. Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (13).....	72
3.2. Синтез производных 1<i>H</i>-имидазо[4,5-<i>f</i>][1,10]фенантролина 14-21, 24, 27	74
3.3. Синтез 4-{(E)-2-[16-(5-{(E)-2-[2-(1,3-дитиол-2-илиден)-1,3-дитиол-4- ил]этинил}тиофен-2-ил)-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил]этинил}пиридина 36	78
3.4. Комплексообразование и оптические свойства соединений 5, 9, 42 и 43	79
3.4.1. Электронные спектры поглощения	80
3.4.2. Комплексообразование	81
3.4.2.1. Спектрофотометрическое титрование	81
3.4.2.2. Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением	86
3.4.2.3. Циклическая вольтамперометрия.....	87
3.4.2.4. ¹ H ЯМР спектроскопия.....	89

3.4.2.5. Флуоресценция лигандов 5, 9, 42, 43 и их комплексов.....	96
3.4.3. Особенности строения и комплексообразования тиеносодержащих лигандов 5, 9 и лигандов 42, 43	98
3.5. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование соединения 13.....	101
3.6. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование арил-имидазофенантролинов 18, 20, 21	106
3.6.1. Протонирование соединений 18, 21	107
3.6.2. Комплексообразование соединений 18, 21	110
3.6.2.1. Спектрофотометрическое титрование	110
3.6.2.2. Спектроскопия ЯМР	113
3.6.3. Комплексообразование соединений 18, 20, 21 с перхлоратом меди (II).....	116
3.6.3.1. Оптические и электрохимические свойства лигандов 18, 20, 21 и их комплексов с перхлоратом меди (II).....	117
3.7. Разработка элементов электрических сенсоров для определения газов	126
3.7.1. Исследование оптических и электрохимических характеристик лигандов 14, 15, 17, 18, 36.....	127
3.7.2. Приготовление и характеристика образцов.....	130
3.7.3. Газосенсорные свойства по отношению к NO ₂	131
4. Экспериментальная часть.....	136
4.1. Исходные реагенты и методы анализа и очистки веществ.....	136
4.2. Исследование свойств полученных соединений и их комплексов.....	137
4.2.1. Спектроскопические измерения.....	137
4.2.2. Методика титрования.....	138
4.2.3. Электрохимические измерения	138
4.2.4. Определение фазового состава порошков	139
4.2.5. Исследование сенсорных свойств.....	139
4.3. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5) .	140

4.3.1.	Синтез перхлората 2,3-диметил-1,3-бензотиазол-3-ия (2)	140
4.3.2.	Синтез 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-карбальдегида (4).....	140
4.3.3.	Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5)	141
4.4.	Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13- азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (9)	141
4.4.1.	Синтез 5-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадекан-13-ил)тиофен-2- карбальдегида (8)	141
4.4.2.	Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13- азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (9)	142
4.5.	Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (13)	143
4.5.1.	Синтез трибутил(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)станнана (10)	143
4.5.2.	Синтез 5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)тиофен-2-карбальдегида (11)	143
4.5.3.	Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (13)...	144
4.6.	Синтез производных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 14-21, 24, 27.....	145
4.6.1.	Синтез 1,10-фенантролин-5,6-диола (23)	145
4.6.2.	Синтез 2-(2-тиенил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина (14)	145
4.6.3.	Синтез 2-(2,2'-битиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (15) ..	146
4.6.4.	Синтез 2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-1H-имидазо[4,5- f][1,10]фенантролина (16).....	146
4.6.5.	Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1H-имидазо[4,5- f][1,10]фенантролина (17).....	147
4.6.6.	Синтез 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (18)	147

4.6.7.	Синтез 4-(1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-N,N-диметиланилина (19)	148
4.6.8.	Синтез 2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)фенил]-1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (20).....	148
4.6.9.	Синтез 2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил]-1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (21).....	149
4.6.10.	Синтез 5'-(1Н-имидазо [4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-битиофен-5-карбальдегида (24) и 2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис(1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина) (27)	149
4.6.10.1.	Синтез 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбальдегида (26).....	149
4.6.10.2.Синтез 5'-(1Н-имидазо [4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-битиофен-5-карбальдегида (24) и 2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис(1Н-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина) (27)	150
4.7.	Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (32)	151
4.7.1.	Синтез (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметанола (30).....	151
4.7.2.	Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (32).....	152
4.8.	Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (33)	152
4.8.1.	Синтез (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметанола (31).....	152
4.8.2.	Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (33).....	153
4.9.	Синтез нанокристаллических полупроводниковых матриц ZnO и SnO₂	153
5.	Выводы	155
6.	Список литературы	156
ПРИЛОЖЕНИЕ	177

1. Введение

Разработка и совершенствование высокочувствительных и надежных методов определения содержания элементов и их соединений в объектах окружающей среды и биологических системах представляет собой важную практическую задачу для промышленности, медицины, экологии, а также для химических и биохимических исследований [1-4]. Среди большого арсенала современных физико-химических методов анализа огромную популярность получили методы оптической электронной спектроскопии, а также электрохимические методы [5-7], что, прежде всего, обусловлено простотой проведения эксперимента в сочетании с высокой чувствительностью по отношению к детектируемым субстратам. В последние два десятилетия большой прогресс в этом направлении был достигнут благодаря разработке оптических хемосенсоров, молекулы которых содержат рецептор, селективно взаимодействующий с субстратом, и сигнальный фрагмент, способный изменять свои спектральные характеристики в результате комплексообразования. Подобные сенсорные молекулы могут быть интегрированы в портативные устройства для детектирования и использованы для проведения экспрессного и (или) полевого анализа различных объектов. Способность сенсорной молекулы к одновременному изменению нескольких физико-химических характеристик при взаимодействии с определяемым веществом могла бы повысить точность и селективность определения. Однако примеры соединений, которые при связывании, например, с катионами металлов демонстрируют одновременные и явно выраженные изменения оптических и электрохимических характеристик, т.е. проявляют свойства мультипараметрических сенсоров, весьма немногочисленны. Важной задачей при создании молекулярных устройств сенсорного типа является поиск новых рецепторных молекул, в которых сочетание сигнального фрагмента и рецептора обеспечивает значительный оптический и/или электрохимический отклик при высокой селективности комплексообразования. Основная фундаментальная проблема, решение которой требуется при разработке дизайна молекул, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров, заключается в необходимости установления связи между структурой рецептора и его сенсорными свойствами.

Целью настоящей работы явилась разработка методов синтеза полигетероциклических производных донорно-акцепторного типа, содержащих краун-эфирный и различные гетероциклические фрагменты, изучение процесса комплексообразования полученных соединений с катионами металлов, а также влияния

структурных особенностей соединений на возникающие оптические и электрохимические эффекты при комплексообразовании.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 11-03-12111 ОФИ М, 12-03-00707, 14-03-93105, Госконтракта ФЦНТП №02.513.11.3208, Госконтракта Министерства образования и науки РФ, GDRI № 93 PHENICS “Photoswitchable Organic Molecular Systems and Devices”.

Автор выражает особую благодарность проф., д.х.н. Анисимову А.В., проф., д.х.н. Федоровой О.А., к.х.н. Бобылевой А.А., к.х.н. Хорошутину А.В., к.х.н. Рахманову Э.В., к.х.н. Вацуру И.М., к.х.н. Моисеевой А.А., к.х.н. Кардашевой Ю.С., д.х.н. Румянцевой М.Н., проф., д.х.н. Гаськову А.М. (Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова), к.х.н. Новикову В.В., д.х.н. Перегудову А.С., к.х.н. Долганову А.В. (ИНЭОС РАН), Prof. F. Fages, Dr. A. D’Aleo (Université de la Méditerranée, Marseille, France) за помощь при выполнении работы на различных её этапах.

2. Литературный обзор

Данный обзор посвящён синтезу и исследованию свойств краун- и псевдокраунсодержащих олиготиофеновых систем, которые условно могут быть разделены на пять типов:

1. Политиофены, функционализированные линейной полиэфирной цепью, в которых последняя образует псевдокраун-эфирное переходное состояние при комплексообразовании с катионами металлов;
2. Краун-эфиры, аннелированные тиофеновыми ядрами;
3. Олиготиофены, соединённые с краун-эфиром через спейсер;
4. Олиготиофены, содержащие макроциклическую полость между последовательно соединёнными тиофеновыми звеньями;
5. Олиготиофены, входящие в состав макроцикла.

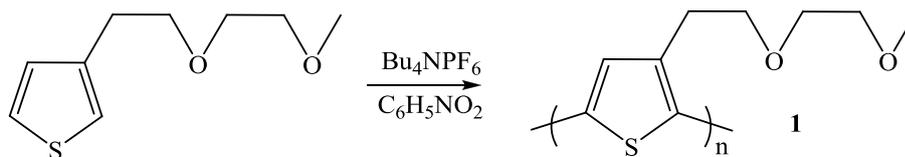
Сенсоры, построенные на основе протяжённых тиофен-содержащих π -сопряжённых систем, являются предметом интенсивного исследования уже более двух десятилетий.

Начиная с политиофенов, функционализированных линейной полиэфирной цепью, эта область химии развивалась в направлении более сложных систем, в которых макроциклические полиэфиры непосредственно соединены с политиофеновой сопряжённой цепью. Исследования различных классов олиго- и политиофенов демонстрируют, что последние показывают значительное улучшение чувствительности и селективности систем для детекции катионов металлов.

2.1. Политиофены, функционализированные линейной полиэфирной цепью

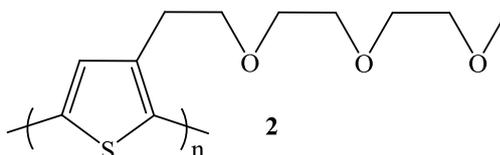
Политиофены, функционализированные линейной полиэфирной цепью, были одним из первых классов синтезированных функциональных тиофенов. В 1989 году впервые был опубликован синтез поли[3-(3,6-диоксагептил)тиофена] **1** и изучены его электрохимические характеристики в присутствии Bu_4N^+ и Li^+ электролитов. Общий метод синтеза подобных соединений заключается в получении нужного алкилбромида тиофена и реакции последнего с алкоголятом соответствующего этиленгликоля и, далее, полимеризации.

Схема 1



Это был первый пример сопряжённой политиофеновой системы с ковалентно связанной функциональной группой, способной к комплексообразованию. В присутствии Bu_4NClO_4 в качестве электролита в растворе ацетонитрила, цикловольтамперограмма полимера **1** демонстрирует две окислительно-восстановительные системы с центрами около 0.5 и 0.8 В. Замена Bu_4N^+ на Li^+ приводит к незначительному увеличению тока и отрицательному сдвигу первого окислительного потенциала полимера. Увеличение концентрации катионов лития приводит к дальнейшему сдвигу потенциала пика вплоть до 250 мВ и уменьшению интенсивности вольтамперограммы. Такие результаты объясняются тем, что катион лития образует комплекс с 3,6-диоксагептильной группой, что изменяет конформацию политиофеновой цепи [8], [9]. Отдельное исследование того же года демонстрирует, что удлинение оксиэтиленовой цепочки **2** приводит к дальнейшему увеличению пикового тока первой волны цикловольтамперограммы в присутствии катионов лития [10].

Схема 2

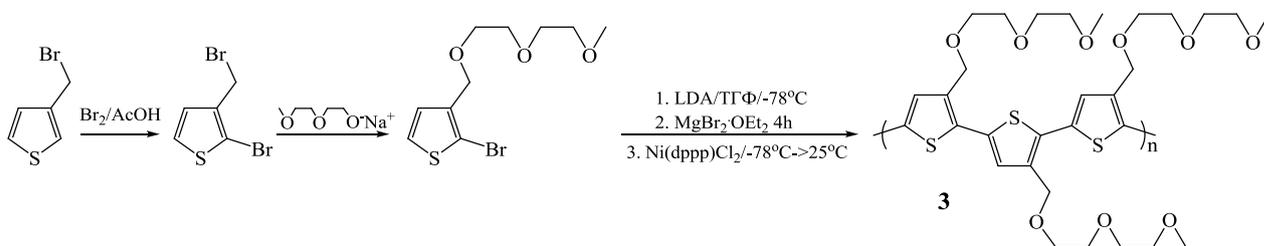


Возникновение этого эффекта было объяснено увеличением ионной проводимости. Следовательно, участки политиофена, которые не проявляли электрохимической активности вследствие ограниченной диффузии электролита, отображают электрохимическую активность в присутствии катионов лития. В 1991 году более глубокое изучение полимера **1** оптическими и спектроскопическими методами показало, что эквимольная замена Bu_4N^+ на Li^+ в CH_3CN вызывает батохромный сдвиг на 2-13 нм и увеличивает остроту максимума спектра поглощения [11], [12]. Авторы объяснили полученный результат эффектами комплексообразования эфирной цепи с катионом лития, а именно планаризацией сопряжённой тиофеновой цепочки, а также фиксированием полимерной цепи за счёт «ионных сшивок». Замена растворителя на H_2O приводит к заметному сдвигу спектра поглощения в коротковолновую область, что

объясняется отклонением полимерной цепи от планарной конформации путём пространственного скручивания, вызванного большим эффективным объёмом сольватированного иона Li^+ [13]. Стерические эффекты, вызванные сольватацией, также были обнаружены при погружении плёнки полимера **1** в раствор гексафтороизопропанола. В этом случае, сольватация боковой цепи вызывает скручивание сопряжённой тиофеновой цепи, что приводит к значительной потере сопряжения и гипсохромному сдвигу ДПП на 140 нм. Кроме того, эксперименты, проводимые на плёнках в присутствии Bu_4N^+ или Li^+ , впервые предоставили доказательства ионохромизма твёрдого состояния в политиофеновых производных [12].

Ионохромные эффекты также наблюдались в случае химически синтезированного региорегулярного «голова-к-хвосту» полимера **3** [14], [15].

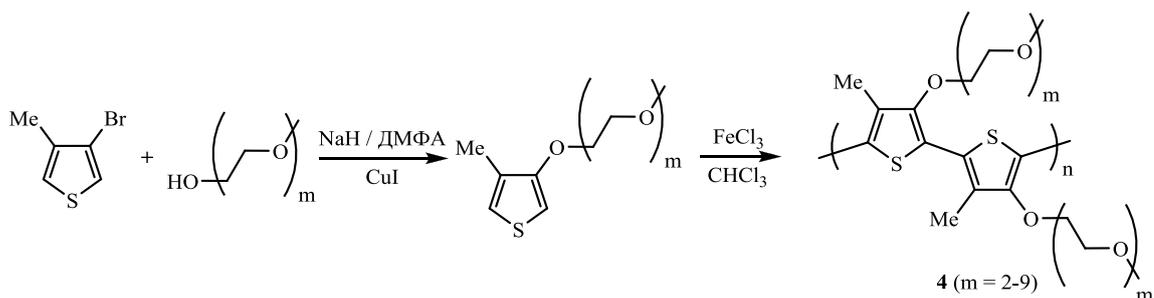
Схема 3



Спектр поглощения полимера **3** сдвигается в коротковолновую область на 11 нм при добавлении 0.1 М LiBF_4 в растворе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:1. Это объясняется комплексообразованием катиона Li^+ по боковой полиэфирной цепи. Более позднее исследование показывает, что полимер **3** демонстрирует полное исчезновение ДПП в видимой области при добавлении катионов Pb^{2+} и Hg^{2+} в CHCl_3 , что связано с полной потерей сопряжения [16]. Авторы предполагают, что этот эффект не связан с комплексообразованием по боковой полиэфирной цепи, а является результатом прямой координации металлов по атому серы тиофена.

Группа Леклерка опубликовала серию статей, посвящённых ионо- и термохромизму региорегулярного поли[3-олиго(оксиэтилен)-4-метилтиофена] **4**. [17-21]. Мономер был получен сочетанием 3-бром-4-метилтиофена и метилового эфира поли(этиленгликоля) [22]. Далее мономер химически полимеризовали, используя в качестве окисляющего агента FeCl_3 в хлороформе, согласно методике [23].

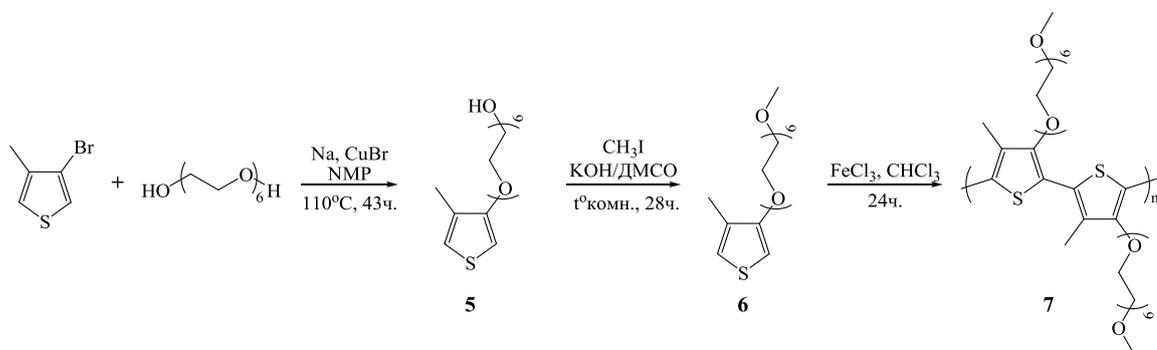
Схема 4



Полимер **4** содержит боковые полиэфирные цепочки разной длины с повторяющимися фрагментами этиленоксида. Авторы определяли сенсорные свойства полимера **4** в присутствии катионов Li^+ , Na^+ и K^+ с использованием методов УФ- и флуоресцентной спектроскопии. Наибольший эффект наблюдался в случае K^+ . При увеличении концентрации катионов K^+ интенсивность длинноволновой полосы поглощения при 426 нм увеличивалась, в то время как полосы при 550 нм – уменьшалась. Для катионов Na^+ эффект был значительно слабее, а для Li^+ отсутствовал вовсе. В спектрах флуоресценции наблюдалось сохранение положения максимума, в то время как интенсивность полосы увеличивалась при добавлении катионов K^+ . Авторы объясняют преимущественную селективность к K^+ наибольшим размером данного иона. Чтобы скоординировать катион большого размера, боковая алкил-эфирная цепь вынуждена исказиться, что приводит к скручиванию политиофеновой цепи и вызывает увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения при 426 нм.

В 2000 году та же группа авторов опубликовала статью [24], посвящённую синтезу и изучению свойств нового региорегулярного политиофена с шестью оксиэтиленовыми звеньями в каждом мономерном фрагменте.

Схема 5



Синтез **7** состоял из трёх последовательных стадий, среди которых получение 3-гекса(оксиэтилен)окси-4-метилтиофена **5** из 3-бром-4-метилтиофена по реакции с

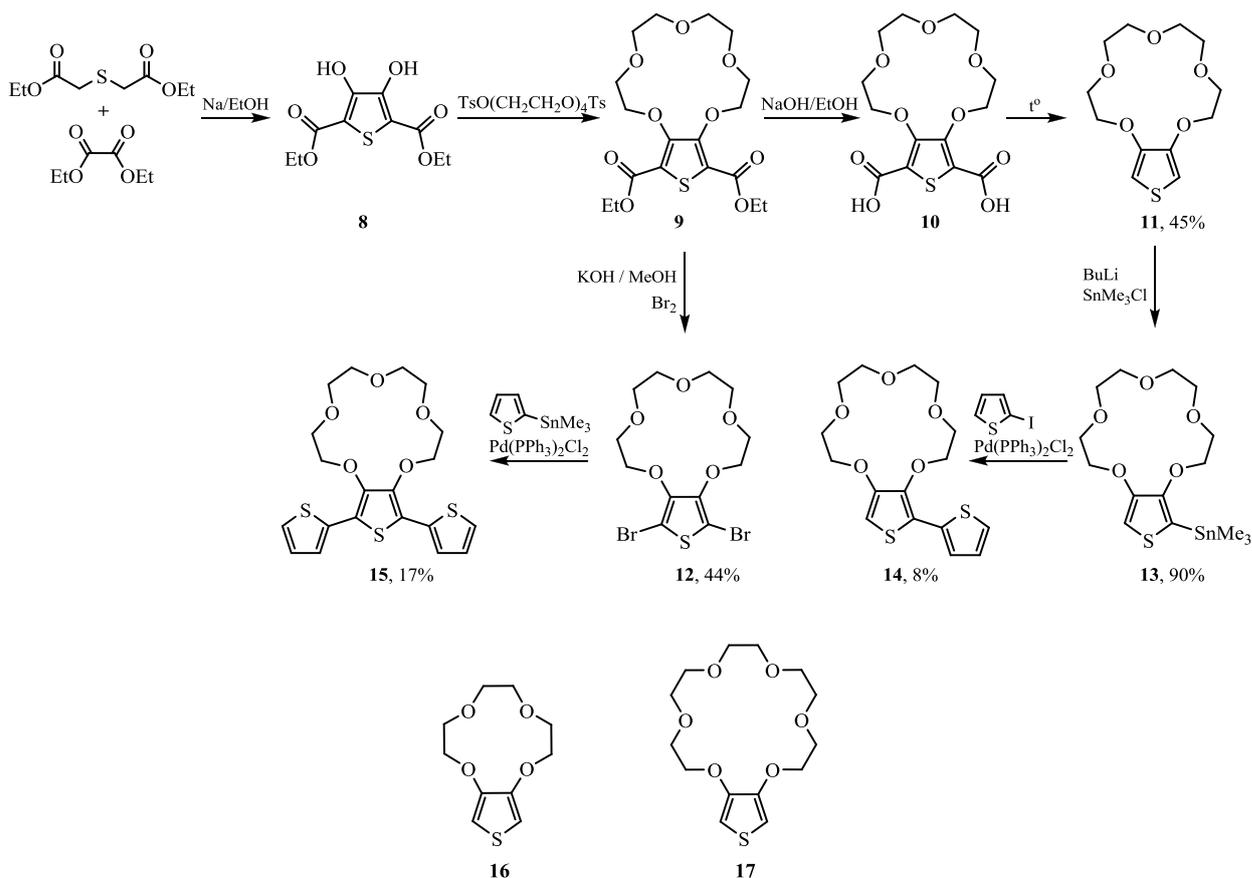
гексаэтиленгликолем, описанной ранее [25], метилирование **5** в присутствии КОН/ДМСО и полимеризация **6** с использованием FeCl₃ в качестве окисляющего агента.

Добавление KSCN к метанольному раствору **7** вызывает изменение окраски раствора с красно-фиолетовой на жёлтую. В спектре поглощения это выражается в исчезновении пика при 548 нм и появлении пика при 420 нм, что свидетельствует о переходе планарной конформации в скрученную.

2.2. Олиготиофены, аннелированные краун-эфирами

Чтобы усилить электронную связь между π-сопряжённой системой и комплексообразующим фрагментом, группа Бойрле разработала серию полимеров на основе моно-, би- и тритиофенов, в которых тиофеновое кольцо аннелировано краун-эфиром по положениям 3 и 4. В работе [26] описан синтез олиго- и политиофенов, содержащих 15-краун-5-эфирный фрагмент. Синтез мономеров был осуществлён по следующей схеме:

Схема 6



Соединение **8** было получено по методике, описанной в статье [27] и включающей в себя кипячение диэтилового эфира тиодиацетата и диэтилоксалата в присутствии натрия

в этиловом спирте. Соединения **9** и **11** были получены в соответствии с методикой, представленной в статье [28] (схема 6). Соединение **8** циклизуется под действием дитозилатов три-, тетра- и пентаэтиленгликоля в сухом ацетонитриле в присутствии KF или CsF в производные тиофена с фрагментами 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 эфиров соответственно. Полученные краун-эфиры омыляются до соответствующих дикислот, которые далее нагреваются при пониженном давлении для удаления CO₂ с образованием монотиофенов **11**, **16** и **17** (выход 45, 47 и 35%).

Краун-эфиры **14** и **15**, содержащие три и два тиофеновых кольца, были получены по схеме 6 следующим образом: при действии n-BuLi и триметилстаннилхлорида на **11** образуется соединение **13** (90%), которое в присутствии палладиевого катализатора вступает в реакцию кросс-сочетания с 2-иодтиофеном и приводит к аннелированному 15-краун-5 битиофену **14**. Тритиофен **15** был получен реакцией кросс-сочетания по методу Стилле [29] дибромида **12** с триметил-(2-тиенил)-станнаном.

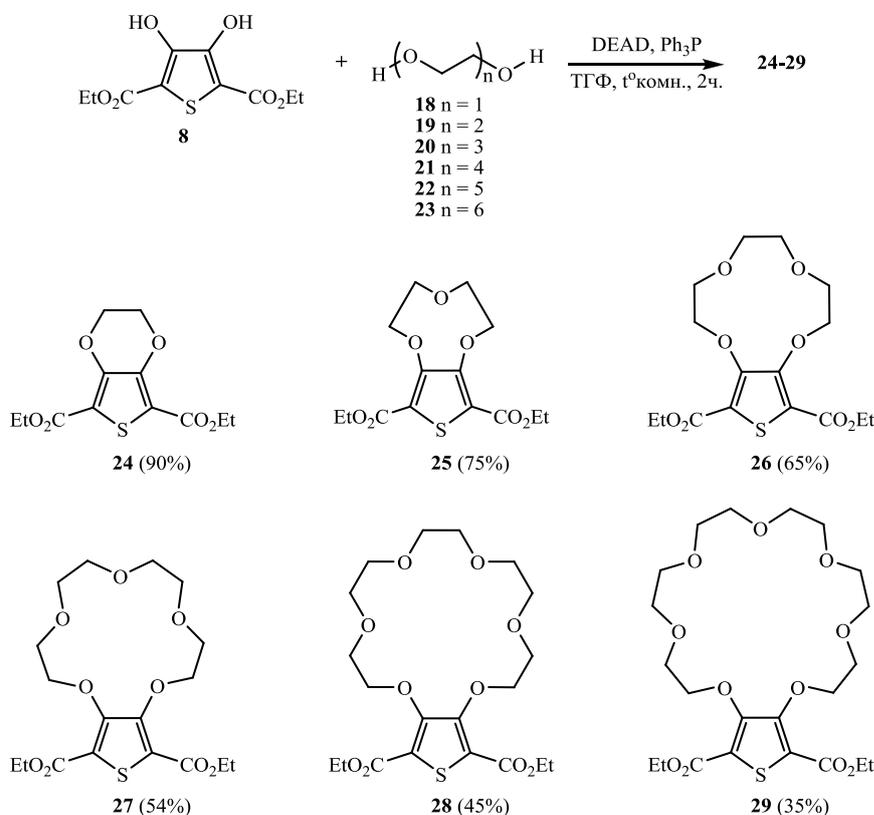
Электрохимические исследования соединений **11**, **14**, **15** показали необратимое окисление на вольтамперограмме, причем наибольшее изменение в потенциале окисления наблюдается для монотиофена **11** ($\Delta E = 0.61$ В), значительно меньшее – для битиофена **14** ($\Delta E = 0.25$ В) и ещё меньше для тритиофена **15** ($\Delta E = 0.15$ В) по сравнению с незамещёнными моно-, би- и тритиофенами. Стерические взаимодействия краун-эфирной части с соседними тиофеновыми кольцами приводят к снижению сопряжения неподелённых пар электронов кислорода со смежными тиофеновыми кольцами и их скручиванию друг относительно друга.

Полученные мономеры электрополимеризовали и изучали их электрохимические свойства в присутствии катионов Li⁺, Na⁺ и K⁺. Хотя константы устойчивости комплексов и не были приведены, можно предположить на основании структурных сходств с бензо-15-краун-5-эфирами, что наибольшая константа устойчивости будет получена для катионов натрия [30]. Полимер **11** демонстрирует наибольшую селективность к катионам щелочных металлов. Добавление 1 эквивалента Li⁺, Na⁺ или K⁺ на 1 краун-эфирный фрагмент приводит к сдвигу окислительного потенциала в область более высоких потенциалов. При добавлении двух эквивалентов соли на каждый повторяющийся фрагмент, сдвиги составили 211, 217 и 127 мВ для Li⁺, Na⁺ и K⁺ соответственно. В случае полимера **14**, наибольший эффект наблюдался при двукратном избытке Na⁺ ($\Delta E = 57$ мВ), а для солей лития и калия эффект был практически в два раза меньше. При добавлении солей щелочных металлов к полимеру **15**, значение окислительного потенциала оставалось практически неизменным. Для полимеров **14** и **15**, как и ожидалось,

наибольшие эффекты достигаются при добавлении ионов натрия, поскольку размер полости 15-краун-5-эфира соответствует размеру катиона Na^+ . Отсутствие чувствительности полимера **15** предположительно связано с необходимостью иметь высокую концентрацию рецепторных фрагментов на каждое тиофеновое кольцо сопряжённой цепи, чтобы получить достаточный отклик [31]. Как показано на примере систем **11**, **14**, **15**, полимеры с самой высокой концентрацией рецепторных фрагментов дают наилучшие результаты.

Группа учёных из Кореи опубликовала в 2006 году синтез тиофенов, аннелированных краун-эфирами различного размера (**24-29**), с использованием реакции Мицунобу [32].

Схема 7

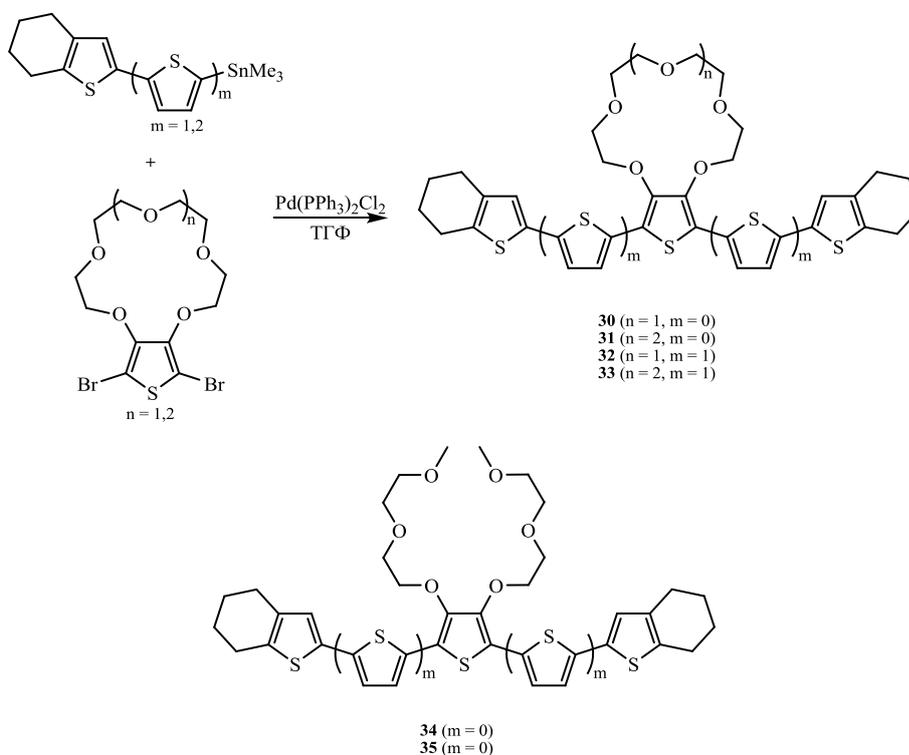


В результате гидролиза и последующего декарбоксилирования соединений **24-29** в присутствии хинолина и каталитических количеств хромита меди были получены 3,4-этилендиокситиофен (ЭДОТ), 9-краун-3, 12-краун-4, 15-краун-5, 18-краун-6 и 21-краун-7 эфиры.

В 1999 году группа Бойрле синтезировала серию олиготиофенов, аннелированных 15-краун-5 и 18-краун-6 эфирами (**30-33**), а также олиготиофенов, имеющих алкоксильные цепи в положениях 3 и 4 (**34**, **35**) и содержащих в качестве заместителей циклогексано[2,3-

b)тиофен [33]. Соединения получали по реакции кросс-сочетания с выходами 18-26% в зависимости от субстрата (схема 8):

Схема 8



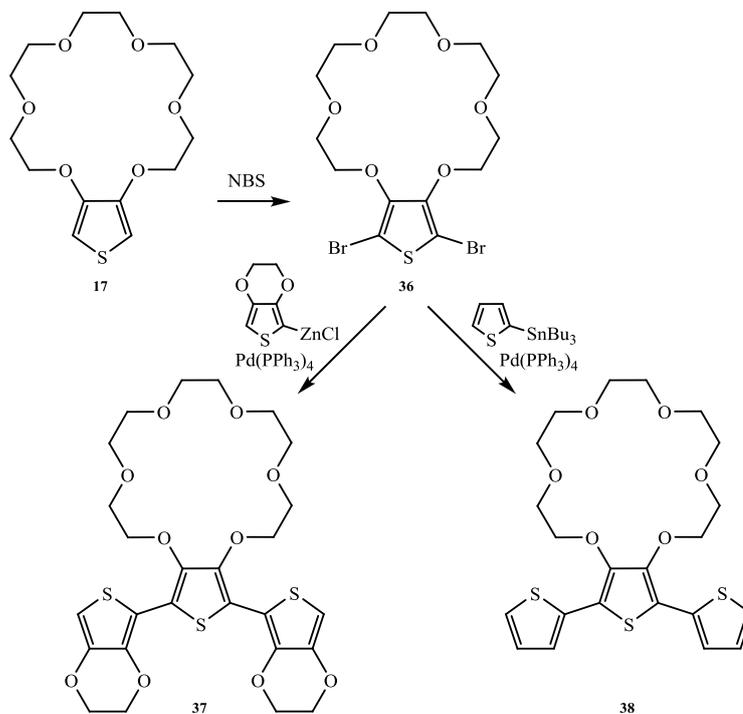
Влияние катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ и Ba^{2+} на потенциал окисления изучали методом циклической вольтамперометрии. Анализ однозарядных комплексов обнаружил хорошую корреляцию с размерами макроциклов. Олигомеры, содержащие в своём составе тиофеновое кольцо, аннелированное 18-краун-6-эфиром, демонстрируют наибольший положительный сдвиг пика окисления в присутствии катионов K^+ , в то время как 15-краун-5-эфир-содержащие соединения более чувствительны к ионам Na^+ . Олигомеры **34** и **35** демонстрируют наибольший отклик на катионы Li^+ благодаря их способности оборачиваться вокруг иона маленького размера. Эксперименты, проводимые в присутствии эквимольных смесей различных катионов, показали, что олигомеры, содержащие 15-краун-5-эфирный фрагмент, способны селективно распознавать Ba^{2+} в присутствии катионов щелочных металлов.

Особый интерес представляют соединения, которые можно использовать для детектирования катионов металлов с применением нескольких аналитических методов. Среди политиофеновых производных описано только несколько мультипараметрических сенсоров. Так, в 2002 году, Берлин с сотрудниками [34] показали, что при взаимодействии с катионами щелочных металлов би- и тритиофены, аннелированные по положениям 3,4-

тиофенового кольца, например, 18-краун-6-эфиром демонстрируют как оптический, так и электрохимический отклик на присутствие катиона калия в реакционной смеси.

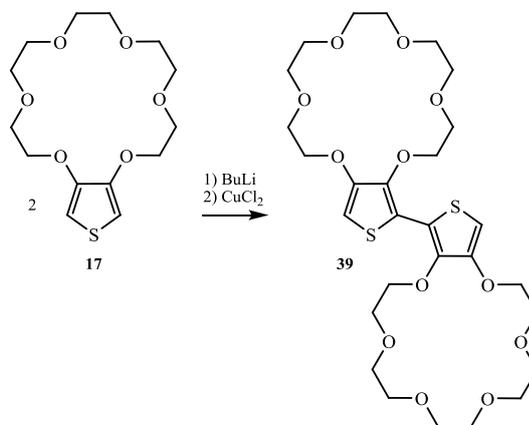
Одним из основных способов получения олиготиофенов из монозамещенных является реакция кросс-сочетания. Для синтеза производных 18-краун-6-эфиров могут быть использованы как олово- так и цинксодержащие производные тиофенов (схема 9).

Схема 9



Кроме того, авторы проводили двухступенчатую реакцию, включающую образование литий-органического производного с его последующей димеризацией под действием CuCl₂:

Схема 10



Также было изучено электрохимическое окисление соединений **16**, **17**, **39** и комплексообразование мономеров **16**, **17**, **37**, **38** в присутствии катионов щелочных металлов методами электрохимии и УФ-спектроскопии.

Мономер **16** не координирует в своей полости катионы щелочных металлов, о чём свидетельствует постоянство спектра поглощения и лишь незначительный сдвиг пика окисления.

В отличие от **16**, для соединения **17** наблюдался значительный сдвиг пика окисления (на 100 мВ) при добавлении 0.1 М NaClO₄ или KPF₆, хотя спектр поглощения меняется незначительно. Добавление LiClO₄ не вызывает изменений. Полученные данные свидетельствуют о том, что 18-краун-6-эфир координирует в своей полости только большие Na⁺ и K⁺ ионы, которые соответствуют размеру его полости.

Наиболее значительные изменения наблюдались для соединений **37** и **38**.

Спектр соединения **38** в ацетонитриле сдвигается на 20 нм в коротковолновую область при добавлении 0.1 М NaClO₄ или KPF₆. В то же время происходит сдвиг редокс-потенциала на 60 мВ в положительную область. При добавлении LiClO₄ никаких изменений не наблюдается.

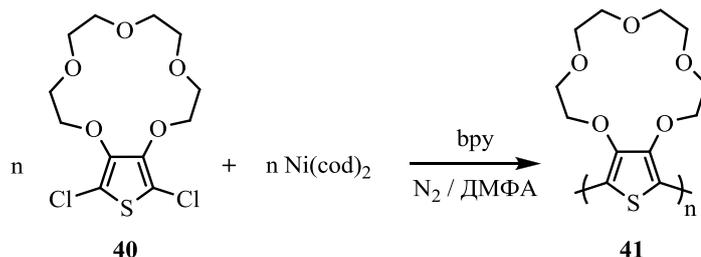
Спектр соединения **37** в ацетонитриле сдвигается на 30 нм в коротковолновую область при добавлении 0.1 М NaClO₄ или KPF₆. В то же время, происходит сдвиг потенциала окисления на 100 мВ в положительную область. При добавлении LiClO₄, как и для **38**, никаких изменений отмечено не было.

В соответствии с данными для мономера **16**, соответствующий полимер не показывает изменений в электрохимическом и спектральном поведении при добавлении 0.1 М солей Na⁺, K⁺, Li⁺. Полимер **37**, как и соответствующий мономер, не изменяется под действием LiClO₄. Но, как ни странно, добавление солей Na⁺ и K⁺ также не вызывает изменений в спектре поглощения и цикловольтамперограмме. Отсутствие электрохимического отклика на добавление катионов щелочных металлов может объясняться делокализацией электронной пары по всей политиофеновой цепочке.

Как и в случае мономера, полимер **38** не взаимодействует с катионом Li⁺, в то время как с катионами Na⁺ и K⁺ комплексообразование протекает – максимумы спектра поглощения наблюдаются при 430 и 434 нм соответственно (для растворённого полимера максимум наблюдается при 460 нм), что соответствует сдвигу в длинноволновую область.

Авторами статей [35], [36] представлен метод синтеза политиофена **41** поликонденсацией с дегалогенированием мономера **40** под действием комплекса 0-валентного никеля.

Схема 11



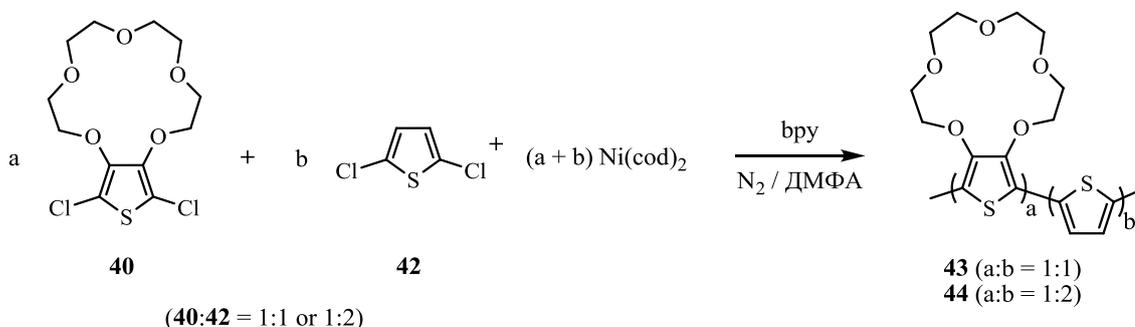
Значение положения максимума спектра поглощения полученного полимера **41** составляет 332 нм, что сопоставимо со значением, полученным для поли(3,4-диметилтиофена) ($\lambda_{\text{max}} = 340$ нм). При этом положение максимума сильно сдвинуто в синюю область относительно максимумов спектров поглощения политиофена ($\lambda_{\text{max}} \sim 450$ нм), поли(3-алкилтиофена) ($\lambda_{\text{max}} = 380\text{-}400$ нм) и поли(3,4-диметокситиофена) ($\lambda_{\text{max}} = 470$ нм), что свидетельствует о меньшей длине эффективной π -сопряжённой системы из-за стерических затруднений, вызванных объёмным краун-эфирным фрагментом.

При добавлении раствора перхлората натрия в ацетонитриле к олигомеру **41** в электрохимической ячейке наблюдали заметное изменение потенциала в результате сильного взаимодействия Na^+ с краун-эфирным фрагментом. Использование Et_4NClO_4 в качестве электролита также приводит к изменению потенциала, но они несколько сдвинуты относительно значений, полученных в случае Na^+ , что позволяет предполагать иной способ взаимодействия катиона с краун-эфирным фрагментом.

Теми же авторами в работе [37] реакциями органометаллической поликонденсации с 0-валентным никелем и кросс-сочетания были получены краунсодержащие политиофены, а также изучены их оптические и электрохимические свойства.

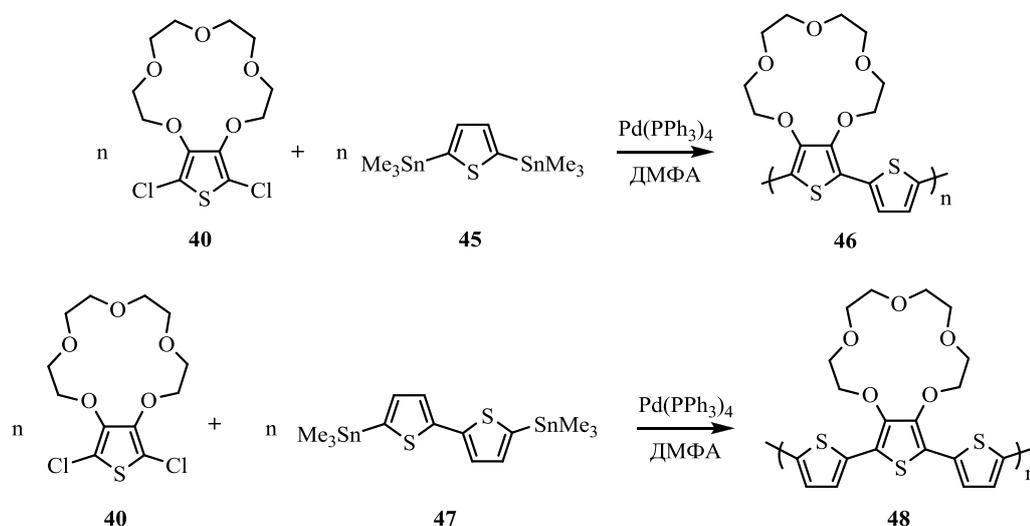
Помимо опубликованного ранее синтеза полимера **41**, в статье представлен синтез полимеров **43-44** по аналогичной методике согласно схеме 12:

Схема 12



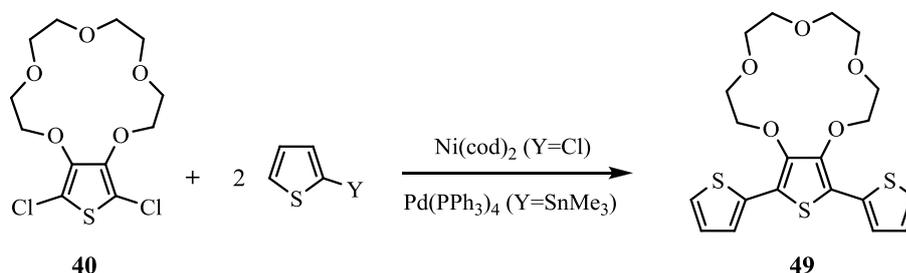
Реакциями кросс-сочетания по методу Стилле были получены регулярные полимеры **46**, **48** (схема 13).

Схема 13



Олигомер **49** был получен обоими методами, выход продукта был немного выше в случае синтеза по методу Стилле.

Схема 14

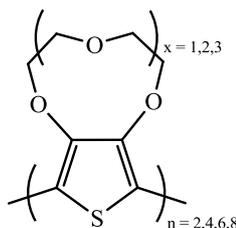


Было показано, что спектры поглощения регулярных полимеров сдвинуты в красную область относительно нерегулярных полимеров. Полученные политиофены имеют сродство к катионам Na^+ , образуя комплексы инклюзивного типа, в то время как сродство к катионам K^+ значительно меньше и образующийся комплекс имеет состав 2:1 (два краун-эфирных фрагмента «ловят» один катион калия).

В работе [38] был осуществлён квантово-механический расчёт структурных и электронных свойств краунсодержащих олиготииофенов.

Расчёты проводились для олиготииофенов (от димера до октамера), аннелированных 9-краун-3-, 12-краун-4- и 15-краун-5-эфирами по положениям 3,4 тииофенового кольца и сравнивались с результатами, полученными ранее для поли(3,4-этилендиокситииофена) (поли(ЭДОТ)а) [39].

Схема 15

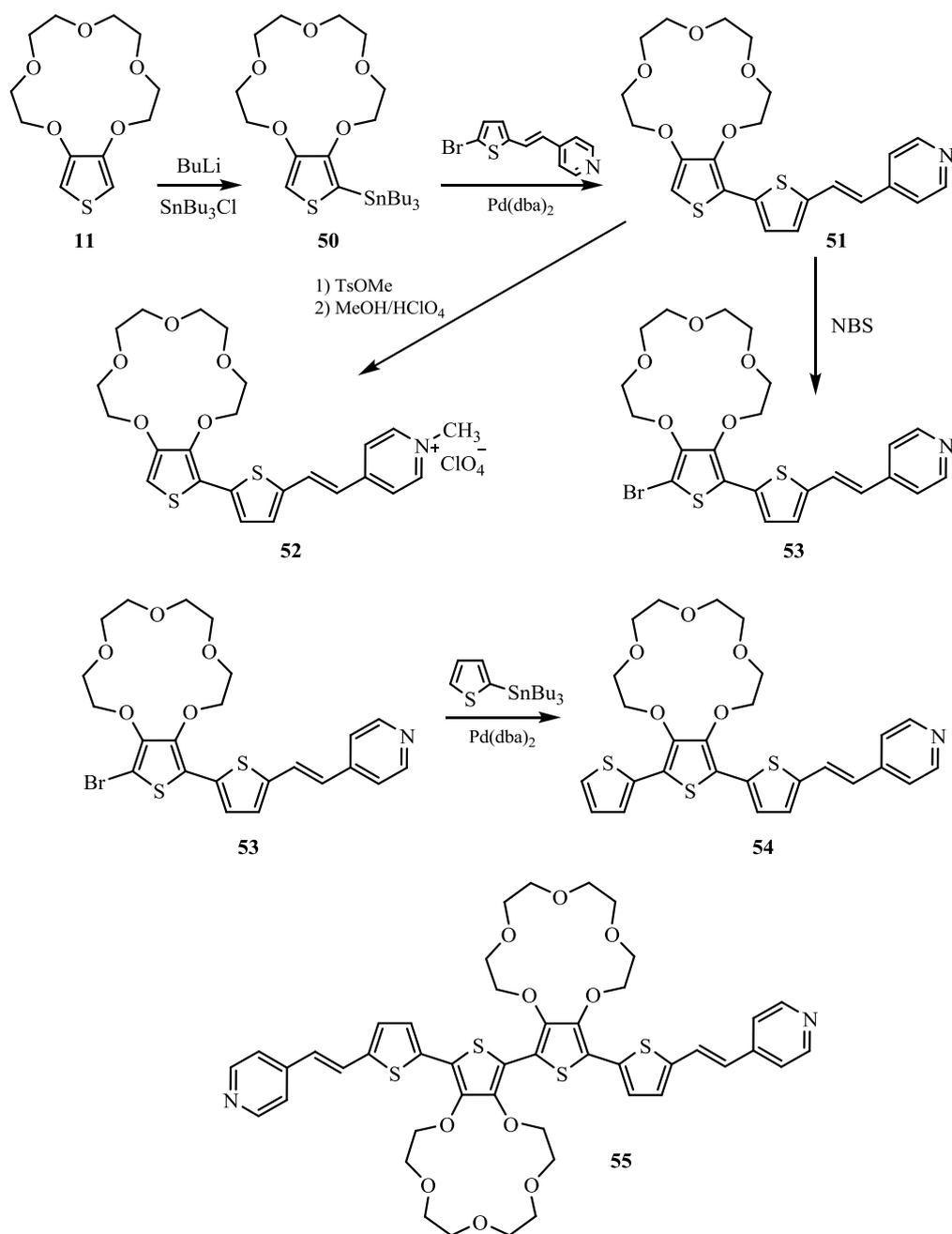


Результаты исследования показали, что вне зависимости от размера макроцикла, функционализированные олиготиофены принимают антипланарную конформацию с межкольцевыми двугранными углами в транс-положении. Также было найдено, что конформационные предпочтения основной цепи не преобладают над расположением макроциклов. Электронные свойства, предсказанные для краунсодержащих политиофенов, схожи с рассчитанными для поли(ЭДОТ)а. Энергия π - π^* перехода, рассчитанная для краунсодержащих олиготиофенов, составила 1.8 эВ, а для поли(ЭДОТ)а 1.7 эВ. Эти результаты означают, что эффективное молекулярное сопряжение практически не меняется при увеличении длины полиэфирной цепи.

В следующей работе тех же авторов [40] произведён расчёт сенсорных свойств 15-краун-5-содержащих политиофенов **41**, **46** и **48** по отношению к катионам щелочных металлов. Энергия связывания уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, хотя связывание катионов Li^+ этими краун-эфирными производными и является энтропийно невыгодным. Это связано с тем, что ион маленького размера испытывает сильные колебания, когда размер полости краун-эфиров изменяется в результате увеличения тепловой энергии. Напротив, Na^+ хорошо подходит по размеру к полости 15-краун-5-эфира, что снижает конформационную гибкость макроцикла. Такая интерпретация согласуется с экспериментальными данными, показавшими, что сродство 15-краун-5-эфира больше к Na^+ , нежели к Li^+ . Анализ электронных свойств свидетельствует о переносе заряда от катиона щелочного металла на π -сопряжённую систему, что приводит к увеличению потенциала ионизации и низшей энергии π - π^* перехода. Эти изменения сопровождаются ростом заряда, локализованного на тиофеновом кольце. Такие электронные возмущения полностью соответствуют оптическому отклику, полученному экспериментально [31], [41], [26].

В работе [42] осуществлен синтез серии 15-краун-5-аннелированных олиготиофенов **51**, **52**, **54**, **55**, содержащих донорные и акцепторные заместители, и изучен процесс комплексообразования лиганда **51** с перхлоратами Ca^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{2+} .

Схема 16

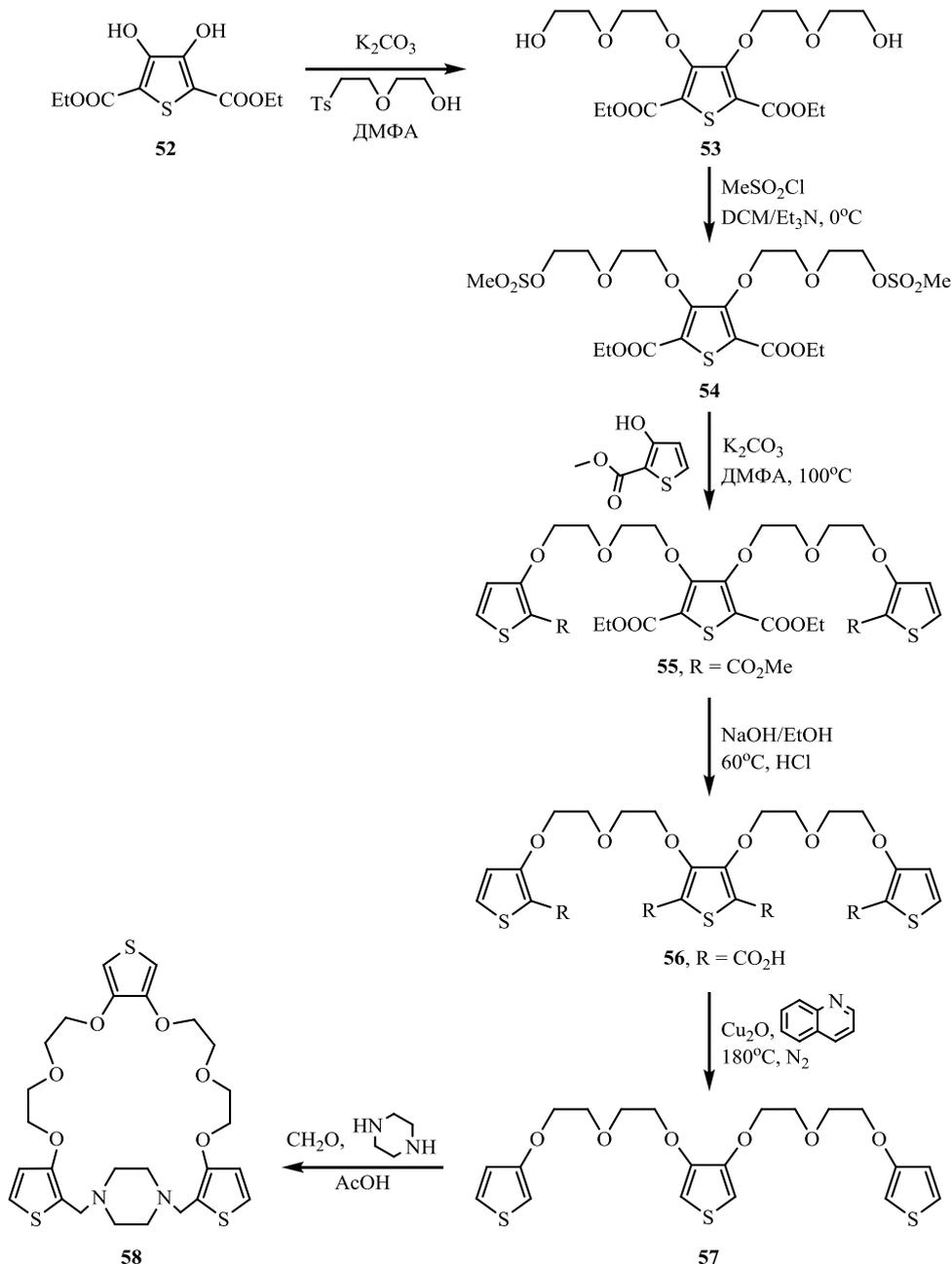


В результате проведённых исследований было показано, что соединение **51** является дитопным рецептором, обладающим оптическим и электрохимическим откликом на процесс комплексобразования. Образование комплекса **51** с катионами бария и кальция происходит по краун-эфирной части молекулы, вызывая незначительный гипсохромный сдвиг максимума спектра поглощения. Избыток катионов кальция координируется по пиридиновому фрагменту лиганда **51**. В случае катионов Fe^{2+} наблюдали только взаимодействие с атомом азота пиридина, о чем свидетельствовал значительный батохромный сдвиг спектра поглощения комплекса. Электрохимические исследования

подтвердили образование соответствующих комплексов, так, наиболее сильный анодный сдвиг потенциала восстановления **51** наблюдался при комплексообразовании с катионами железа.

В работе [43] рассмотрен многостадийный синтез макроцикла, аннелированного тиофеновым фрагментом, содержащего также атомы азота.

Схема 17

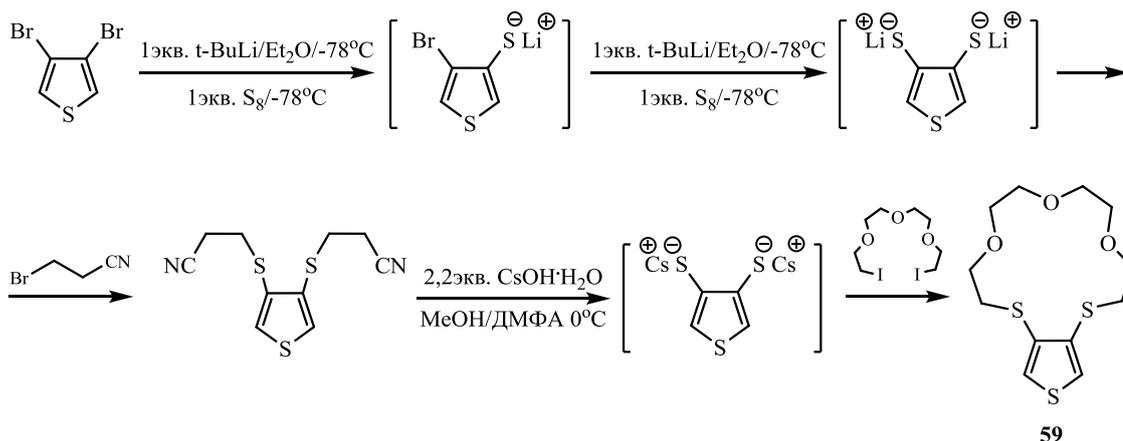


Исходный тетразамещенный тиофен **52** был введен в реакцию с 5-тозилокси-3-оксапентан-1-олом в присутствии карбоната калия в качестве основания. Продукт реакции **53** действием сначала метилсульфонилхлорида, затем метил-3-гидрокситиофен-2-карбоксилата был переведен в соединение **55**, содержащее 3 тиофеновых фрагмента.

Щелочной гидролиз и декарбосилирование **55** привели к продукту **57**, который на последней стадии был превращен в макроцикл **58** реакцией с пиперазином и формальдегидом.

В 2002 году авторами статьи [44] впервые был получен тиофен, аннелированный 15-тиакраун-5-эфиром по положениям 3,4. Многостадийный синтез представлен на схеме 18.

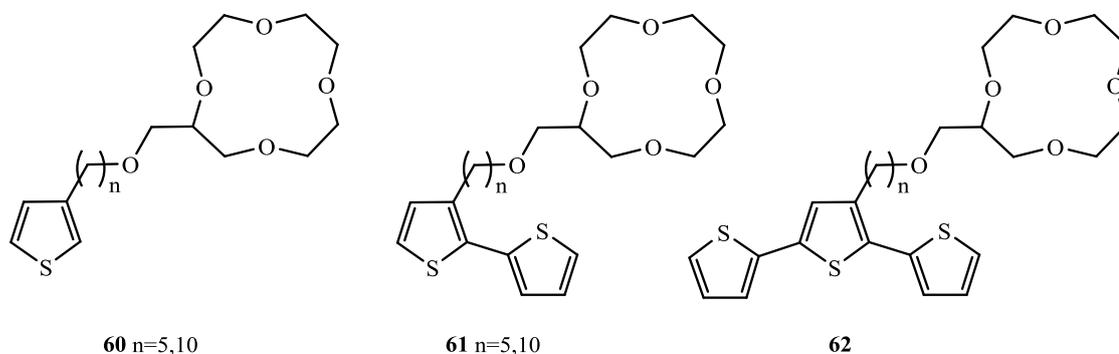
Схема 18



2.3. Олиготиофены, соединённые с краун-эфирным фрагментом через спейсер

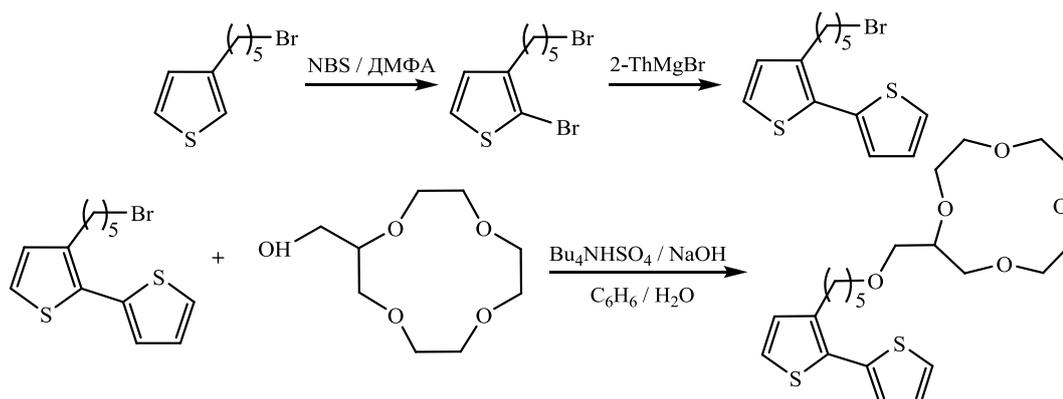
Первые примеры политиофенов, ковалентно связанных с краун-эфирами, были опубликованы группой Бойрле, которая синтезировала моно-, би- и тритиофены, соединённые с 12-краун-4, 15-краун-5 и 18-краун-6 эфирами несопряжёнными оксаалкильными цепочками с различным числом метиленовых звеньев (схема 19) [41], [45, 46].

Схема 19



На схеме 20 представлен в качестве примера синтез одного из таких производных:

Схема 20

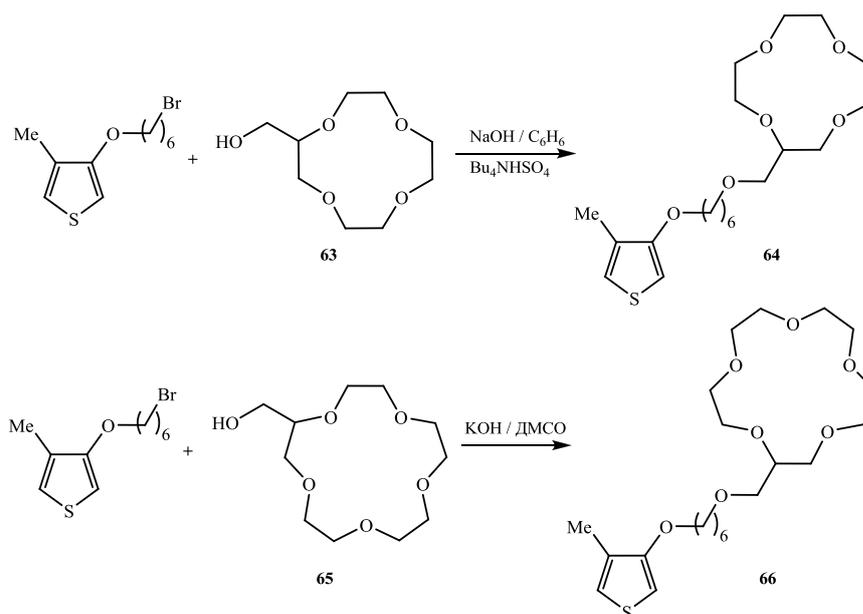


Электрополимеризация соединения **60** не увенчалась успехом, в то время как би- и тритиофены **61** и **62** были успешно полимеризованы. Электрополимеризация прекурсора **61** привела к образованию полностью сопряжённого полимера. Анализ электрохимических свойств полученных полимеров продемонстрировал, что последовательное увеличение количества Li^+ , Na^+ или K^+ приводит к равномерному положительному сдвигу потенциала анодного пика и снижению электроактивности. Полимер **61** оказался наиболее чувствителен к катионам Li^+ и менее чувствителен к K^+ . Добавление даже небольших количеств Li^+ вызывает резкое падение тока, в то время как Na^+ демонстрирует более плавное снижение тока, а K^+ - наименьший отклик. Полученные результаты согласуются с присутствием 12-краун-4-эфирного фрагмента, который, как известно, проявляет селективность к катионам лития [47]. Тот же эффект в меньшей степени проявлялся в случае полимера **62**.

Для объяснения полученных результатов авторы предположили, что комплексообразование по краун-эфирному фрагменту приводит к образованию положительно заряженной «ракушки», окружающей сопряжённую цепь. Эта «ракушка» ведёт себя как потенциальный барьер, который препятствует миграции зарядокомпенсирующих противоионов в процессе электрохимического допирования полимера и, таким образом, приводит к созданию потенциала Доннана.

Авторами статьи [48] были синтезированы региорегулярные поли(3-алкокси-4-метилтиофены), содержащие краун-эфиры различных размеров (12-краун-4 и 15-краун-5), из соответствующих мономеров химической полимеризацией, а также исследовано их термохромное и ионхромное поведение. Исходные мономеры были синтезированы по схеме 21:

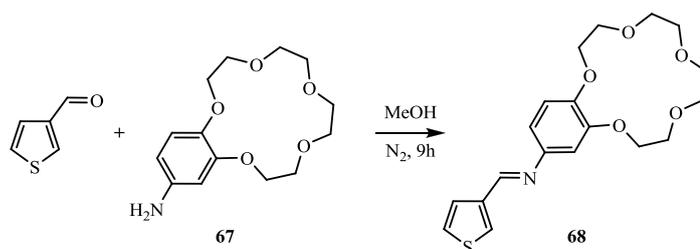
Схема 21

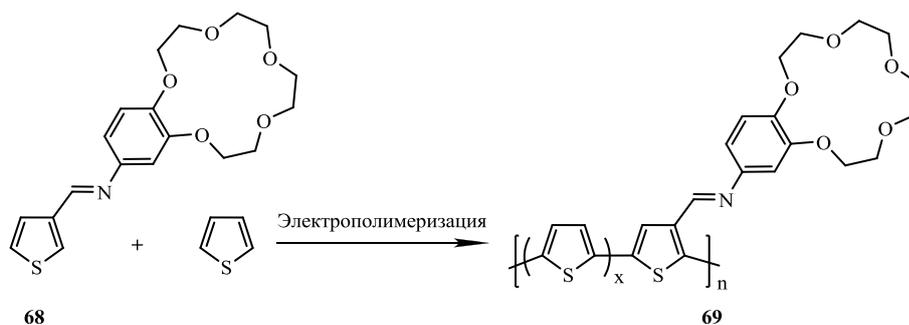


Эти политиофеновые производные в растворе при комнатной температуре имеют максимум поглощения около 550 нм, который при нагревании смещается гипсохромно (максимум поглощения около 425 нм). В ацетоне или этилацетате ионохромный отклик наблюдается при добавлении некоторых катионов щелочных металлов. Полимер **64** более чувствителен к солям натрия, в то время как полимер **66** проявляет более интенсивный ионохромный эффект с солями калия, хотя ожидалось, что полимеры будут селективны к солям лития и натрия соответственно, из-за подходящего размера ионных радиусов к размерам полостей краун-эфиров. Эти эффекты можно объяснить образованием более стабильного комплекса «сэндвичевого» типа между краун-эфиром и соответствующим катионом щелочного металла состава 2:1.

В работе [49] был получен политиофен с использованием реакции электрохимической полимеризации на металлических поверхностях (схема 22). Исходный мономер **92** был получен согласно процедуре, описанной ранее [50]. Таким образом возможно получение замещенных политиофенов.

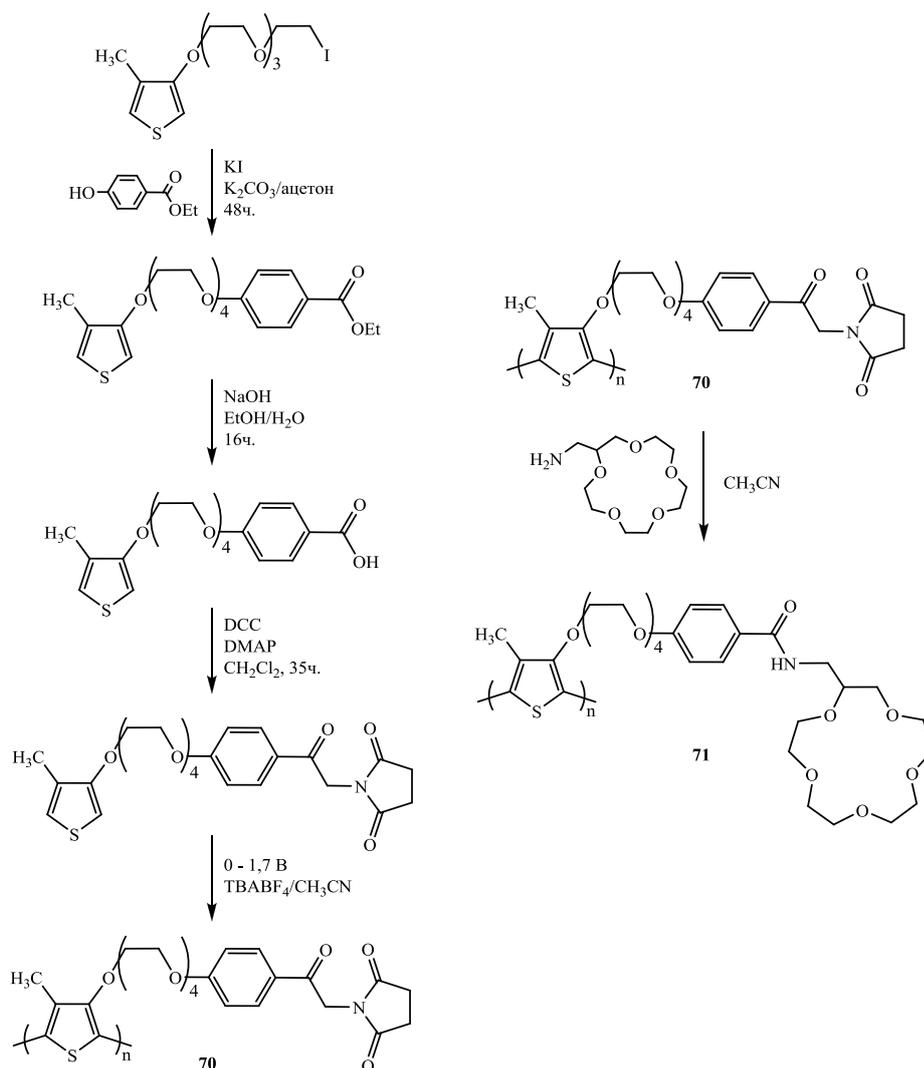
Схема 22





В работе [51] был получен политиофен **70** (схема 23).

Схема 23



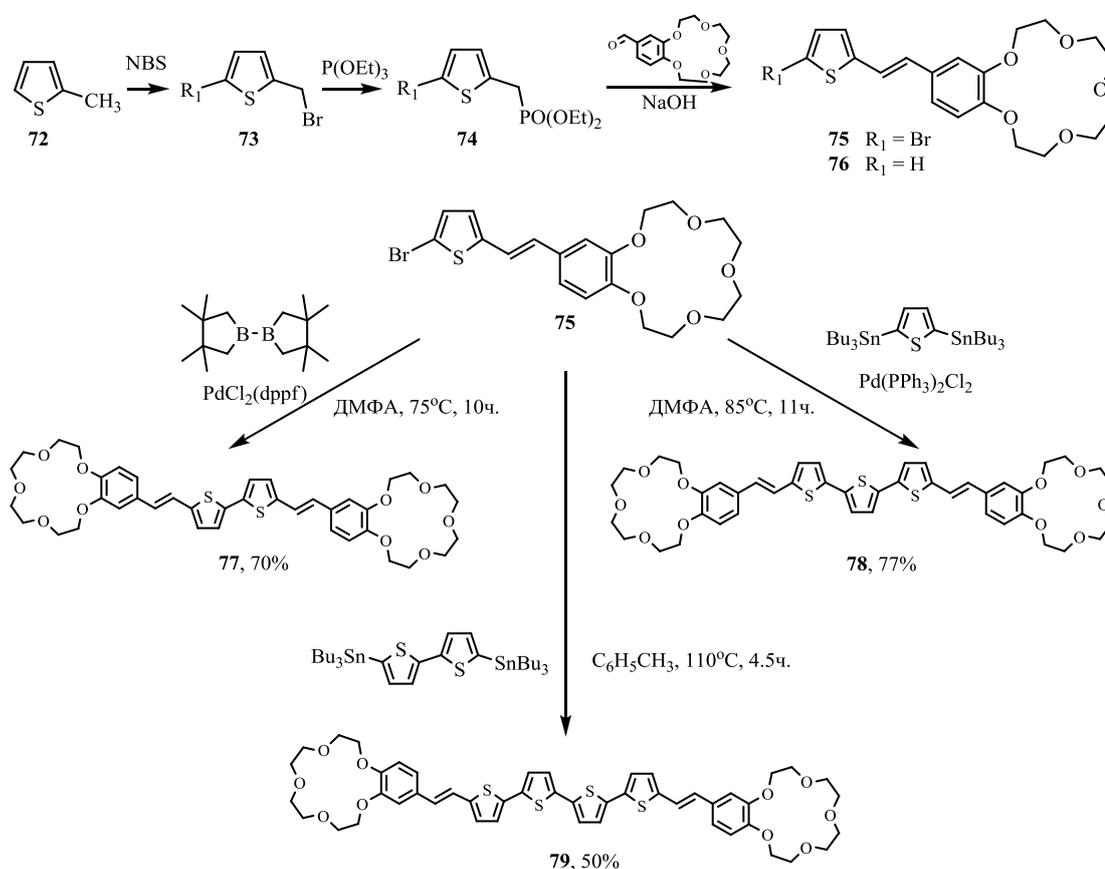
Полимер **70** способен к дальнейшей функционализации соединением, содержащим амино-группу и включающим краун-эфирный фрагмент с получением производного **71**.

Жёлтый раствор полимера **71** демонстрирует максимум спектра поглощения в ТГФ при 435 нм, в то время как при добавлении солей щелочных металлов в спектре поглощения появляются новые максимумы – при 548 и 589 нм, что свидетельствует о компланарной и предположительно агрегированной структуре полимера. Полученные

результаты согласуются с данными, полученными для исходных полимеров, синтезированных из соответствующих мономеров: соль лития даёт слабейший эффект, в то время как соль калия – сильнейший. Такие различия могут быть объяснены образованием более стабильного комплекса между двумя лигандами 15-краун-5-эфира и одним катионом калия, который усиливает сопряжение в основной цепи. Полимер **70** не демонстрирует ионохромного эффекта, его максимум поглощения наблюдается при 435 нм и остаётся постоянным в растворах солей разных концентраций.

В лаборатории гетероатомных соединений кафедры химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ были разработаны методы синтеза краунсодержащих 2-стирилтиофенов (схема 24) [52]:

Схема 24



Теми же авторами [53] был представлен анализ комплексообразования полученных краунсодержащих тиофеновых производных с катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} с помощью методов УФ спектрофотометрического титрования, ЯМР ^1H и ESI-масс-спектрометрии. Ионный радиус катиона Mg^{2+} (78 pm) соответствует размеру полости 15-краун-5-эфира, в то время как радиус катиона Ba^{2+} (143 pm) больше, чем его полость.

Было показано, что катион Mg^{2+} может образовывать комплексы металл:лиганд состава 1:1 и 2:1. Стабильность комплексов состава 1:1 практически не зависит от длины тиофеновой цепочки. Кроме того, связывание первого катиона Mg^{2+} оказывает очень небольшое влияние на связывание второго катиона, что свидетельствует о независимости краун-эфирных фрагментов друг от друга.

Согласно данным УФ-спектроскопии, соединения **76** и **77** образуют с катионом Ba^{2+} комплексы «сэндвичевого» типа. Для моностирилового производного **76** такой комплекс очень устойчив, в то время как комплекс инклюзивного типа – гораздо менее устойчив. Для дикраун-эфирного производного **77** комплекс «сэндвичевого» типа содержит две тиофеновых молекулы и два катиона Ba^{2+} , такой комплекс обладает высокой стабильностью. Добавление большого количества катионов Ba^{2+} приводит к образованию комплекса лиганд:металл состава 2:3.

Изменения в спектрах флуоресценции при комплексообразовании зависит от типа соединения и структуры комплекса. Так, образование комплекса соединения **76** с катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} вызывает существенное снижение интенсивности флуоресценции.

Присутствие катиона Mg^{2+} в растворе соединения **77** незначительно влияет на спектр флуоресценции. Напротив, добавление катиона Ba^{2+} вызывает тушение флуоресценции в большой степени. Поскольку цис-транс изомеризация является низкоэффективным процессом в комплексе «сэндвичевого» типа (при облучении светом не наблюдалось никаких изменений), авторы предположили, что в таком комплексе безызлучательный переход из возбуждённого состояния связан с его эксимерной природой (два параллельно лежащих хромофора с возбуждением, распределённым между ними).

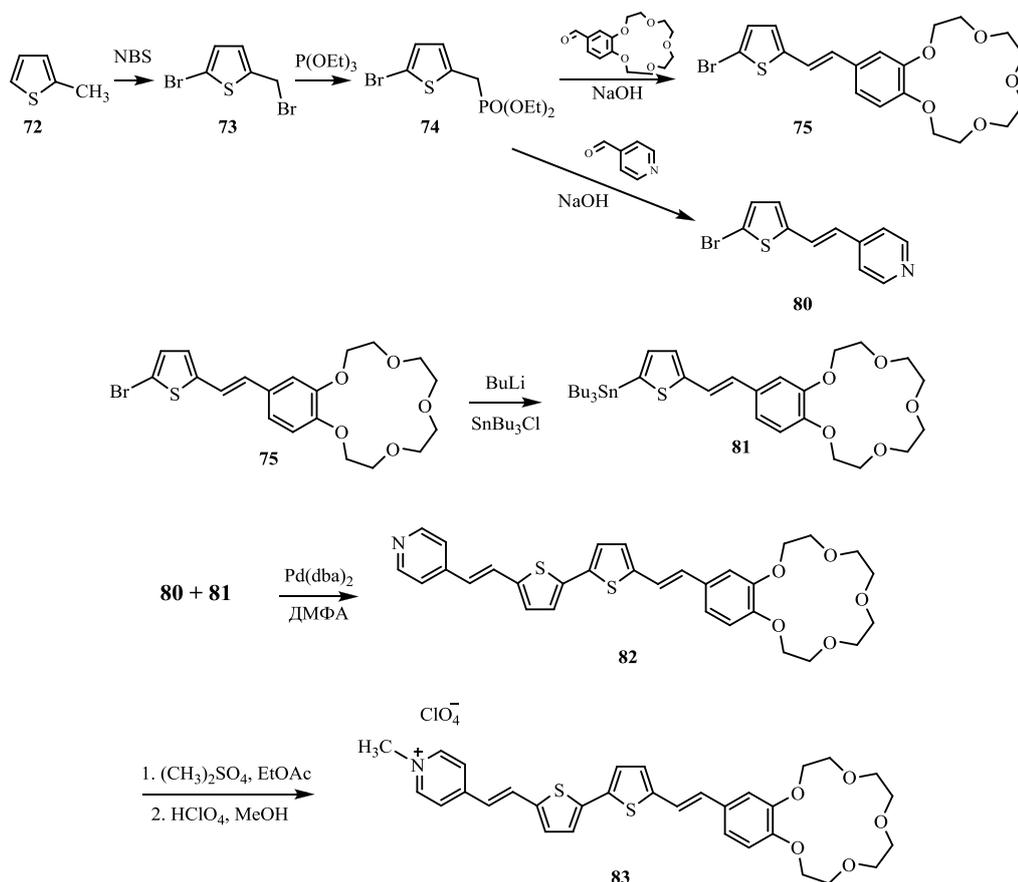
Соединения **76** и **77** были исследованы также электрохимическим методом. Оба они демонстрируют обратимую волну окисления при $E(1/2) = 0.73$ и 0.60 В соответственно. Для соединения **76** значение $E(1/2)$ значительно ниже, чем полученное для соединений, не содержащих краун-эфир (1.03 В). Это согласуется с электронодонорным характером последнего.

Добавление катионов металлов в раствор соединения **76** приводит к анодному сдвигу волны окисления на 245 мВ для катионов Mg^{2+} и Ba^{2+} . С другой стороны, т.к. соединение **77** активно вступает в процесс комплексообразования при постепенном добавлении солей этих металлов, эффект зависит от природы катиона. В присутствии соли Mg^{2+} был отмечен отрицательный сдвиг волны окисления. Это могло быть вызвано более планарной ориентацией тиофеновых звеньев при комплексообразовании.

Добавление соли Va^{2+} приводит к комплексу с очень высокой константой устойчивости.

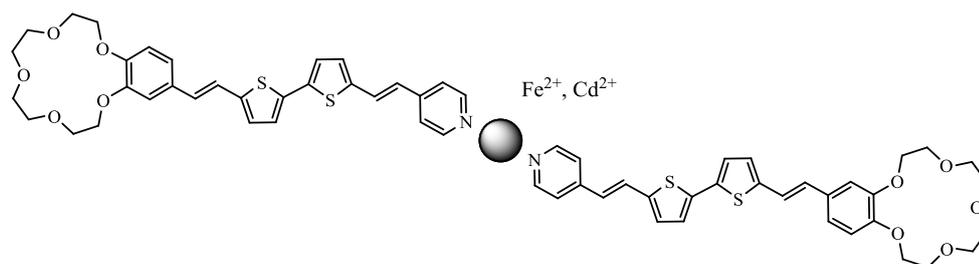
Авторами статьи [54] был осуществлён синтез соединений **82** и **83** по схеме 25, а также изучен процесс их комплексообразования с катионами щелочноземельных металлов.

Схема 25



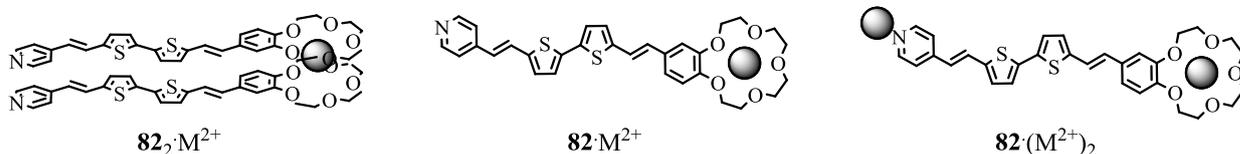
Результаты ^1H ЯМР, оптических, электрохимических и масс-спектрометрических исследований доказывают образование комплексов по обоим центрам координации дитопного рецептора **82**. Перхлораты Fe^{2+} и Cd^{2+} координируются по пиридиновому фрагменту молекулы, образуя устойчивые димерные комплексы.

Схема 26



Структура комплексов с катионами щелочноземельных металлов зависит от природы и размера катионов. Так, в случае перхлората Mg^{2+} было обнаружено образование комплексов $82 \cdot Mg^{2+}$ и $82 \cdot (Mg^{2+})_2$.

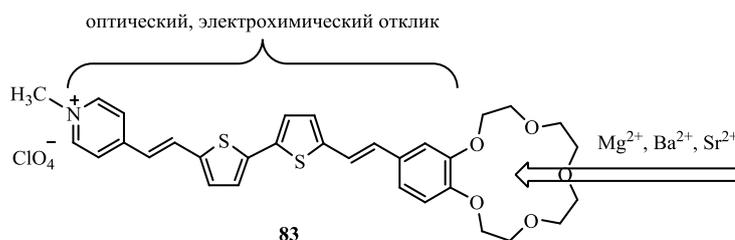
Схема 27



Для более крупных катионов Ba^{2+} и Ca^{2+} комплексы типа «сэндвич» являются наиболее стабильными среди других типов комплексов. Координация по краун-эфирному фрагменту вызывает сдвиг максимума спектра поглощения в область более коротких длин волн. Напротив, взаимодействие катионов металлов с пиридиниевым фрагментом молекулы приводит к батохромному сдвигу максимума спектра поглощения. Исследования флуоресценции демонстрируют различный эффект каждого типа катионов металлов. Электрохимические измерения подтверждают участие двух координационных центров в процессе комплексообразования. Потенциал окисления более чувствителен к комплексообразованию с краун-эфирной частью молекулы, а потенциал восстановления - с пиридиниевой.

В статье [55] представлен синтез и результаты исследования краунсодержащего тиофенового производного **83**.

Схема 28



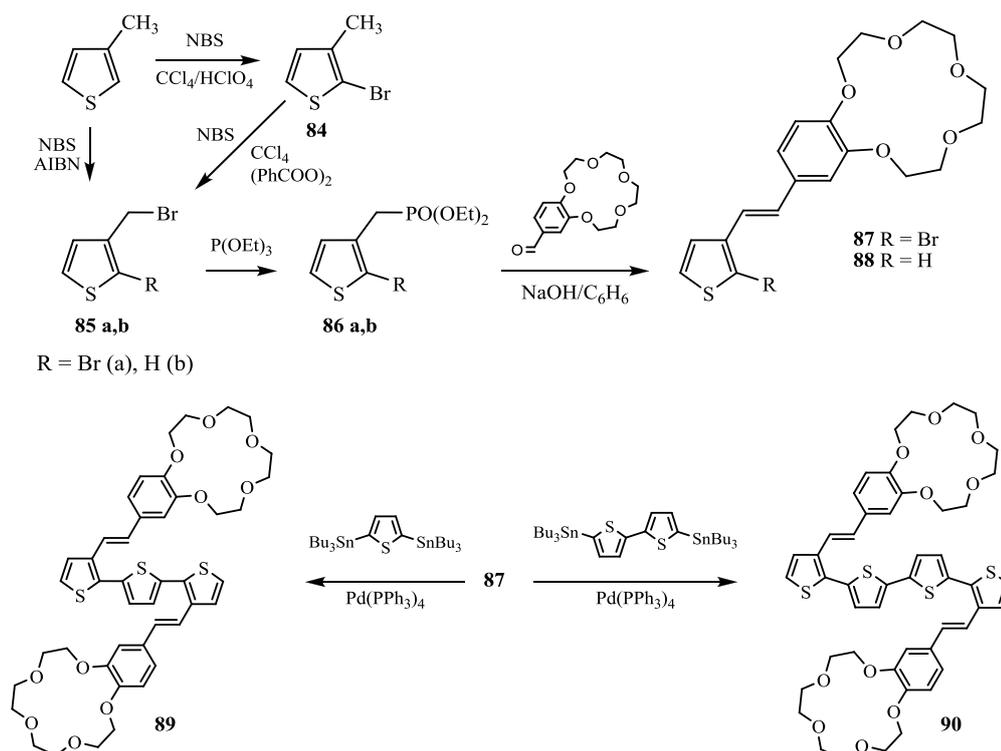
Комплексообразование лиганда **83** с катионами металлов было изучено с использованием методов электрохимии и УФ-спектроскопии.

Было показано, что соединение **83** представляет собой мультипараметрический сенсор, который возможно использовать при оптической и электрохимической детекции катионов магния, бария, стронция. Сравнительный анализ соединений **82** и **83** показал, что заряженный краситель **83** имеет более низкие константы устойчивости комплексов, а также меньшие значения изменений электрохимических характеристик, наблюдаемых при комплексообразовании. Однако соединение **83** имеет яркую полосу поглощения в видимой

части спектра, что облегчает визуальное наблюдение за процессом комплексообразования. Кроме того, разгорание флуоресценции при комплексообразовании, обнаруженное для соединения **83**, значительное, в то время как изменение флуоресценции соединения **82** при добавлении солей металлов в раствор практически отсутствует.

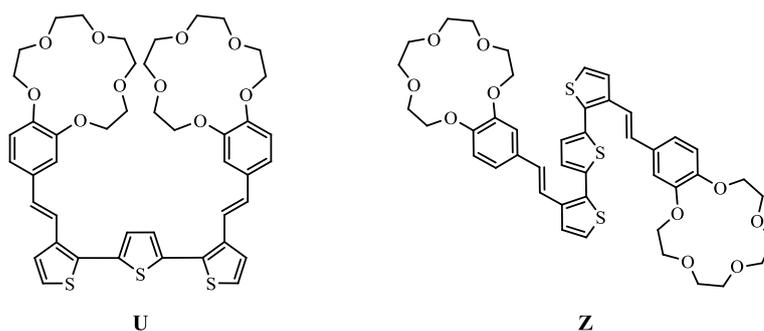
В работе [52] представлен синтез, а в [56] – изучение комплексообразования аналогов краунсодержащих олиготиофенов (**88**, **89**, **90**), замещенных по третьему положению тиофенового цикла.

Схема 29



Сопряженный олигомер **89**, содержащий два 15-краун-5-стирильных фрагмента, присоединенных к внутренним 3-положениям терминальных тиофеновых колец, может принимать U- или Z-формы (схема 30) в зависимости от структуры комплексов с ионами магния и бария.

Схема 30



Взаимодействие с катионами бария приводит к образованию мономолекулярного комплекса в растворе, имеющего U-форму. Ионы магния приводят к тому же эффекту при низких концентрациях, но к Z-форме при высоких, благоприятствуя образованию биядерного комплекса. Эти преобразования геометрии сопровождаются изменениями спектроскопических свойств, которые связаны с изменениями в степени делокализации электронов вдоль олиготиофеновой цепи. На рисунке 1 представлены спектры поглощения и флуоресценции соединений **88**, **89** и **90** в УФ-видимой области.

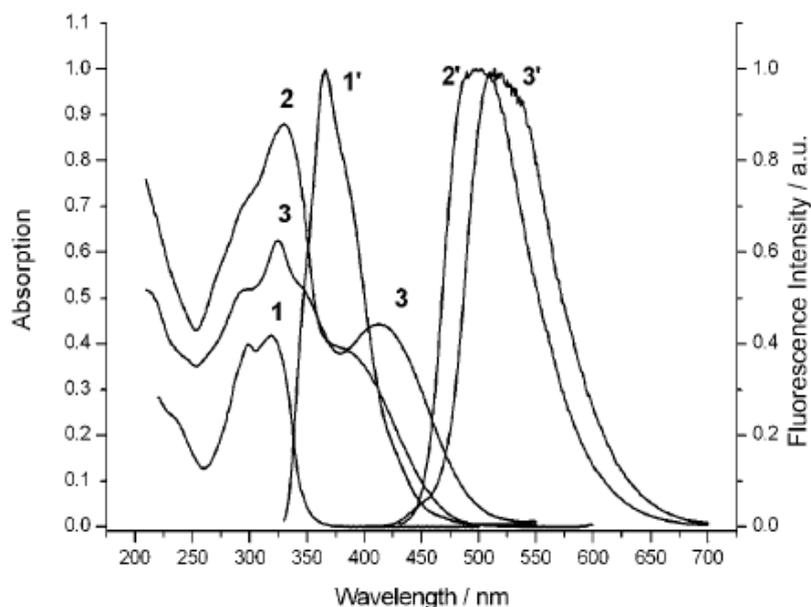


Рисунок 1. Электронные спектры поглощения (линии 1-3) и спектры флуоресценции (линии 1'-3') соединений **88** (1,1'), **89** (2,2') и **90** (3,3') в ацетонитриле, T=293 K, λ_{ex} : **88**, 300 нм; **89**, 366 нм; **90**, 425 нм.

Лиганд сравнения **88** имеет единственный максимум спектра поглощения при 300 нм, в то время как дитопные лиганды **89** и **90** демонстрируют два максимума. Высокоэнергетический переход имеет максимум при 330 нм для обоих лигандов и может быть отнесён к стириловому хромофору по аналогии с лигандом **88**. Низший энергетический переход относится к олиготиофеновой цепочке. Полученные результаты согласуются с литературными данными по стирил-замещённым тритиофеновым производным [57]. Низший энергетический переход лиганда **90** с длинной сопряжённой системой сдвинут батохромно относительно лиганда **89**, который имеет более короткую тиофеновую цепочку.

Спектры флуоресценции (рис. 2) соединений **89** и **90** имеют широкую полосу в видимой области. Форма спектра флуоресценции практически одинакова для соединения **89** и его комплексов (рис. 2). При добавлении катиона бария наблюдается батохромный сдвиг спектра на 13 нм.

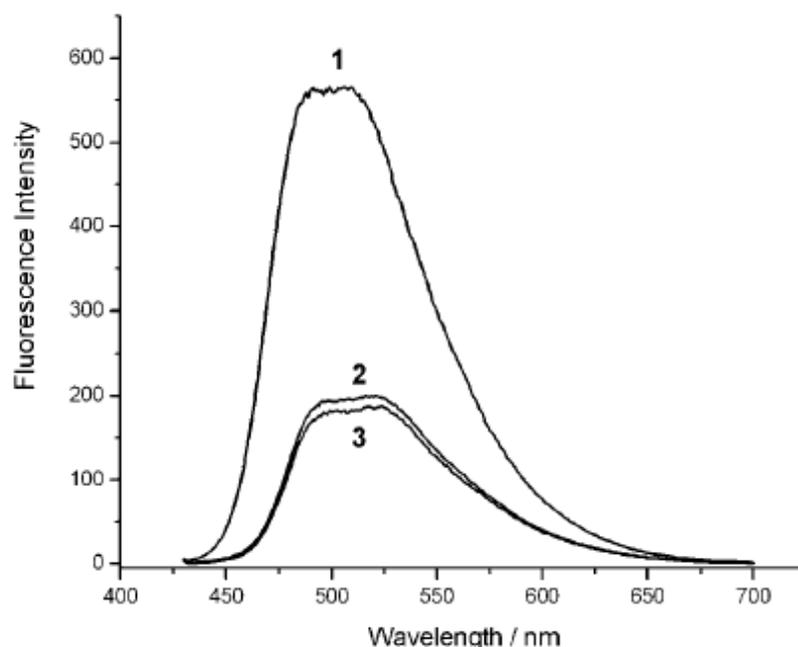
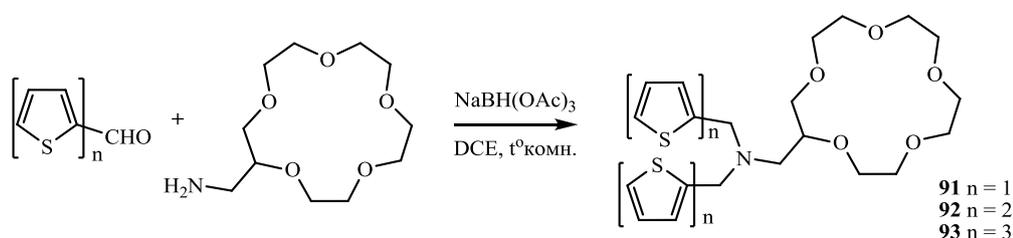


Рисунок 2. Спектры флуоресценции лиганда **89** (1) и его комплексов с $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ состава 1:1 (2) и 1:2 (3) в ацетонитриле. $[\mathbf{89}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 366 \text{ nm}$.

В работе [58] впервые был представлен синтез и характеристика трёх новых олиготиофенов **91-93**. Синтез осуществлялся по следующей схеме:

Схема 31



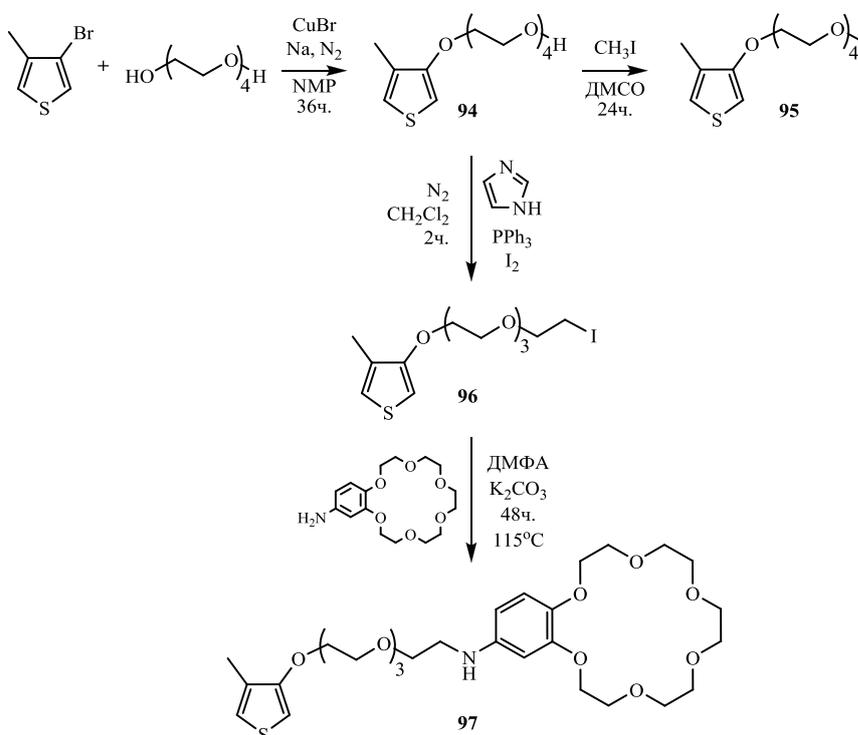
Для определения хемосенсорных свойств полученных лигандов использовались методы спектрофотометрии и флуоресцентной спектроскопии. Максимум спектров поглощения в ацетонитриле сдвигался в длинноволновую область при увеличении количества тиофеновых колец (на 50-65 нм для каждого добавленного кольца). Соединение **91** не демонстрировало испускания флуоресценции, в то время как для соединений **92** и **93** полосы испускания наблюдались при 378 и 437 нм соответственно. Процесс комплексообразования лигандов **92**, **93** был изучен в присутствии катионов H^+ , Na^+ и Pd^{2+} . Было показано, что при подкислении раствора соединения **92** атом азота амино-группы протонируется, Pd^{2+} связывается по атомам серы тиофеновых фрагментов, а Na^+ – по 15-краун-5-эфирному фрагменту, что выражается в разгорании флуоресценции

и смещении максимума спектра поглощения. При добавлении катионов палладия к лиганду **93** никакого эффекта не наблюдалось, что свидетельствует о взаимосвязи между длиной олиготиофеновой π -сопряжённой системой и чувствительностью по отношению к катионам палладия.

В статье [59] авторами был разработан синтез двух краунсодержащих тиофеновых производных, которые подвергались дальнейшей гомополимеризации и сополимеризации, а также было изучено сольватохромное и термохромное поведение полученных политиофенов.

Ниже представлен синтез исходных мономеров (схема 32).

Схема 32



Полученные мономеры были полимеризованы методом окислительного сочетания с использованием FeCl_3 в качестве окисляющего агента. Анализ данных ^1H ЯМР спектроскопии показал наличие региорегулярных полимеров **98**, **100**, **101** различной чистоты, соединённых по принципу «голова-к-хвосту». Полимер **99** нерастворим в органических растворителях, поэтому не был охарактеризован.

Схема 33

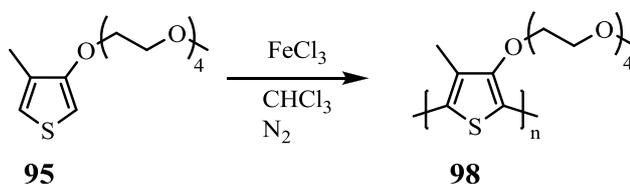
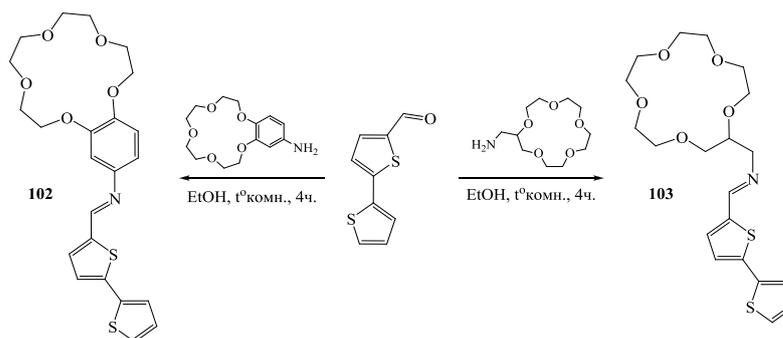


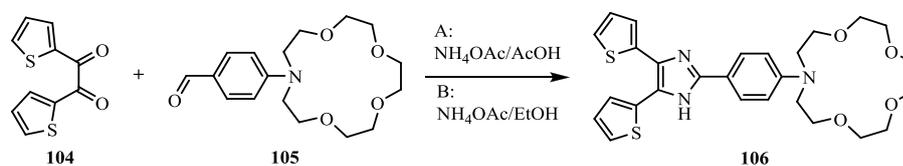
Схема 34



Возбуждение лиганда **102** не вызывает никакой флуоресценции, в то время как лиганд **103** демонстрирует слабоинтенсивную полосу испускания с максимумом при 405 нм. Спектр поглощения лиганда **102** в присутствии Pd^{2+} сдвигается в красную область на 20 нм при добавлении одного эквивалента металла. Добавление других металлов не вызывает видимых изменений. Напротив, присутствие катионов Ni^{2+} , Pd^{2+} и Hg^{2+} в растворе лиганда **103** вызывает изменения как в спектрах поглощения, так и в спектрах испускания. Добавление Ni^{2+} и Hg^{2+} приводит к батохромному сдвигу спектра поглощения на 15 нм, а Pd^{2+} – на 45 нм. В то же время, при добавлении Pd^{2+} интенсивность спектров испускания увеличивается очень сильно, а при добавлении Ni^{2+} и Hg^{2+} – практически не меняется. При спектрофотометрическом титровании палладиевого комплекса лиганда **103** раствором соли Na^+ , спектры поглощения демонстрируют две изобестические точки, соответствующие, предположительно, двум комплексам, присутствующим в растворе – $\mathbf{103}\cdot\text{Na}^+$ и $\mathbf{103}\cdot\text{Pd}^{2+}\cdot\text{Na}^+$. Стехиометрия комплексов подтверждается данными флуоресцентного титрования, а также согласуется с результатами, полученными в случае прямого синтеза комплексов. Таким образом, исследование демонстрирует, что лиганды **102** и **103** могут быть использованы для детектирования Pd^{2+} , $\text{Pd}^{2+}\cdot\text{Na}^+$, Hg^{2+} , Ni^{2+} методами УФ- и MALDI-TOF-MS спектроскопии (**102** и **103**), а также флуоресцентной спектроскопии (**103**).

Авторами статьи [62] был предложен метод синтеза нового тиофенсодержащего производного, соединённого с имидазо-краун-эфирной системой (схема 35). Исходный альдегид **105** был получен формилированием бензоазакраун эфира по реакции Вильсмейера [63].

Схема 35



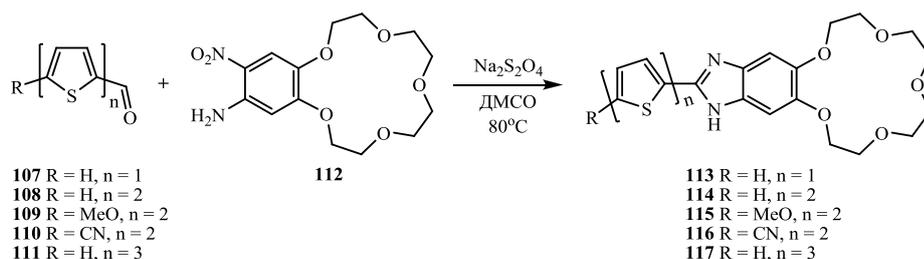
Комплексообразующие свойства полученного лиганда были изучены в присутствии солей кальция, меди, никеля и ртути методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии. Как известно из литературы [64], аза-15-краун-5-эфир демонстрирует наилучшие комплексообразующие свойства по отношению к катионам кальция. При добавлении Ca^{2+} к этанольному раствору лиганда **106** наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП и увеличение интенсивности спектра испускания. Константа комплексообразования составила $\log\beta = 4.16 \pm 0.01$. Добавление Ni^{2+} вызвало батохромный сдвиг ДПП наряду с увеличением интенсивности спектра испускания. Лиганд **106** образует с катионами никеля два комплекса составов L:M 1:1 и 1:2 с константами $\log\beta = 3.91 \pm 0.01$ и $\log\beta = 6.36 \pm 0.01$ соответственно. После образования комплекса состава 1:2 в спектре поглощения появилась полоса при 550 нм, которая была отнесена к комплексу четырёхкоординированного Ni^{2+} [65]. Для изучения комплексообразования по тиофеновым фрагментам раствор лиганда **106** титровали солью ртути. Максимум спектра поглощения значительно сдвинулся в красную область, в то время как интенсивность спектра испускания возрастала по мере добавления катионов Hg^{2+} вплоть до одного эквивалента, после чего стала резко снижаться.

Наиболее интересные результаты были получены при взаимодействии лиганда **106** с катионами меди в этанольном растворе, чтобы избежать самовосстановления Cu^{2+} до Cu^+ , характерного для ацетонитрильного раствора. Спектр испускания обнаружил значительное увеличение интенсивности, а спектр поглощения – батохромный сдвиг с образованием изобестической точки при 336 нм. Квантовый выход медного комплекса лиганда **106** составил 0.48.

Исследование медного комплекса методом спектроскопии ЭПР обнаружило координацию одного катиона Cu^{2+} по краун-эфирному фрагменту, а второго – по атому азота имидазола. Так как лиганд **106** способен к координации с двумя ионами металлов, авторы исследовали возможность образования смешанного комплекса – к раствору лиганда были последовательно добавлены соли Ca^{2+} и Cu^{2+} . Раствор поменял окраску с тёмно-красной на оранжевую и квантовый выход флуоресценции составил 0.79. Принимая во внимание сродство Ca^{2+} к аза-15-краун-5-эфирному фрагменту, авторы предположили координацию Cu^{2+} по имидазольному фрагменту.

Теми же авторами была опубликована статья, посвящённая синтезу и исследованию комплексообразующих свойств новых олиготиенил-имидазо-бензокраун эфиров [66].

Схема 36



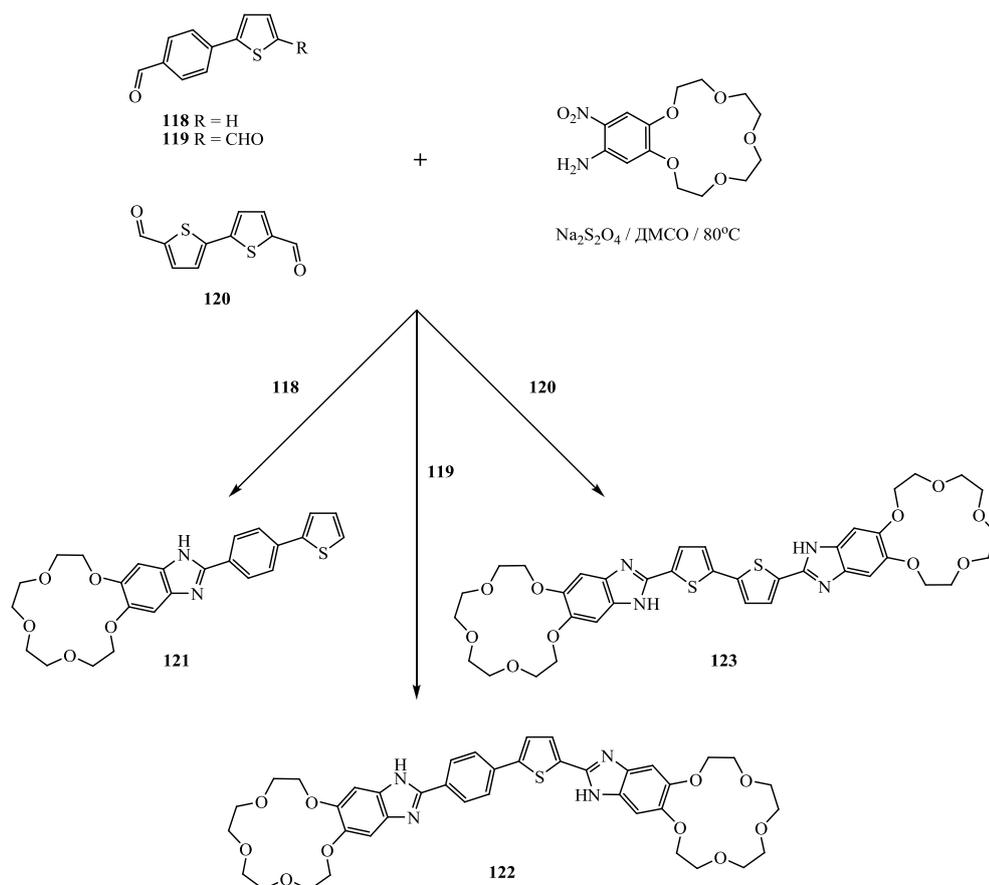
Исходный альдегид **109** был получен по реакции металлирования с *n*-BuLi и ДМФА [67], а **110**, **111** – кросс-сочетанием по методу Сузуки [68], [69].

Максимум спектра поглощения сдвигается в длинноволновую область при увеличении количества тиофеновых колец из-за увеличения длины сопряжённой цепи (лиганды **113**, **114**, **117**). При переходе от незамещённого лиганда **114** к метоксизамещённому **115** и цианозамещённому **116**, максимум спектра поглощения смещается в красную область на 13 и 23 нм соответственно из-за сильного индуктивного и/или сопряжённого эффекта метокси- и циано- групп. Та же зависимость наблюдалась и в спектрах испускания. Значение квантового выхода флуоресценции увеличивается более чем в два раза при переходе от одного тиофенового звена к двум, в то время как введение третьего тиофенового звена приводит к двукратному уменьшению квантового выхода относительно монотиофенового производного.

Также авторами был изучен процесс комплексообразования лигандов с катионами Ni^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} при наличии и отсутствии катионов Na^+ . Как отмечают авторы, согласно правилу Пирсона, катионы Ni^{2+} , Pd^{2+} , Hg^{2+} должны координироваться по мягкому донорному атому, а именно по атому серы. Наиболее сильное взаимодействие было обнаружено между лигандами **113-117** и катионами Pd^{2+} , добавление которых вызывало полное тушение флуоресценции. Палладий образует наиболее прочные комплексы состава L:M 1:2 с лигандами **113** и **114** ($\log K = 12.0 \pm 0.01$ и $\log K = 13.24 \pm 0.01$ соответственно). При добавлении Pd^{2+} к натриевым комплексам лигандов необходимо присутствие гораздо большего количества соли палладия для полного тушения флуоресценции. Константа устойчивости смешанного $\text{Na}^+\cdot\text{Pd}^{2+}$ комплекса значительно ниже и для лиганда **113** составляет всего $\log K = 4.58 \pm 0.01$, тот же эффект наблюдается и для остальных лигандов (кроме **117**, который не образует смешанного комплекса). Катионы Hg^{2+} образуют комплексы состава 1:1 с лигандами **113-116** и комплекс состава 1:2 с лигандом **117**.

В работе [70] расширили перечень лигандов, полученных описанным выше методом, и исследовали их свойства в присутствии целого ряда катионов различных металлов, а также метансульфоновой кислоты.

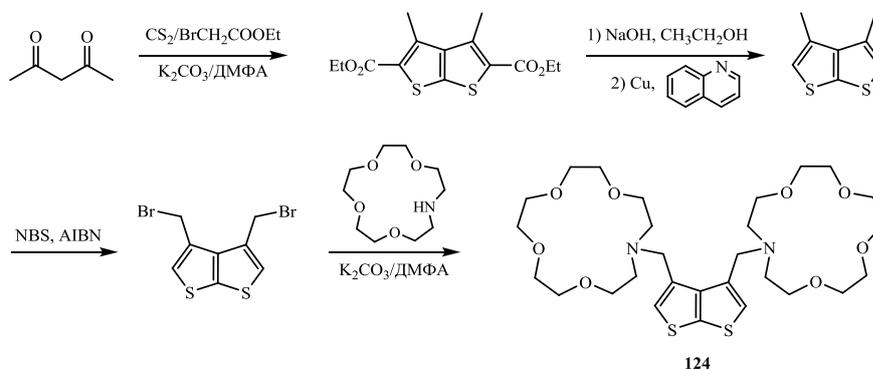
Схема 37



Добавление катионов Na^+ , Li^+ , K^+ к лигандам **121-123** практически не вызывает спектральных изменений, что авторы связывают с высокой делокализацией заряда в сопряжённой системе, что отражается на взаимодействии краун-эфирного фрагмента с катионами и приводит к небольшим изменениям как в основном, так и в возбуждённом состояниях. Взаимодействие лигандов **121-123** с Zn^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+} отражается в очень маленьком гипсохромном сдвиге ДПП. Zn^{2+} вызывал 40-50% тушение флуоресценции для всех лигандов, в то время как Ni^{2+} и Hg^{2+} вызывали 50% тушение только лишь лиганда **122**. Наиболее сильное взаимодействие наблюдалось в присутствии катионов Pd^{2+} и Cu^{2+} . Добавление обоих металлов приводило к тушению флуоресценции, а в случае добавления Cu^{2+} к лиганду **123** – ещё и к гипсохромному сдвигу полосы испускания. Флуоресценция лигандов **121** и **123** более эффективно тушится при добавлении Pd^{2+} , в то время как для тушения флуоресценции лиганда **122** более эффективным оказывается добавление Cu^{2+} . Pd^{2+} образует наиболее устойчивый комплекс с лигандом **121** ($\log K = 11.07 \pm 0.01$), и эта величина уменьшается в ряду **121**>**122**>**123**. В случае Cu^{2+} константы устойчивости имеют схожее значение. Для обоих металлов полученные данные предполагают образование комплексов состава L:M 1:2

В работе [71], опубликованной в 2011 году, приведён синтез и результаты оптических исследований нового битиофена, содержащего два азакраун-эфирных фрагмента, при добавлении катионов различных металлов.

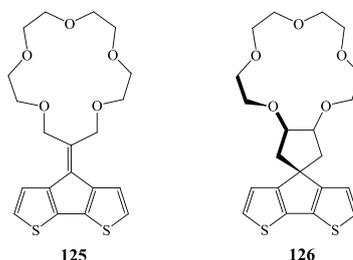
Схема 38



Данные экспериментов показали, что лиганд **124** обладает высокой чувствительностью и селективностью по отношению к катионам Ba^{2+} в растворе ацетонитрила. При последовательном добавлении катионов Ba^{2+} к ацетонитрильному раствору **124** наблюдается увеличение интенсивности полосы испускания. При добавлении Ba^{2+} неподелённая пара электронов атома азота краун-эфира переключается с фотоиндуцированного переноса электронов к тиофеновым кольцам на связывание с катионом Ba^{2+} , что вызывает разгорание флуоресценции. Исследования показали, что лиганд **124** образует с Ba^{2+} внутримолекулярный комплекс сэндвичевого типа состава 1:1, что ограничивает вращение тиофеновых колец и влияет на электронные свойства битиофенового скелета.

Авторы статьи [72] разработали оригинальный класс полимеров, основанных на циклопентабитиофене с 16-краун-5 эфирным кольцом, компланарным битиофеновому фрагменту, либо с перпендикулярным 15-краун-5-эфиром.

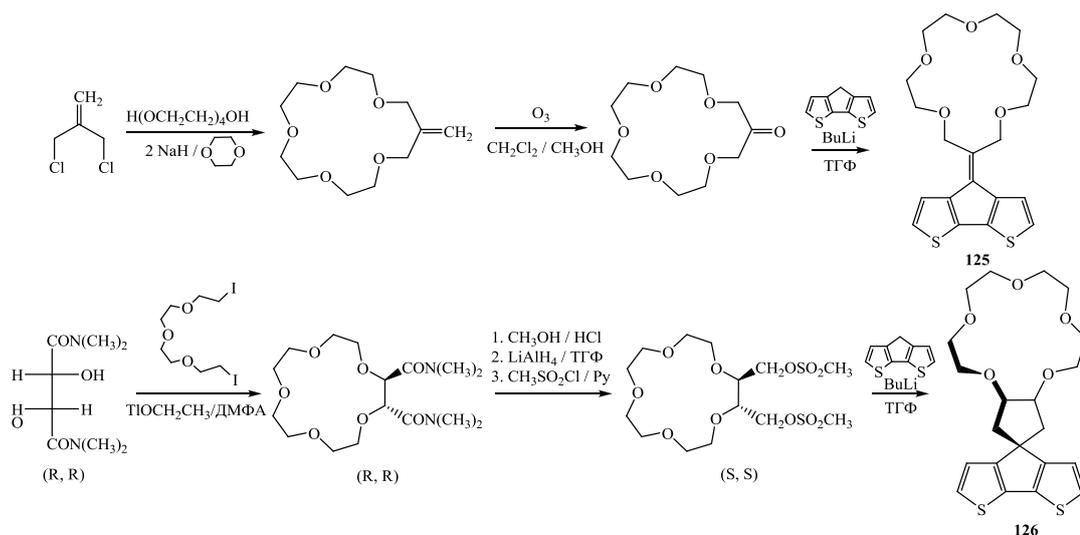
Схема 39



Такое строение позволяет скомбинировать хорошую электронную связь между комплексообразующим фрагментом и сопряжённой системой с уменьшенными стерическими затруднениями.

Соединения **125** и **126** были получены согласно схеме 40.

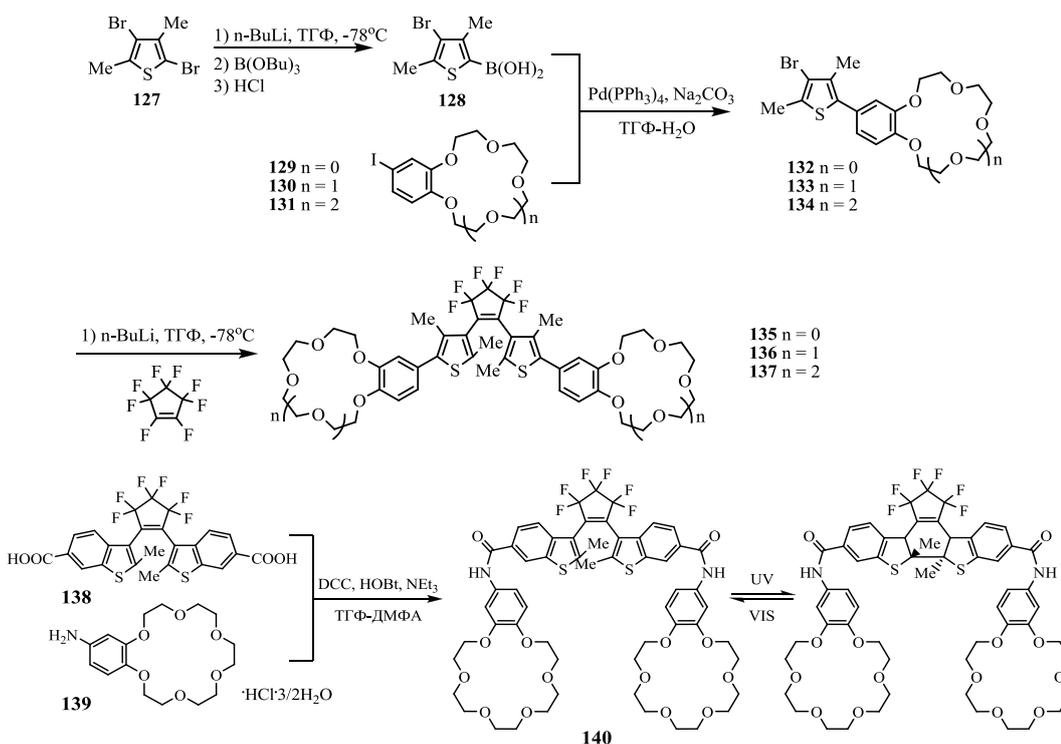
Схема 40



Оба прекурсора без труда электрополимеризуются в полностью сопряжённый полимер, что было подтверждено оптическими данными. Анализ электрохимических свойств полимеров в присутствии катионов щелочных металлов показал, что полимер **126** не чувствителен к природе катионов, в то время как потенциал анодного пика полимера **125** испытывает положительный сдвиг на 350 мВ в присутствии Na⁺.

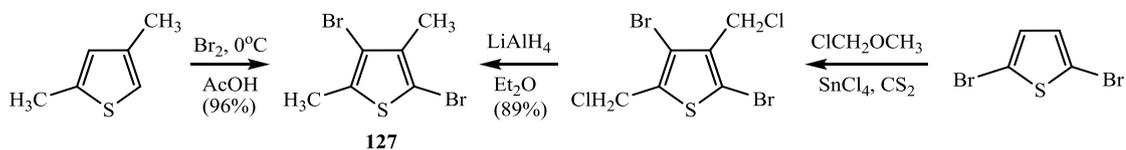
В 1998 году группой учёных из Японии был опубликован ряд статей, посвящённых синтезу и изучению фотохромных свойств новых краунсодержащих соединений с фрагментом дитиенилэтена [73-75].

Схема 41



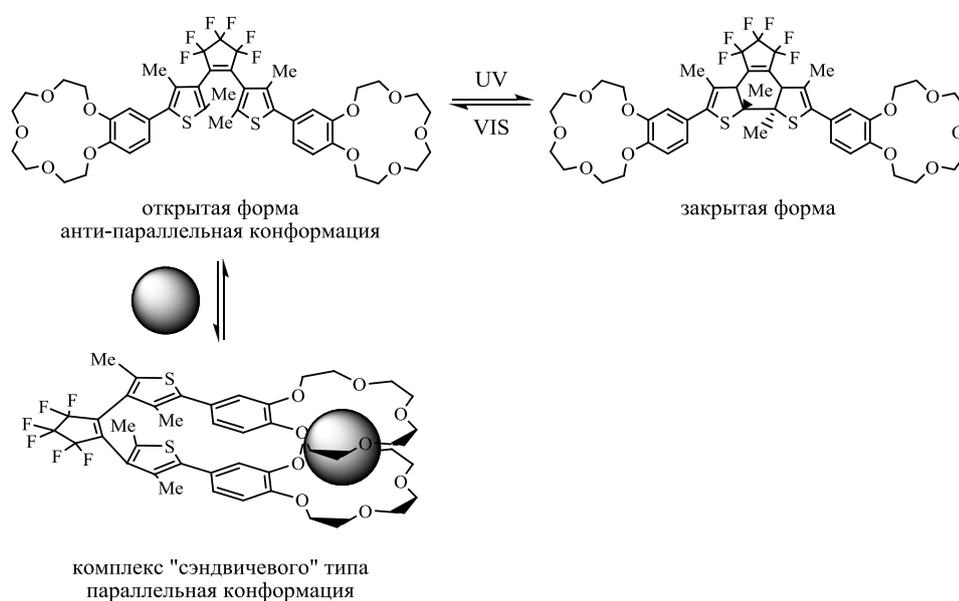
Исходные йод-бензокраунэфиры **129-131** получали по реакции соответствующих бензокраунэфиров с I_2 и периодной кислотой в растворе ледяной уксусной кислоты [76]. Исходный тиофен **127** можно получить как бромированием 2,4-диметилтиофена [77], так и двухстадийным синтезом из 2,5-дибромтиофена [78] (схема 42).

Схема 42



Дитиенилэтены **135-137** и бис(бензотиенил)этен **140** подвергаются фотохромным реакциям. На схеме 43 показан пример фотохромной реакции соединения **136**.

Схема 43



При облучении светом с длиной волны 313 нм, в спектре поглощения появляются пики с максимумами при 583 и 375 нм (в случае лигандов **135** и **137**) и 597 и 370 нм (лиганд **136**), которые соответствуют закрытой форме. При облучении светом с длиной волны > 480 нм, спектр поглощения возвращается к исходному виду.

Способность к комплексообразованию изучалась методом двухфазной экстракции пикратов щелочных металлов. Экстракцию проводили с помощью соединений **135-137** и **140** в открытой форме, закрытой форме после облучения светом с длиной волны 313 нм, а также краун-эфиров сравнения **132-134**.

Открытая форма соединения **136** экстрагирует в органическую фазу пикраты K^+ и Rb^{2+} . Эти результаты свидетельствуют о том, что катионы щелочных металлов большого размера улавливаются двумя краун-эфирными фрагментами как «щипцами». После

облучения светом 313 нм, количество экстрагированного K^+ и Rb^{2+} значительно уменьшается и становится схожим с количеством, экстрагированным краун-эфиром **133**. Таким образом, «щипцы» открытой формы **136** меняются на «односторонний» краун-эфир.

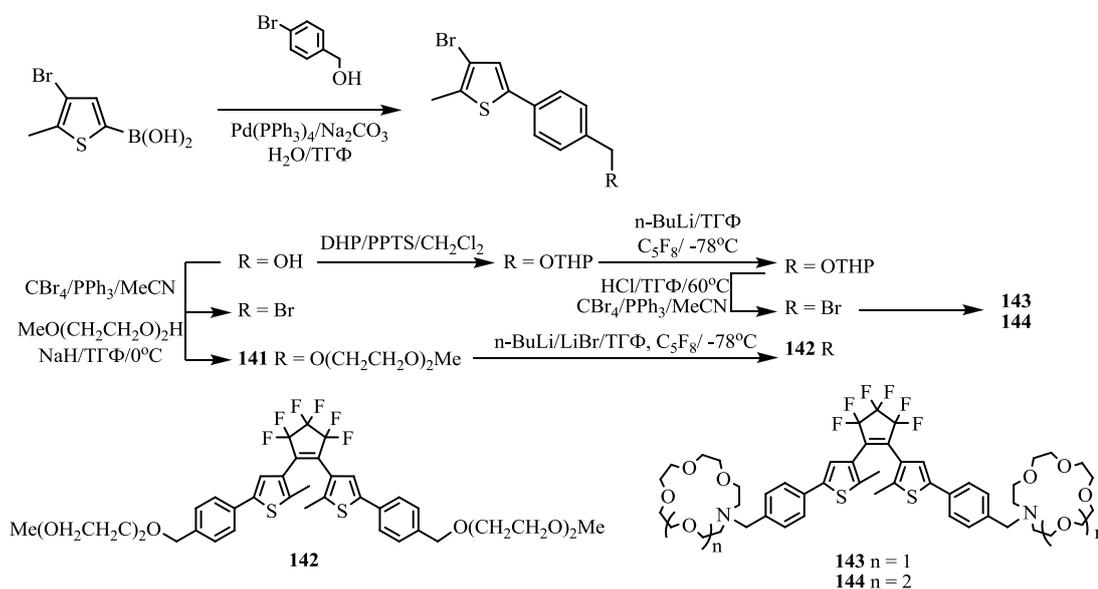
12-Краун-4 содержащий лиганд **135** экстрагирует пикраты натрия и рубидия, но экстрагируемость гораздо ниже, чем для соединения **136**. После облучения светом 313 нм экстрагируемость снижается до значения, характерного для краун-эфира **132**. В случае лиганда **137**, фотооблучение оказывает влияние на экстрагируемость CsPic.

Амид **140** эффективно экстрагирует KPic и CsPic из водной фазы. Высокая экстрагируемость CsPic, как и в случае лиганда **137**, говорит о том, что ион Cs^+ координируется по двум краун-эфирным фрагментам, образуя внутримолекулярный комплекс сэндвичевого типа.

В том же году была опубликована статья, содержащая аналогичное исследование для новых азакраун-эфирсодержащих диарилэтенов [79].

Синтез неизвестных ранее бис(азакраун-эфирсодержащих) фотохромов **143**, **144**, а также бис(триэфира) **142** представлен на схеме:

Схема 44

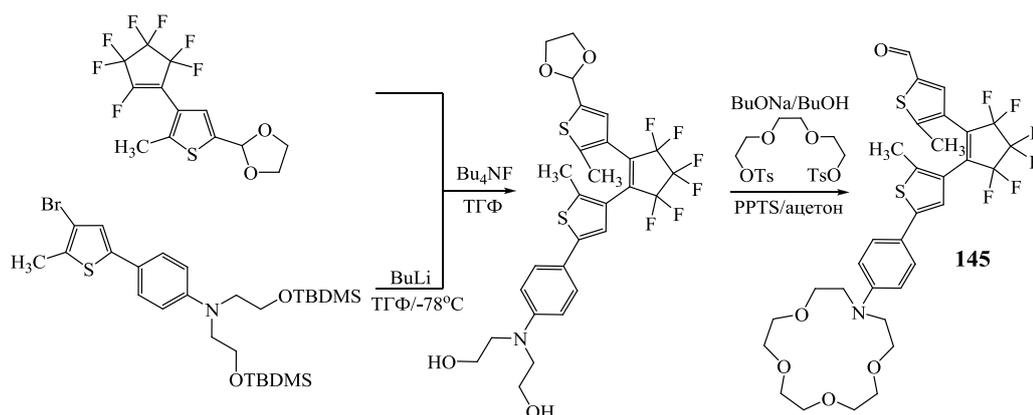


При облучении бесцветного раствора открытой формы соединения **144** светом с длиной волны 312 нм, раствор немедленно окрашивается в синий цвет (образуется закрытая форма). В спектре поглощения это выражается уменьшением пика при 294 нм и увеличением пика при 594 нм. При облучении соединения светом с длиной волны > 600 нм, соединение возвращается к первоначальной открытой форме.

Изучение комплексообразования показало, что лиганд **144** экстрагирует все пикраты щелочных металлов кроме лития, не обнаруживая значительной разницы в степени экстракции для открытой и закрытой форм. Соединение **143** в большей степени экстрагирует NaPic и также не проявляет существенных различий между поведением открытой и закрытой форм.

В работе [80] был представлен синтез и изучение комплексообразующих свойств нового тиофенсодержащего азраун-эфира **145**. Синтез осуществлялся согласно схеме 45:

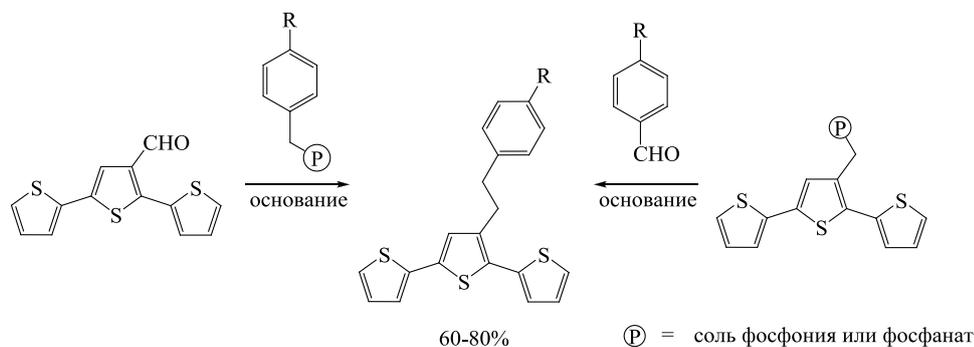
Схема 45



В результате исследования комплексообразования методом спектрофотометрического титрования были получены значения логарифмов констант устойчивости комплексов для открытой и закрытой форм лиганда **145**. Для открытой формы значения $\log K$ составили 2.3, 5.4 и 2.95 для Na^+ , Ca^{2+} (в ацетонитриле) и Ag^+ (в метаноле) соответственно. Значения, полученные для закрытой формы, составили 1.6, 1.7 и 1.74. Полученные значения свидетельствуют о том, что катионы, связанные открытой формой **145**, могут быть высвобождены в процессе фотоциклизации.

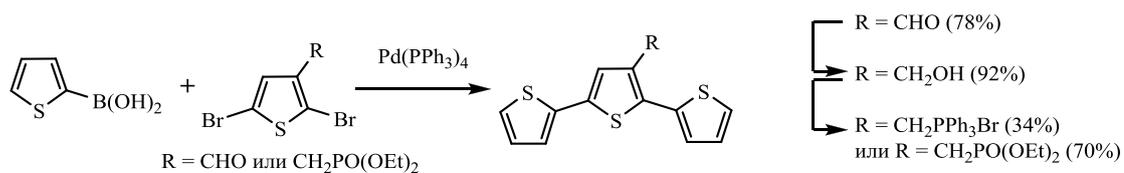
Введение стирил-краун-эфирного фрагмента в тиофеновое ядро по методу Виттига-Хорннера рассмотрено в статье [81].

Схема 46



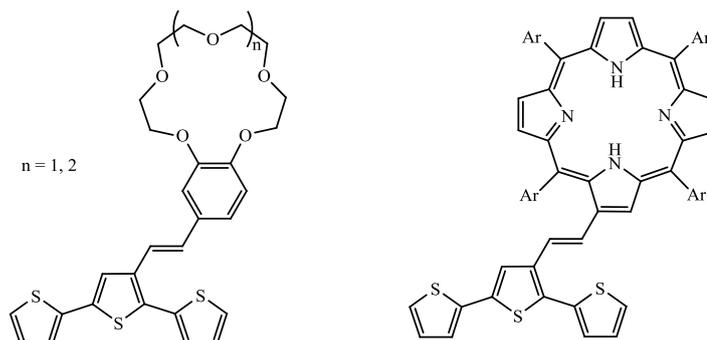
Исходный олиготиофен был получен реакцией кросс-сочетания по методу Сузуки:

Схема 47



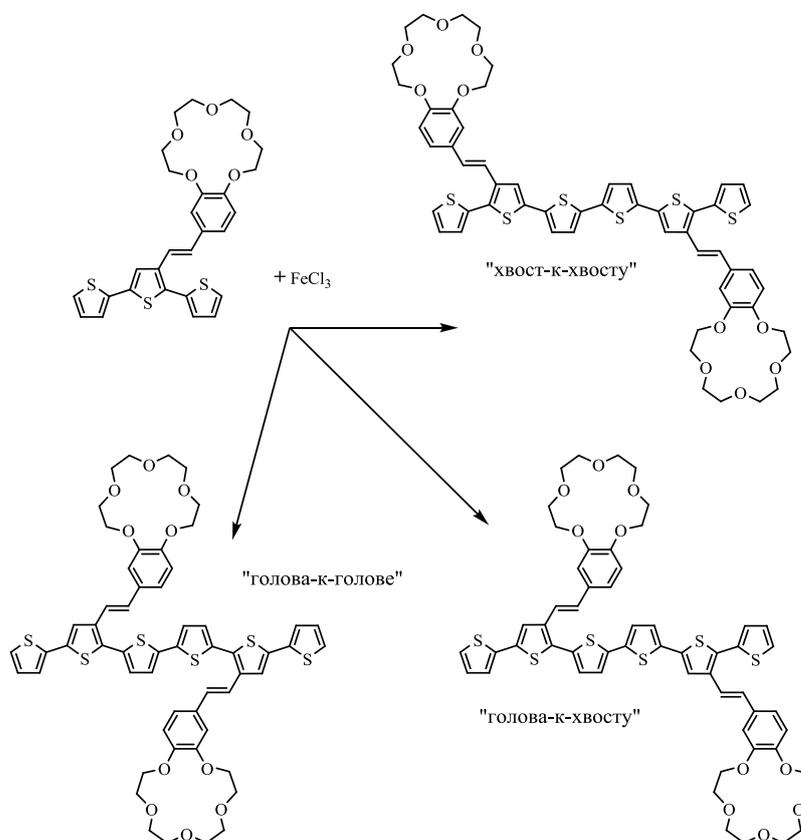
Таким образом возможно введение различных заместителей, в том числе стирил-краун-эфиров:

Схема 48



Из подобных соединений можно синтезировать краунсодержащие димеры, содержащие шесть тиофеновых фрагментов олигомеризацией в присутствии FeCl_3 :

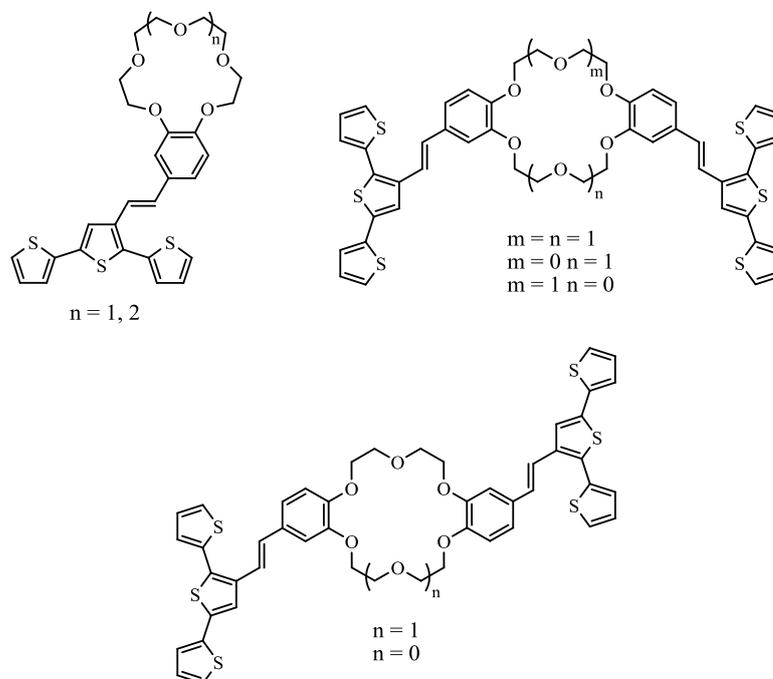
Схема 49



В работе [82] было доказано образование соединения типа «голова-к-голове».

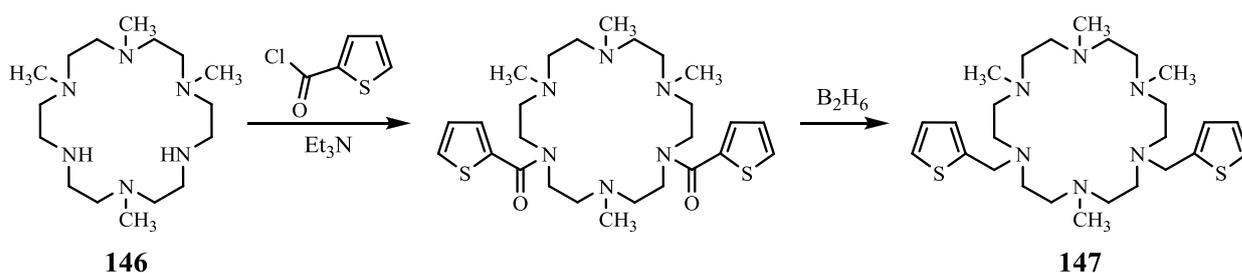
Аналогично, в статье [83] конденсацией 3-формилтиофена и фосфоната 3-замещенного тиофена с различными ароматическими альдегидами и фосфонатами были получены следующие соединения с выходами 59-93%.

Схема 50



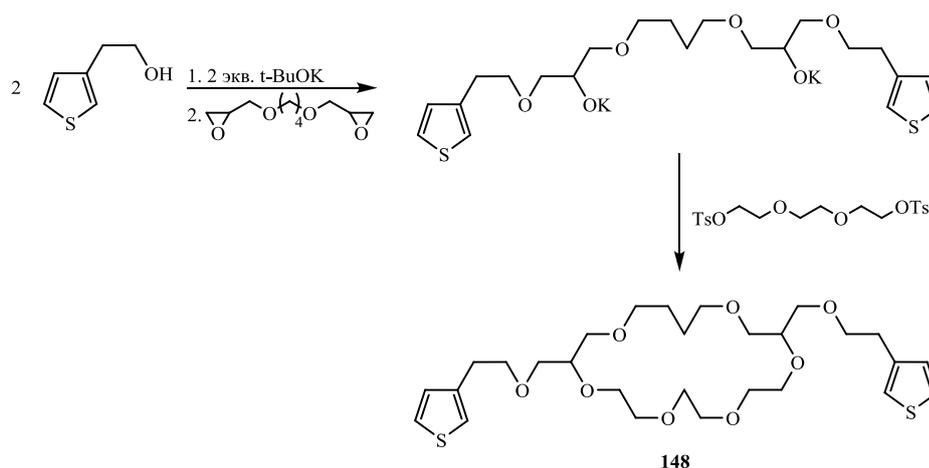
Азакраунсодержащий битиофен **147** получен в работе [84] ацилированием азакраунсоединения **146** и последующим восстановлением карбонильной группы до метиленовой:

Схема 51



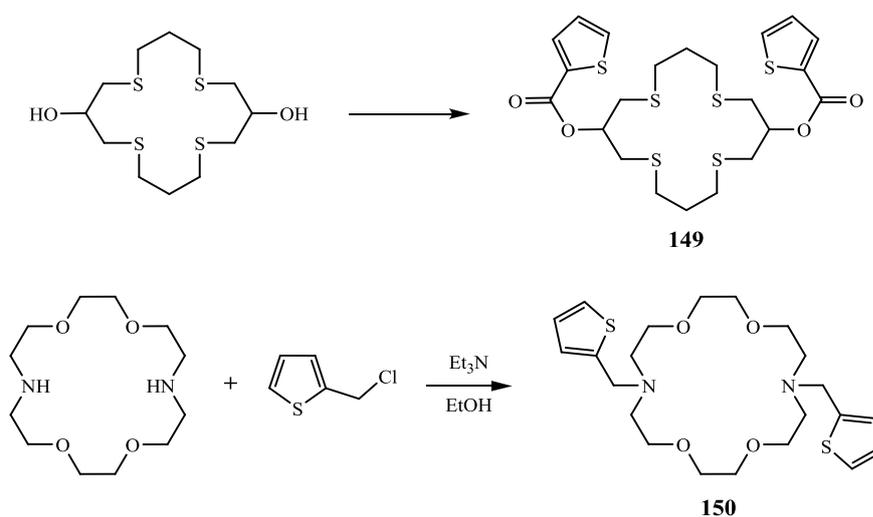
В статье [85] авторами было описано получение соединения **148**, состоящего из двух 3-тиениловых фрагментов, связанных вместе функциональным краун-эфиром, и показано, что соединение образует комплекс с катионом калия по типу гость-хозяин.

Схема 52



Авторами статей [86], [87] были приведены синтез и исследования макроциклических соединений **149**, **150**.

Схема 53



Тиамacroцикл **149** способен к переносу иона Ag^+ , в то время как K^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} и другие катионы практически не переносятся. Хотя селективный транспорт иона Ag^+ наблюдался и в случае использования исходного тиамacroцикла, его эффективность была гораздо ниже. Функционализация значительно модифицирует распознавательные свойства макроцикла и увеличивает его способность к переносу иона металла.

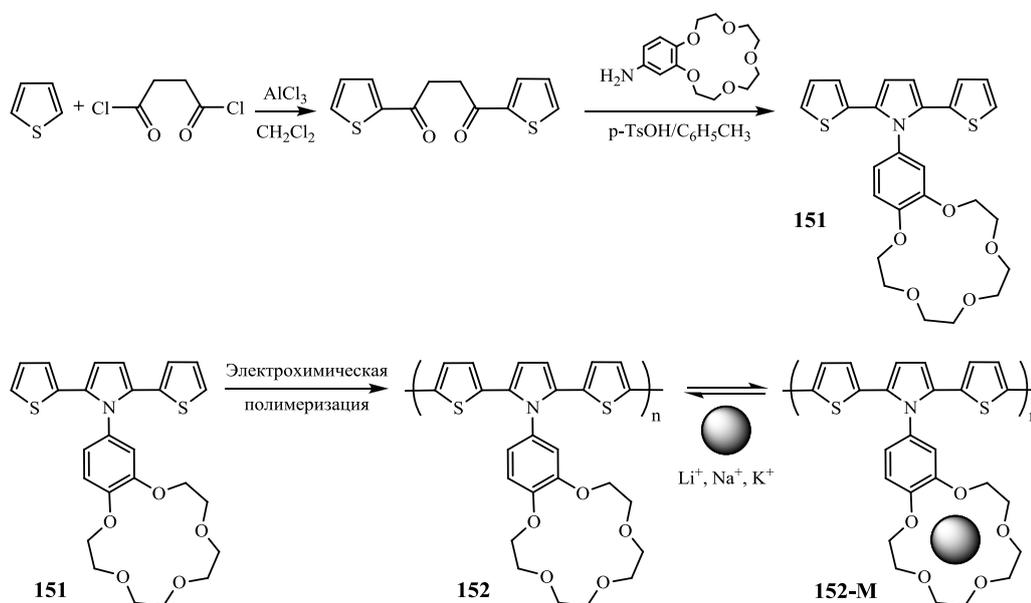
Исследования показали, что тиофенсодержащий диазакраун-эфир **150** способен к транспортировке катионов тяжёлых и переходных металлов, таких как Pb^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} .

В работе [88] приведены синтез бензо-15-краун-5-содержащего соединения, соединённого с тиофеново-пиррольной цепочкой, и исследование селективности соответствующего полимера относительно катионов щелочных металлов.

Синтез мономера **151** осуществлялся в две стадии: тиофен ацилировался до 1,4-ди(тиен-2-ил)бутан-1,4-диона [89], который далее вводился в реакцию Пааля-Кнорра с 4-амино-бензо-15-краун-5 эфиром.

Электрополимеризацию мономера **151** до полимера **152** проводили в растворе $\text{Bu}_4\text{NClO}_4/\text{этанол}$.

Схема 54



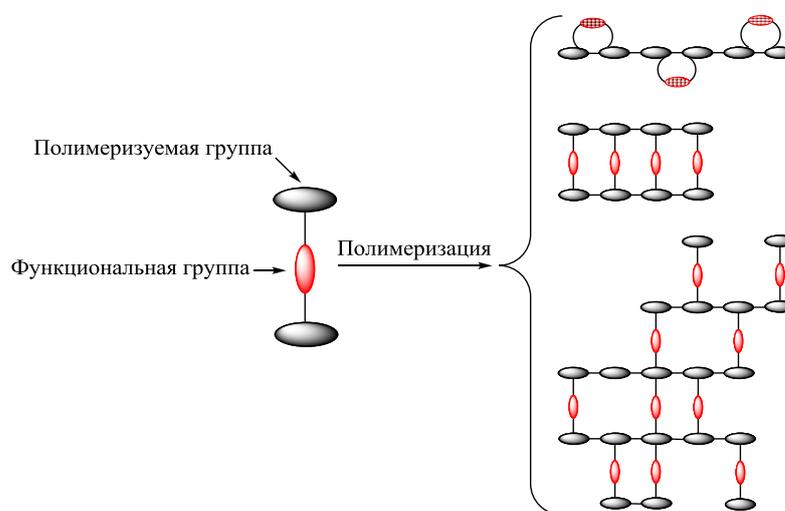
Окислительно-восстановительное поведение полимерной плёнки **152** было изучено методом цикловольтамперометрии, который показал обратимую окислительно-восстановительную пару ($E_{pa} = 0.50$ В, $E_{pc} = 0.38$ В отн. Ag/AgCl). При добавлении перхлоратов Li^+ , Na^+ , K^+ , анодный пик отрицательно сдвигается из-за окисления полимера как в водном, так и в этанольном растворе. Наблюдаемый отрицательный сдвиг может быть вызван образованием комплекса **152-M**, в котором катион связывается макроциклическим фрагментом. Наибольший сдвиг вызывает добавление Na^+ , так как его ионный радиус наиболее подходит по размеру полости макроцикла и уменьшается в ряду $\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+$. Кроме того, сдвиг может быть вызван конформационными изменениями сопряжённой цепи при комплексообразовании. Полученные данные свидетельствуют о возможности использовать полученный полимер **152** в качестве сенсора на катионы этих металлов.

2.4. Макроциклическая полость между последовательно соединёнными тиофеновыми звеньями

Совершенно другой подход состоит в создании макроциклической полости между двумя последовательно соединёнными тиофеновыми фрагментами путём полимеризации

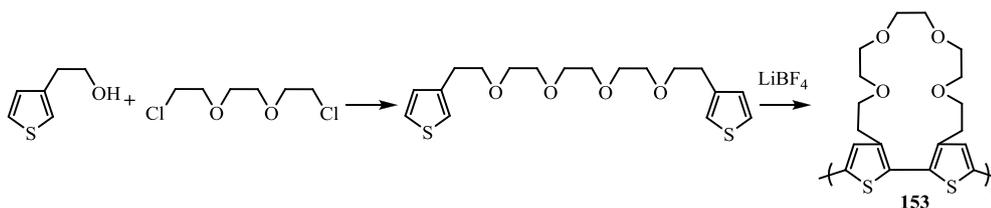
прекурсора, содержащего два тиофеновых цикла, связанных между собой гибкой полиэфирной цепочкой. Полимеризация прекурсора такого типа может привести к трём различным полимерным структурам, а именно: 1) политиофеновая цепочка с макроциклами по бокам; 2) ступенчатый полимер; 3) случайным образом связанный двумерный полимер (схема 55). Хотя образование краун-эфирсодержащих или ступенчатых полимеров является идеальной ситуацией, следует подчеркнуть, что даже при реализации случайного процесса, полимеризация прекурсора всегда приводит к образованию макроциклических полостей с двумя сторонами, состоящими из полиэфирных фрагментов, а двумя другими – из сопряжённых цепей.

Схема 55



Изначально эта идея была разработана в 1990 году группой Ронкали на примере соединения **153** [90] (схема 56).

Схема 56

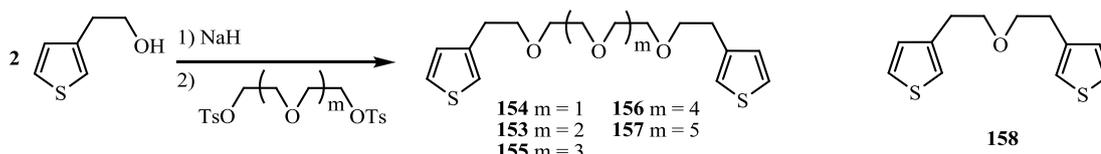


Электрополимеризацию проводили в присутствии LiBF_4 в качестве электролита. Авторы пришли к выводу, что низкое значение потенциала свидетельствует о внутримолекулярном замыкании макроцикла вокруг катиона лития на основе темплатного эффекта. Более поздние повторные исследования опровергли наличие темплатного эффекта [91].

Позднее были синтезированы и исследованы другие двухсторонние тиофеновые прекурсоры, построенные на основе разных полимеризуемых групп и содержащие полиэфирные цепочки разной длины [92-94].

В статье [91] приведены результаты повторного исследования прекурсора **36**, а также других тиофеновых производных, содержащих полиэфирные группы, с помощью методов вольтамперометрии и УФ-спектроскопии.

Схема 57

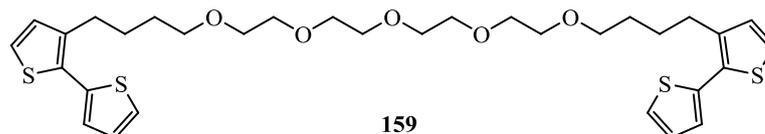


Соединение **158** было получено простым добавлением TsCl к 2-(3-тиенил)этанолату натрия при комнатной температуре в атмосфере аргона (схема 57).

Циклические вольтамперограммы соединения **153** в 10^{-1}M LiBF_4 + пропиленкарбонат демонстрируют необратимый анодный пик при 0.80 В ($\text{Ag}|10^{-1}\text{M}$ Ag^+). При замене LiBF_4 на Bu_4NBF_4 , наблюдался такой же электрохимический отклик с анодным пиком, расположенным в той же области потенциалов. Замена пропиленкарбоната на ацетонитрил вызывает сдвиг потенциала окисления на 0.45 В в сторону положительных значений вне зависимости от катиона электролита. Полученные результаты свидетельствуют о том, что природа катиона не оказывает влияния на электрохимическое поведение соединения **153**. Следовательно, электрополимеризация не может протекать на основе темплатного эффекта, поскольку в этом случае должен присутствовать значительный сдвиг потенциала окисления в присутствии катионов Li^+ .

Авторы статьи [92] синтезировали мономер **159** (схема 58) и проанализировали его электрополимеризацию, а также электрохимические и оптические свойства полученных полимеров в присутствии катионов различных металлов. Мономер **159** был синтезирован по реакции Вильямсона между тетраэтиленгликолем и ω -бромбутил(3-бифтиофеном) [38].

Схема 58

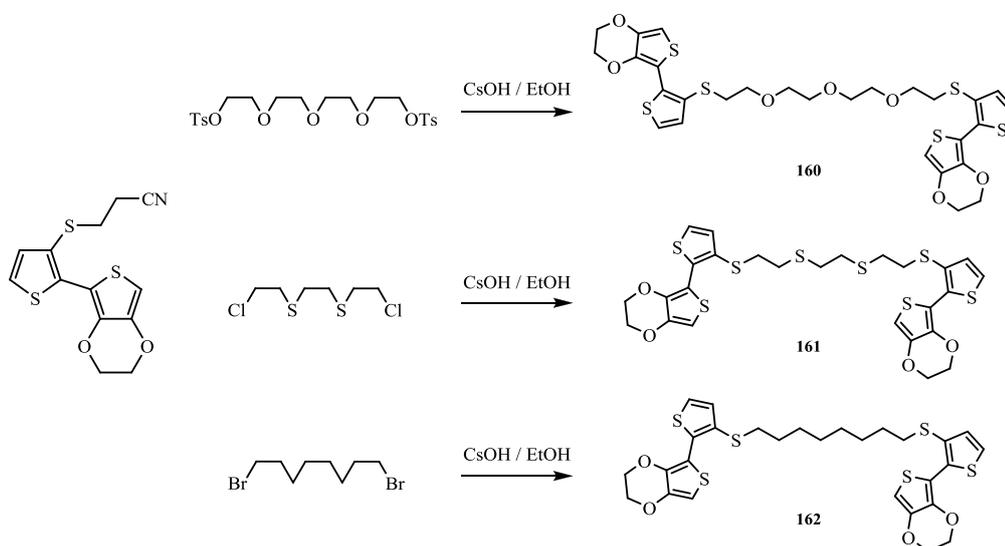


Анализ прекурсора **159** в присутствии катионов Li^+ , Na^+ и Ba^{2+} показал, что природа присутствующего в процессе полимеризации катиона сильно влияет на структуру образующегося полимера. В частности, электрохимические и оптические свойства

полимера, синтезированного в присутствии Ba^{2+} , демонстрируют уменьшение потенциала окисления на 300 мВ и значительный сдвиг в красную область максимума спектра поглощения относительно полимера, синтезированного в присутствии Bu_4N^+ . Полученные результаты предоставляют первые доказательства темплатного эффекта, связанного с взаимодействиями между олигооксиэтиленовыми сегментами и катионами бария в процессе электрополимеризации.

Недавно тот же подход был применён для электрополимеризации новых систем, содержащих два ЭДОТ-тиофеновых фрагмента, соединённых между собой различными цепочками, а именно олигооксиэтиленовой (**160**), олиготиоэтиленовой (**161**) и алкильной (**162**) [93].

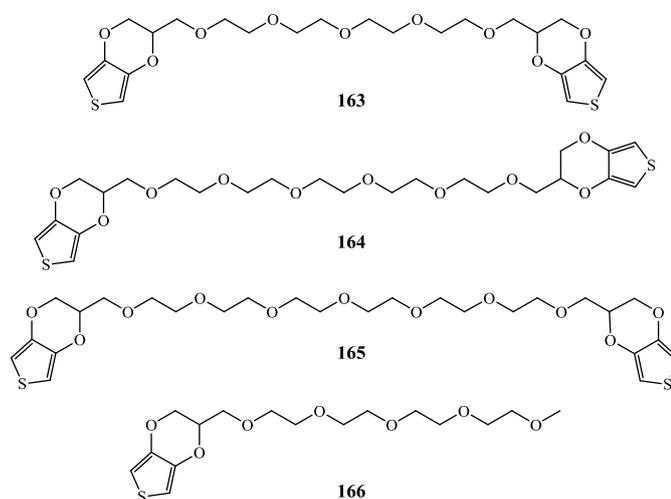
Схема 59



Авторы статьи описывают синтез соединений **160-162** и анализ процесса их электрополимеризации в потенциодинамических и потенциостатических условиях. Электрохимические исследования, проводимые в присутствии катионов различных металлов, демонстрируют, что полимер **161** проявляет незначительную селективность к катионам Cd^{2+} и Pb^{2+} , основанную на стерических эффектах. Полимер **162**, который содержит лишь две сульфидные группы, соединённые с β -углеродными атомами тиофеновых колец, демонстрирует наибольший положительный сдвиг потенциалов анодных пиков. Этот результат указывает на преобладание изменений в электронных эффектах сульфидных групп в случае прямой связи с сопряжённой системой над чувствительностью к катионам.

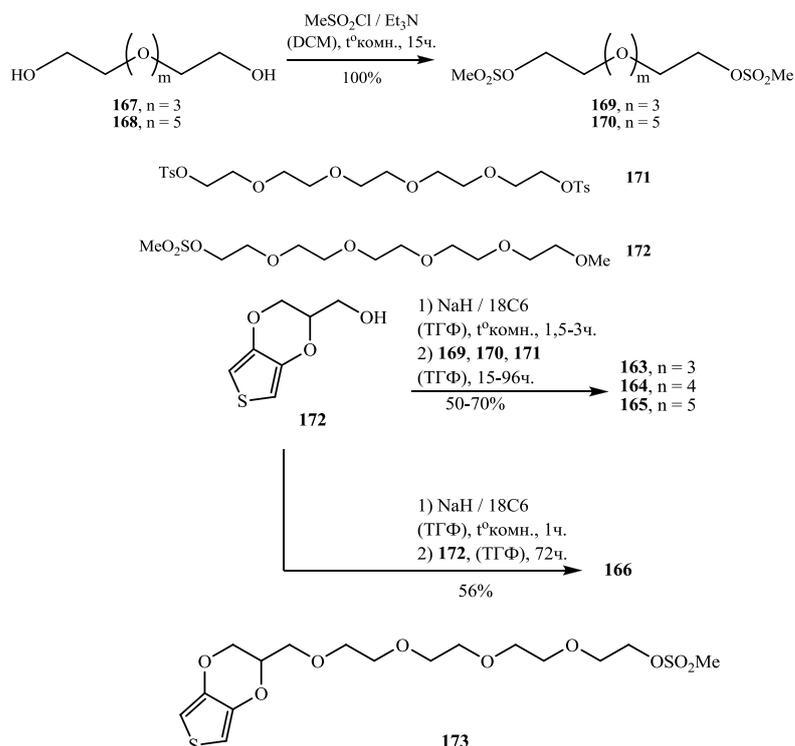
Полимеры на основе прекурсоров, в которых две группы ЭДОТа соединены друг с другом длинной олигооксиэтиленовой цепочкой, демонстрируют другое поведение [94]. В статье был осуществлён синтез следующих соединений (схема 60):

Схема 60



Синтез проводили в соответствии со схемой 61:

Схема 61



Соединения **163-166**, **173** взаимодействуют с катионами металлов подобно краун-эфирам, образуя псевдомacroциклическое переходное состояние.

Соединения **163-166** были электрополимеризованы в растворе CH₃CN, содержащем 0.1 М Bu₄NClO₄ и 0.01-0.03 М прекурсора.

Для проведения цикловольтамперометрического анализа были использованы растворы полимеров в ацетонитриле в присутствии различных катионов металлов.

В связи со схожестью эффектов, полученных для двухзарядных катионов (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), в серии экспериментов изучалось только комплексообразование с катионом бария.

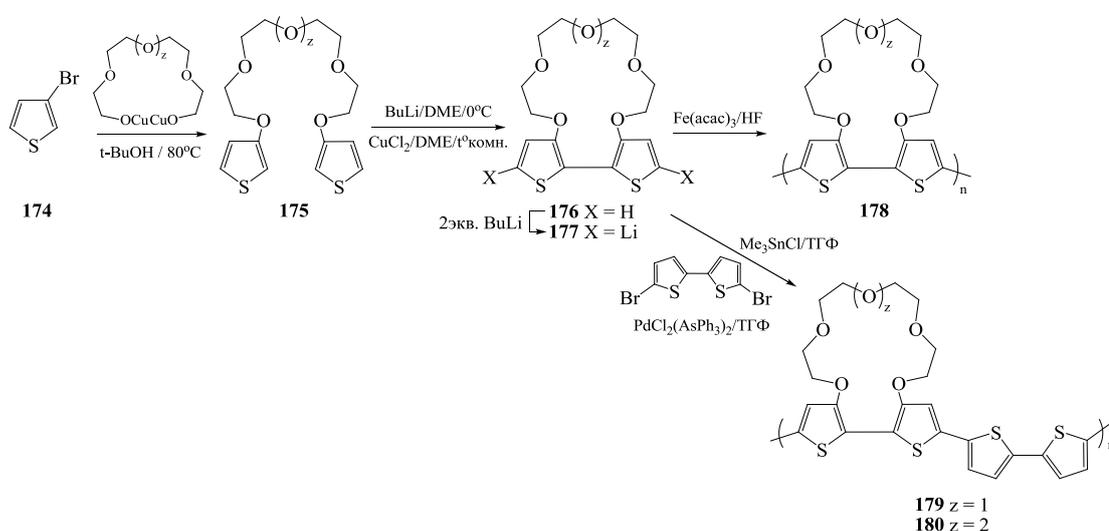
В присутствии Bu_4N^+ , анализ цикловольтамперограмм различных полимеров показал наличие двух одноэлектронных волн с потенциалами около -0.10 и $+0.20$ В при сканировании от -0.30 В. В то время как вторая волна наиболее выражена для полимеров **163** и **165**, в случае полимеров **164** и **166** более интенсивна первая волна, причём при переходе от **164** к **166** наблюдается сдвиг потенциала первой волны на $50-70$ мВ в катодную область. Эти различия, вероятно, отражают степень сопряжения в полимерах и предполагают существование оптимальной длины олиго(оксиэтилен)овой цепи при сохранении эффективного сопряжения.

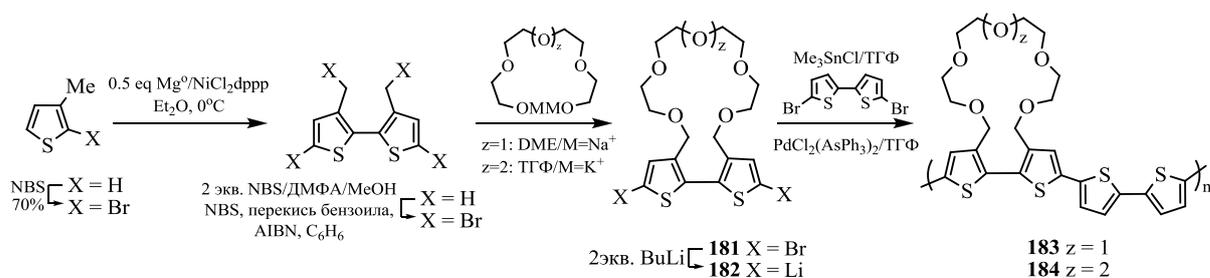
Для всех полимеров замещение Bu_4N^+ последовательно на Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} привело к постепенному положительному сдвигу потенциалов двух анодных пиков. В каждом случае наиболее сильный сдвиг наблюдался в присутствии катионов двухвалентных металлов.

В работах [95-99] описаны молекулярные сенсоры, содержащие краун-эфиры на основе политиофенов, которые образуют достаточно прочные комплексы. В полимерах **178-180** атомы кислорода краун-эфира непосредственно соединены с тиофеновыми кольцами, в то время как полимеры **183** и **184** содержат метиленовый спейсер между краун-эфиром и полимером.

Полный синтез полимеров показан на схеме 62.

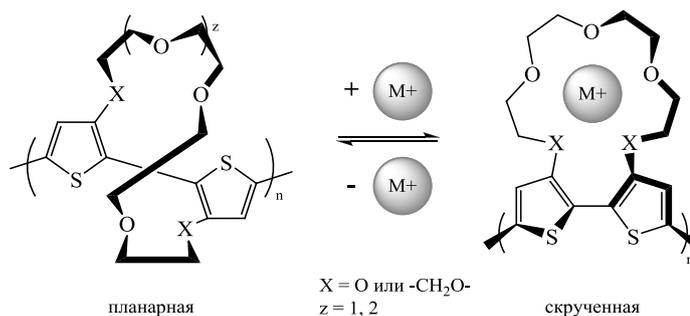
Схема 62





Ион-селективный краун-эфир является распространённым примером компонента молекулярного сенсора [100]. Известно, что изгибание полимера зависит от планарности системы, что может влиять на проводимость и понижать её значение на пять порядков и более [101]. Структуры **178-180**, **183**, **184** были выбраны для демонстрации двух новых принципов дизайна. Во-первых, они показывают, что связывание катиона может непосредственно контролировать конформацию полимерной цепи. Изучаемые системы претерпевают конформационные изменения в результате взаимодействия с катионами щелочных металлов.

Схема 63



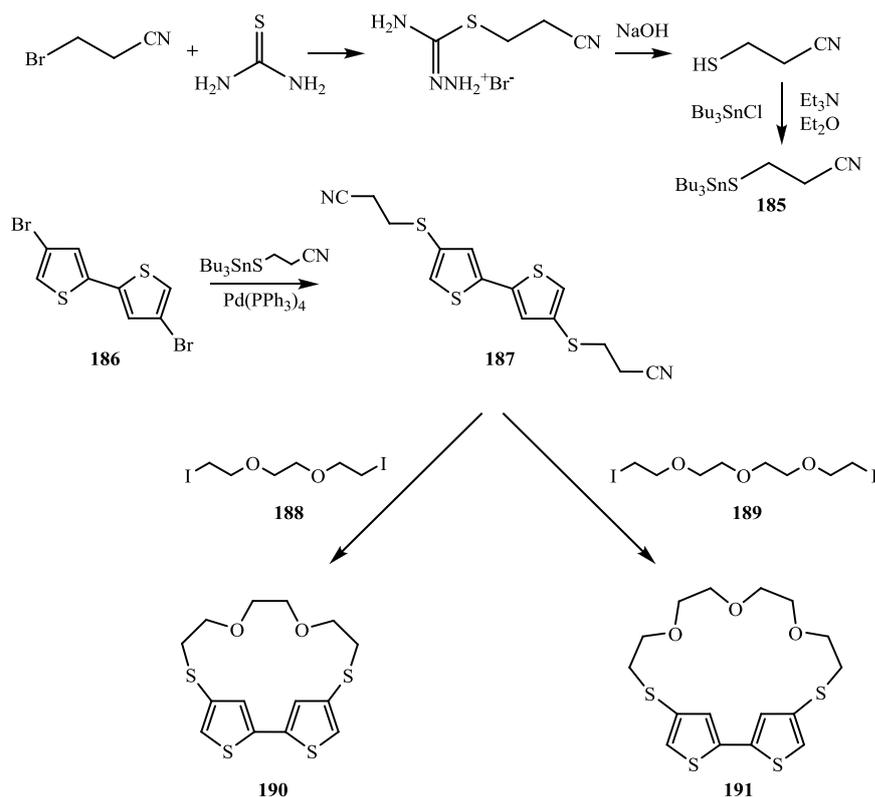
Степень скручивания зависит от размера иона металла и полости макроцикла. Во-вторых, авторы исследовали электронное и электростатическое влияние комплексообразования на атомы кислорода, сопряжённые с π -системой полимерной цепи.

Было отмечено, что соответствующие полимеры при взаимодействии с ионами K^+ , Na^+ , Li^+ показывают значительный сдвиг λ_{max} полос поглощения в электронных спектрах, проявляя свойства оптических сенсоров.

Соединения **183**, **184**, в которых оксиэтиленовая цепочка соединена с тиофеновым ядром через CH_2 -группу, менее чувствительны к ионам щелочных металлов, как из-за стерических причин, так и из-за потери электростатического взаимодействия между терминальными атомами кислорода и тиофеновой цепочкой.

Результаты синтеза и исследования сенсорных свойств другого класса полимеров, содержащих заранее сформированную краун-эфирную полость, опубликованы в статье [102]. Синтез осуществлялся согласно схеме 64:

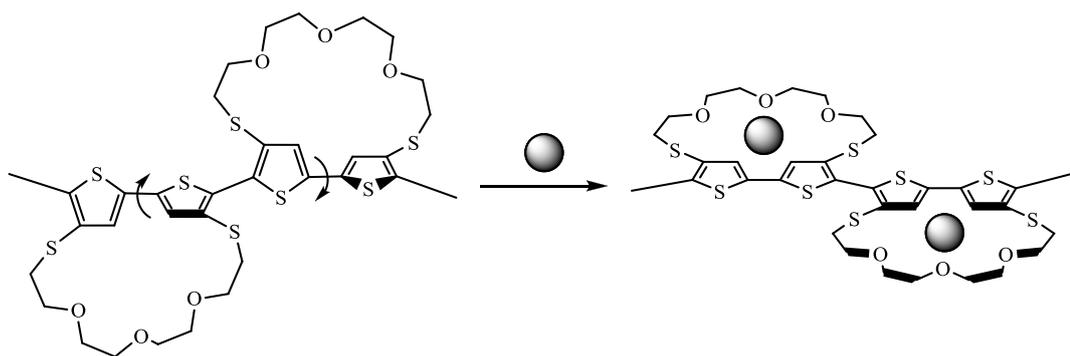
Схема 64



Спектры поглощения, записанные в хлористом метиле, показали, что соединение **191** поглощает в более коротковолновой области, нежели соединение **190** (306 нм и 333 нм соответственно). Это связано с большей величиной двугранного угла между двумя тиофенами, что вызвано размером полиэфирной петли в соединении **191**.

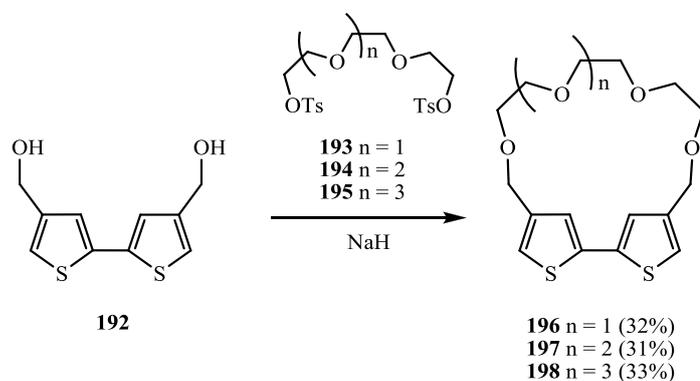
Оба соединения легко электрополимеризуются в соответствующие полимеры. Более короткое эффективное сопряжение, связанное с более искажённой структурой битиофена **191**, также проявляется в более высоком потенциале окисления соответствующего полимера. Анализ циклических вольтамперограмм полимеров в присутствии катионов различных металлов показал, что полимер **190** не очень чувствителен к присутствию металлов, в то время как для полимера **191** замена Bu_4N^+ на Li^+ приводит к отрицательному сдвигу основного потенциала анодного пика на 100 мВ. Такое электрохимическое поведение полимера **191** в присутствии катионов лития может интерпретироваться как результат действия двух противоположных эффектов, а именно чисто кулоновскими и индуктивными электронными эффектами, которые должны вызывать увеличение окислительного потенциала, и конформационным эффектом, в случае которого комплексообразование с катионом металла вызывает планаризацию π -сопряжённой системы и, следовательно, уменьшение потенциала окисления (схема 65).

Схема 65



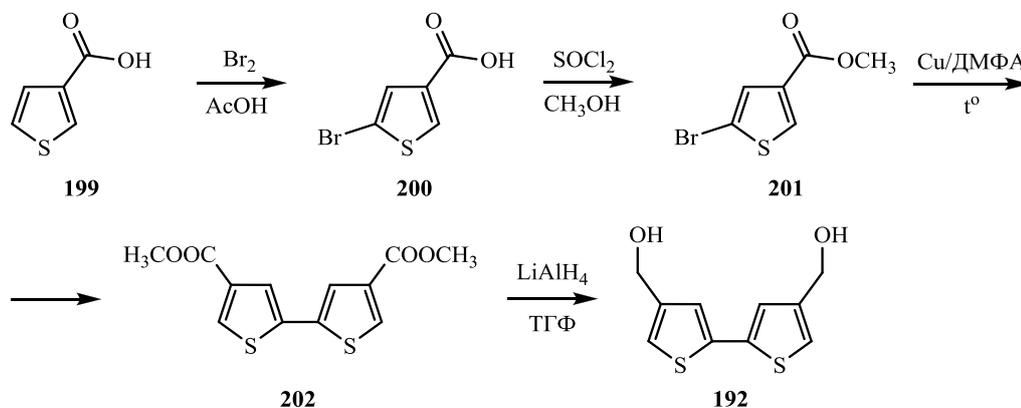
Теми же авторами [103] был опубликован синтез и исследование свойств макроциклических систем **196-198**. Соединения были получены макроциклизацией 4,4'-бис(гидроксиметил)-2,2'-битиофена **192** с дитозилатами **193-195** (схема 66).

Схема 66



Диол **192** был получен из тиофен-3-карбоновой кислоты в четыре стадии, включающих последовательно бромирование Br_2 в уксусной кислоте [104], этерификацию SOCl_2 в метаноле [105], сочетание по реакции Ульманна [106] и восстановление LiAlH_4 в ТГФ.

Схема 67

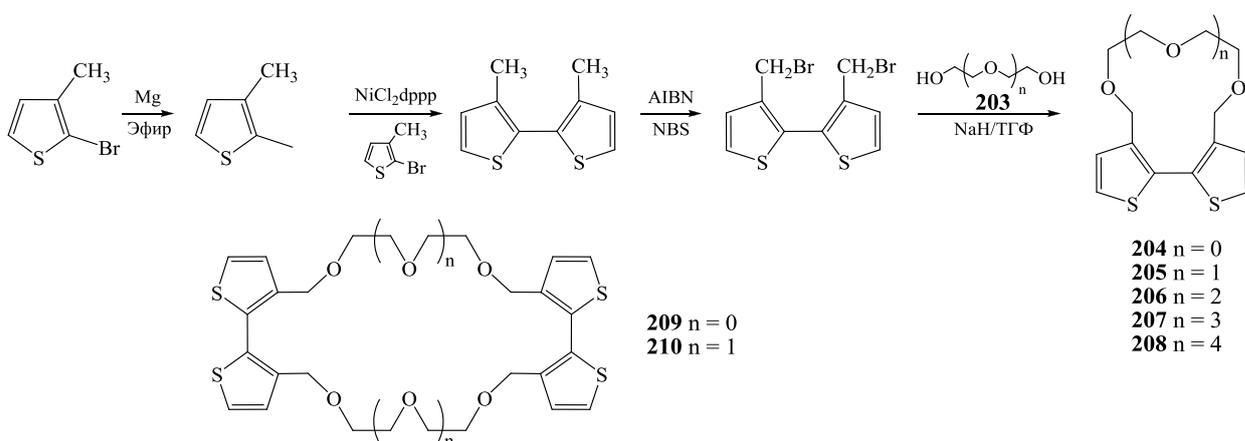


Максимум длинноволновой полосы поглощения соединения **196** обнаруживается при 310 нм и незначительно сдвигается в синюю область при увеличении длины полиэфирной цепи. Успешно электрополимеризовать удалось лишь соединение **196**. Образующийся полимер **197** не прикрепляется к электроду, а **198** образует либо растворимый полимер, либо пассивирует поверхность электрода. Электрохимические свойства полимеров **196** и **197** были исследованы методом цикловольтамперометрии с использованием раствора электролита без мономера. Цикловольтамперограммы полимеров **196** и **197** демонстрируют потенциалы анодного пика при 1.10 В и 1.13 В соответственно. Более высокое значение, полученное для полимера **197**, отражает меньшую длину сопряжения, вызванную большим стерическим эффектом более длинной полиэфирной цепи.

Анализ комплексообразующих свойств полимеров **196** и **197** в присутствии катионов различных металлов показал, что в случае полимера **197** замена Bu_4N^+ на Li^+ , Ag^+ или Ba^{2+} не вызвала изменений в электрохимическом отклике, в то время как для полимера **196** замена Bu_4N^+ на Li^+ привела к отрицательному сдвигу потенциала анодного пика на 70 мВ. Катионы других металлов не вызывали изменений в цикловольтамперограмме. Авторы предположили, что комплексообразование катионов лития по краун-эфирному фрагменту приводит к планаризации битиофеновой цепи, находящейся изначально в скрученной конформации.

В работе [107] был опубликован синтез серии краунсодержащих тиофеновых производных из 3,3'-диметил-2,2'-битиенилена (схема 68).

Схема 68

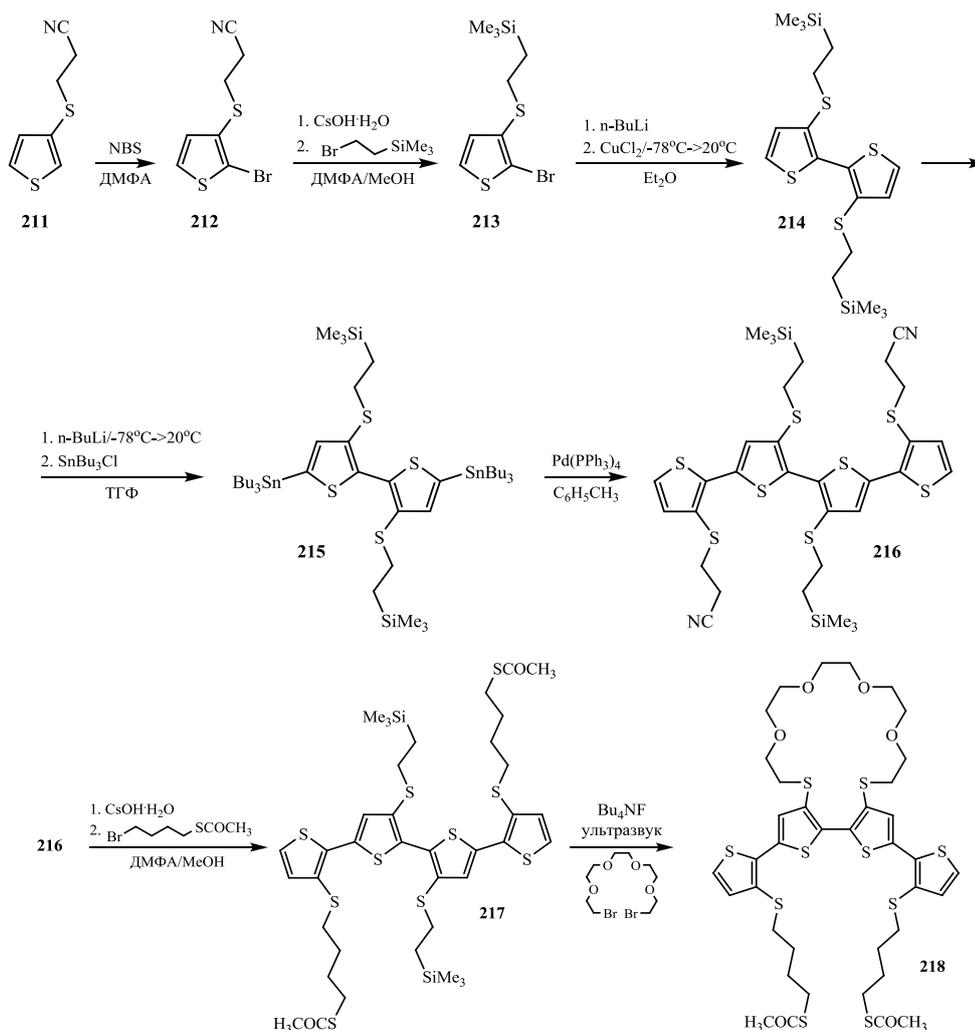


Краун-эфиры **204-208** были синтезированы реакцией сочетания 2-бром-3-метилтиофена по методу Кумада [108], за которым следовало бромирование боковой цепи и реакция с полиэтиленгликолем. В случае, когда $n = 1,2$, в результате колоночной

хроматографии были выделены не только циклические продукты 1:1 **204**, **205**, но и 2:2 **209** и **210**. Образование краун-эфиров **209**, **210** было объяснено темплатным эффектом катиона.

В работе [109] был осуществлён синтез и исследование комплексообразующих свойств соединения **218**. Синтез осуществлялся согласно методике, описанной ранее [110] по схеме 69:

Схема 69



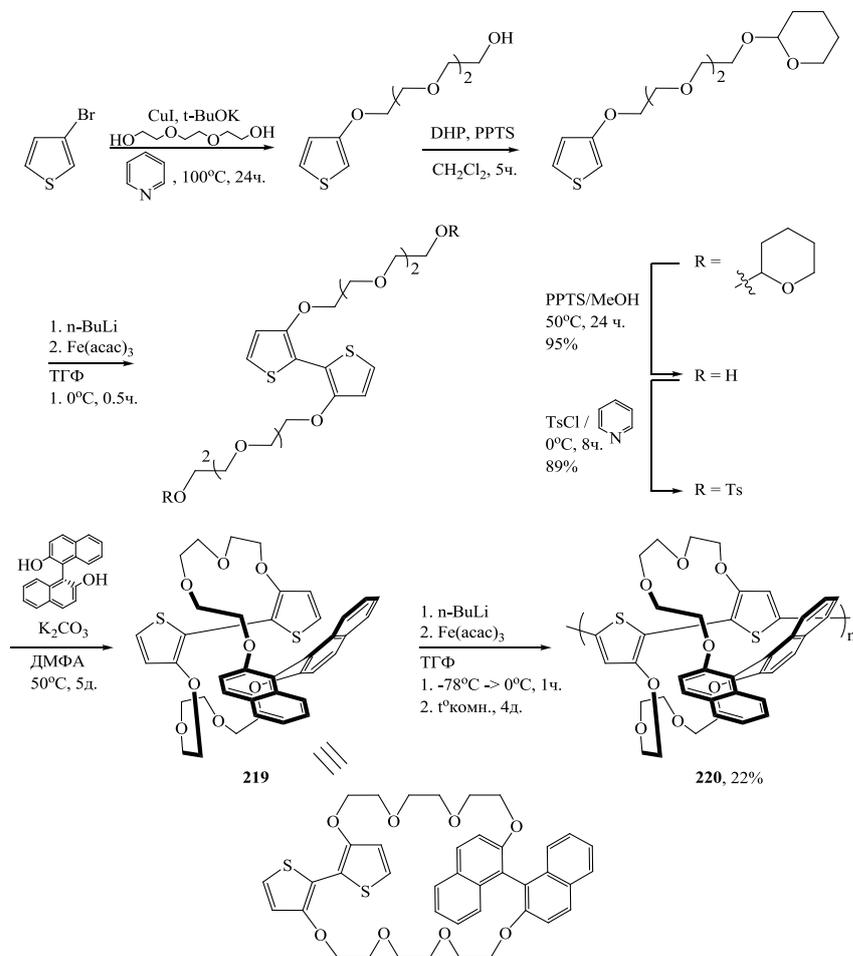
Комплексообразующие свойства лиганда **218** исследовались с помощью методов оптической спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Данные спектров поглощения показали, что соединение **218** способно к комплексообразованию с катионом Pb^{2+} . Спектр поглощения **218** имеет два максимума при 279 и 380 нм. Добавление Pb^{2+} вызывает увеличение интенсивности обеих полос поглощения. Наличие изобестической точки при 398 нм говорит о взаимопревращении двух форм. Добавление одного эквивалента Pb^{2+} вызывает гипсохромный сдвиг максимума при 380 нм на 5 нм, что указывает на уменьшение π -сопряжения тетраиофеновой цепи и может быть приписано

увеличению степени скрученности вокруг центральной связи. При добавлении избытка Pb^{2+} спектр поглощения не меняется, что позволяет предположить образование комплекса состава 1:1.

Цикловольтамперограмма лиганда **218** имеет две одноэлектронные обратимые волны окисления, свидетельствующие об образовании катион-радикала ($E_{pa}^1 = 0.86$ В) и дикатиона ($E_{pa}^2 = 0.99$ В) тетрадиофеновой цепи. Постепенное добавление Pb^{2+} к раствору **218** вызывает уменьшение интенсивности первого пика окисления, который полностью исчезает после добавления одного эквивалента Pb^{2+} . Первый и второй пики окисления испытывают положительный сдвиг на 160 и 30 мВ соответственно. Полученный результат может быть связан с кулоновским отталкиванием между Pb^{2+} и катион-радикалом или дикатионом тетрадиофенового скелета, а также с положительным мезомерным эффектом двух атомов серы краун-эфира, вызванным участием их неподелённых электронных пар в процессе комплексообразования с Pb^{2+} .

Авторами статьи [111] был осуществлён многостадийный синтез хирального политиофена с бинафтилкраун-эфирными полостями согласно схеме 70:

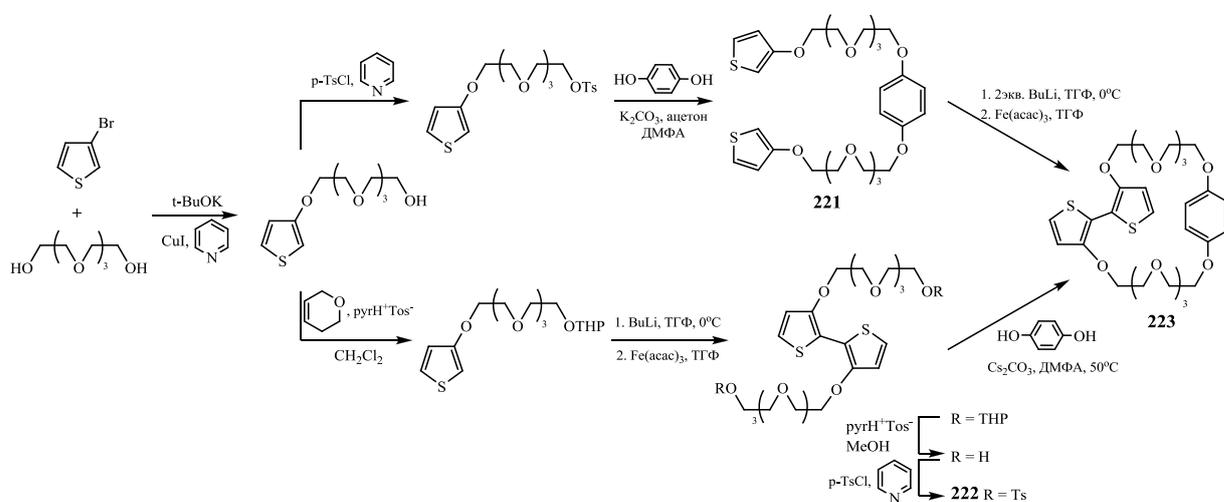
Схема 70



Политиофен **220** был получен с 22% выходом из соответствующего мономера **219** полимеризацией с использованием $\text{Fe}(\text{acac})_3$ в качестве катализатора.

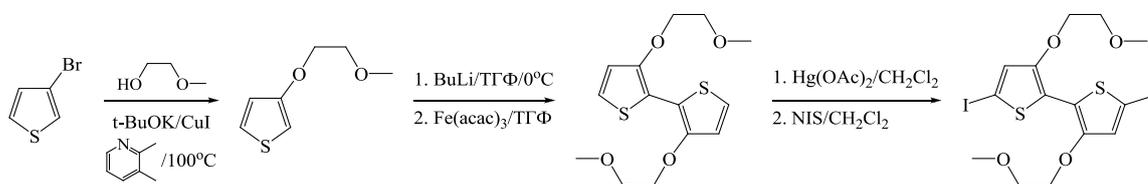
В работе [112] представлен синтез нового политиофенового проводящего псевдополиротоксана, демонстрирующего обратимое затухание проводимости и анодный сдвиг окислительно-восстановительного потенциала в присутствии π -дефицитного 4,4'-бипиридила. Синтез исходного мономера **223** осуществлялся двумя независимыми путями. В первом макроцикл замыкался путём окислительного сочетания дилитиевых фрагментов **221** под действием $\text{Fe}(\text{acac})_3$. Альтернативный подход заключался в макроциклизации **222** вокруг иона цезия под действием темплатного эффекта (схема 71).

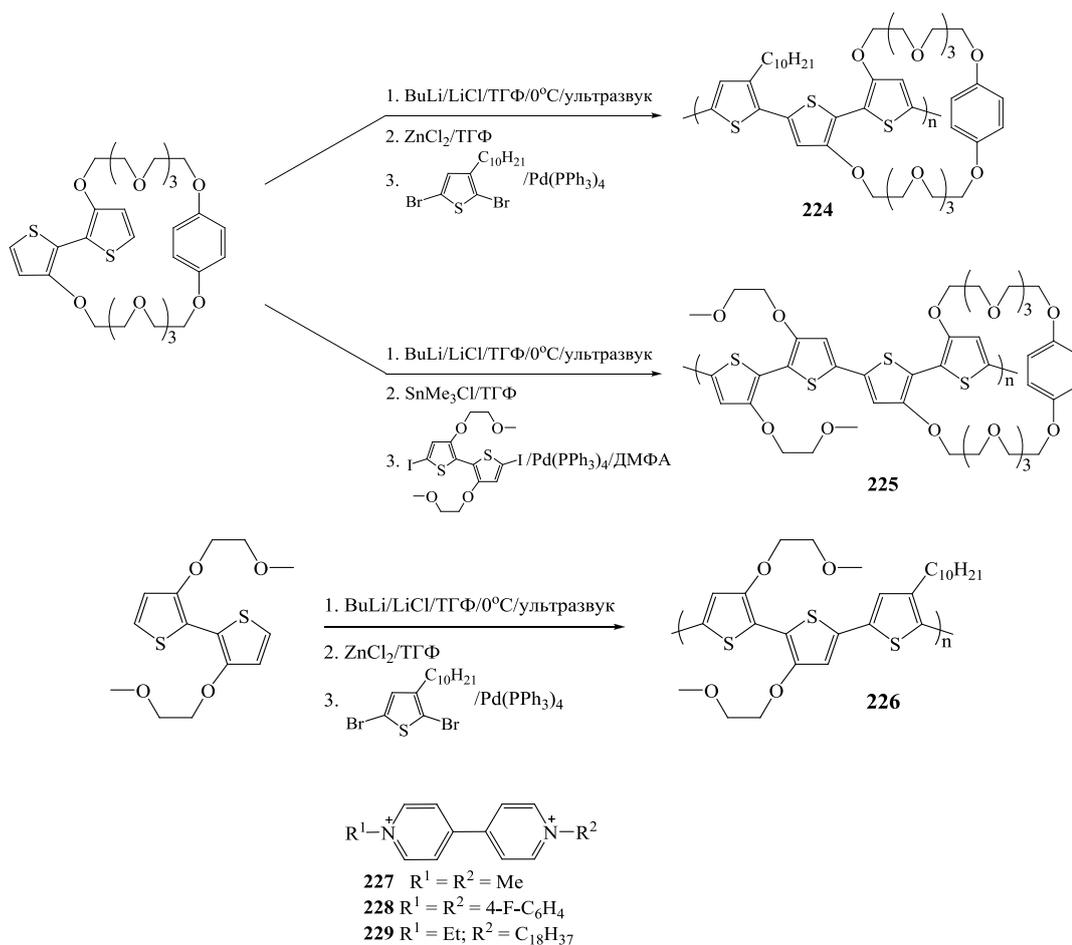
Схема 71



В продолжение предыдущей работы, те же авторы опубликовали статью [113], посвящённую синтезу новых политиофенов, способных образовывать комплексы с электрон-акцепторными паракватами **227-229** (схема 72).

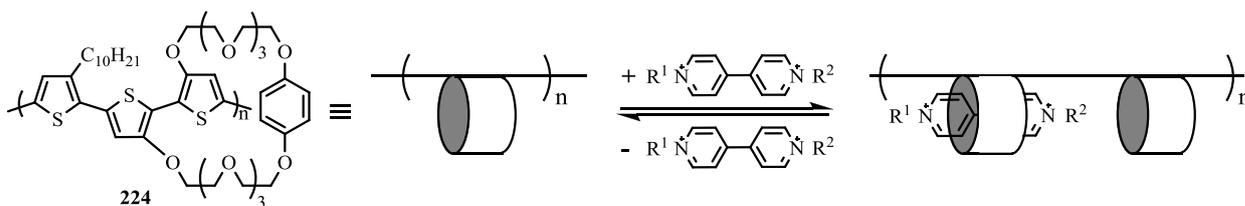
Схема 72





Сенсорные свойства полимеров **224-226** изучались методом цикловольтамперометрии. Схема комплексообразования параквата с полимерами представлена на схеме 73 на примере полимера **224**.

Схема 73

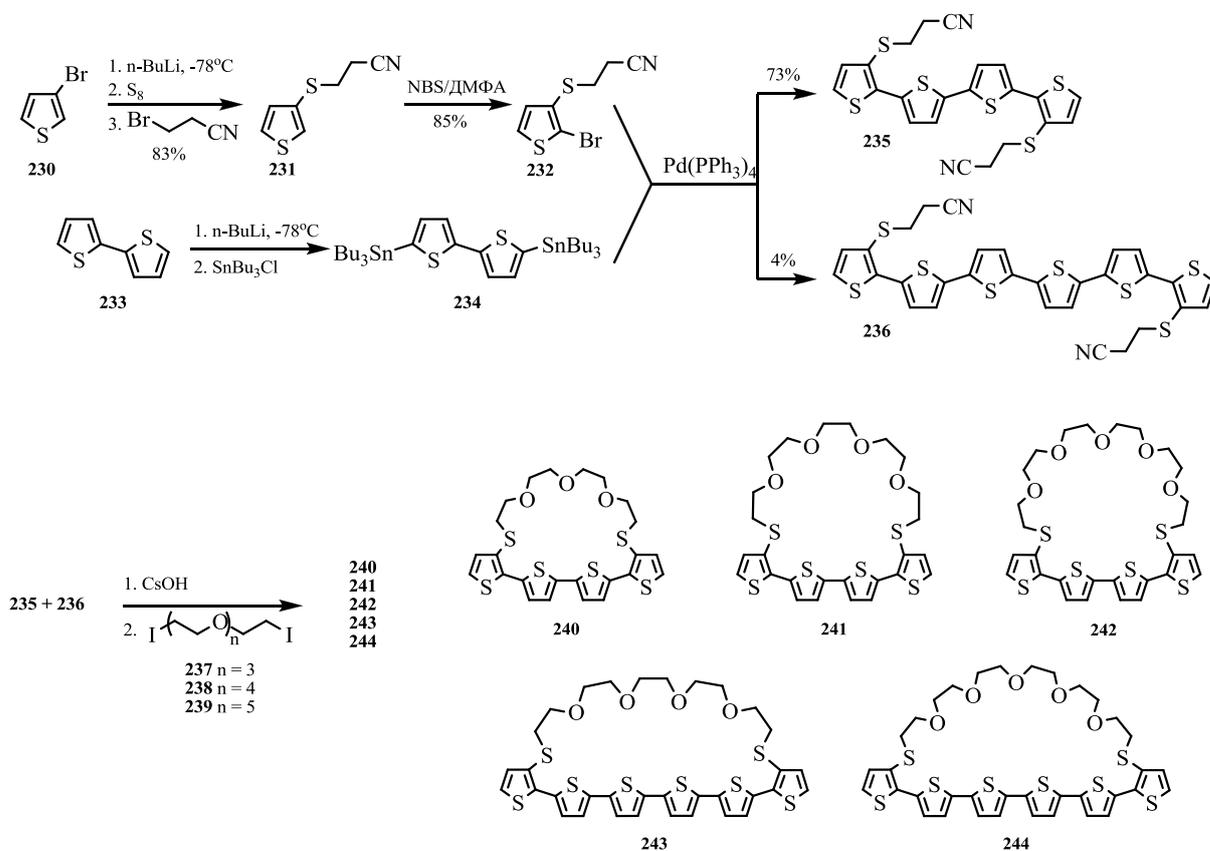


Полимер **224** проявляет селективность по отношению к наиболее сильному акцептору **228**, который вызывает положительный сдвиг окислительного потенциала на 100 мВ. **225** демонстрирует положительный сдвиг окислительного потенциала на 40 мВ при взаимодействии с **227**. Взаимодействие полимера **226** с акцептором **228** также вызывает положительный сдвиг на 40 мВ.

2.5. Олиготиофены, входящие в состав макроцикла

Олиготиофеновые цепочки могут являться частью макроцикла. Варьированием реагентов можно получать такие макроциклы различных размеров. В статье [114] были синтезированы олиготиофены **240-244**, в которых полиэфирная петля соединена по двум фиксированным точкам сопряжённой цепи. В таких системах комплексообразование с катионами металлов может использоваться как движущая сила, вызывающая геометрические изменения в структуре сопряжённой системы и, следовательно, меняющая электронные свойства.

Схема 74

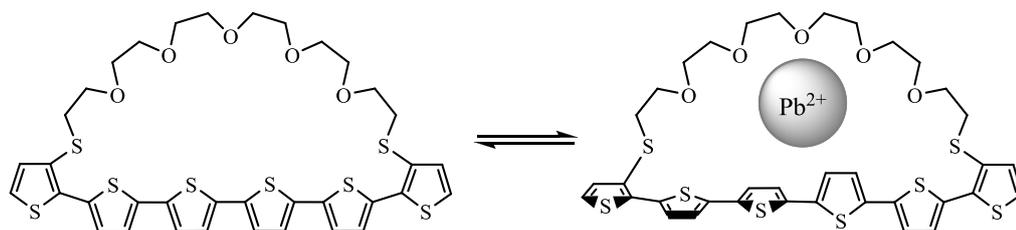


Макроциклы, содержащие 4 и 6 тиофеновых фрагментов, были синтезированы в соответствии со схемой 74. Подход авторов заключался в получении олиготиофенов, обладающих двумя защищенными тиольными группами в положении 3 терминального тиофенового кольца (соединения **235** и **236**). Затем, с помощью CsOH были сняты защитные группы и проведены реакции замыкания цикла с α,ω -дидодоолигооксиэтиленами **237-239** в условиях высокого разбавления. Продукты реакции кросс-сочетания **235** и **236** не разделялись и вводились вместе в дальнейшие реакции, поэтому олиготиофены **243** и **244** были получены с низкими выходами.

Анализ комплексообразующих свойств методом ^1H ЯМР спектроскопии показал, что добавление катионов щелочных металлов не оказывает влияния на ^1H ЯМР спектр, в то время как катионы Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} вызывают значительные изменения в химических сдвигах алифатических протонов полиэфирной цепи, что подтверждает комплексообразование с участием макроциклической полости. Образование комплекса состава 1:1 было подтверждено методом масс-спектрометрии. Константы устойчивости комплексов растут с увеличением размера макроцикла и достигают максимального значения для соединения **242** с катионами Ba^{2+} .

Спектры поглощения соединений **243** и **244** имеют два пика при 380 и 440 нм. Это свидетельствует о сосуществовании двух отдельных сопряжённых отрезков, созданных вращением вокруг одинарной связи в середине молекулы, разделённой таким образом на два квази-ортогональных триптофеновых сегмента. Добавление Pb^{2+} к раствору соединений **243** и **244** вызывает снижение интенсивности максимума ДПП при 440 нм и одновременное увеличение полосы при 380 нм, что свидетельствует о взаимопревращении двух отдельных форм (схема 75).

Схема 75

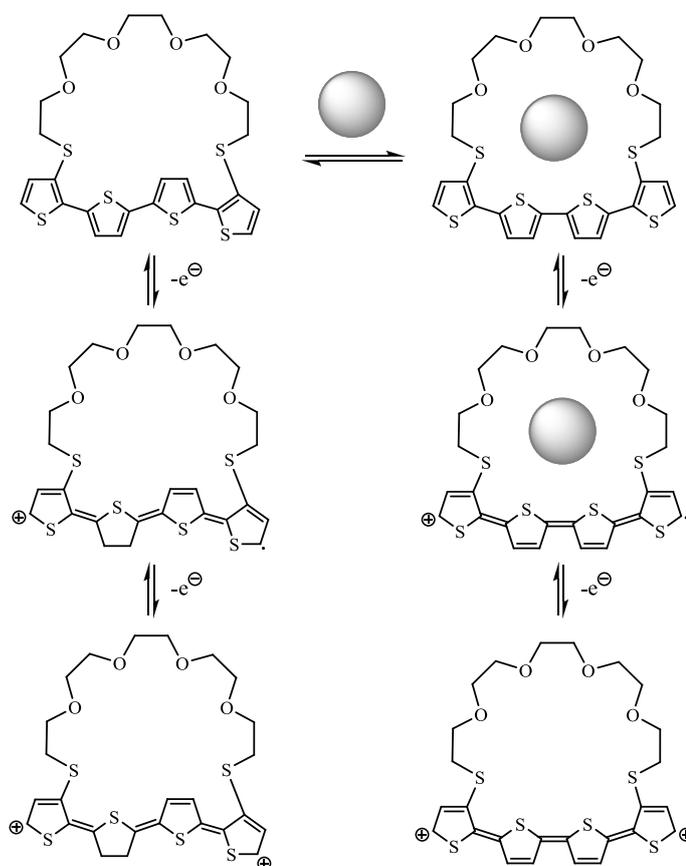


Комплексообразующие свойства соединений **241** и **242** были изучены с помощью цикловольтамперометрии в присутствии Ba^{2+} , Sr^{2+} и Pb^{2+} . В отсутствие катионов металлов цикловольтамперограмма демонстрирует две одноэлектронные обратимые волны окисления с E°_1 и E°_2 при 0.90 и 1.10 В, соответствующие образованию катион-радикала и дикатиона. В зависимости от величины константы связывания, добавление избыточного количества катионов металлов в раствор соединений **241** и **242** вызывает незначительный положительный или отрицательный сдвиг E°_1 и всегда отрицательный сдвиг E°_2 .

Это необычное поведение было приписано авторами различным конформациям, которые принимает соединение в процесс комплексообразования. Кристаллографические данные показали, что при отсутствии молекулы-гостя, четырёхтифеновая цепочка существует в *анти-анти-син* конформации. Комплексообразование с катионом металлов заставляет макроциклическую полость принять оптимальную геометрию для комплексообразования, в частности, сократить расстояние между двумя атомами серы.

Это накладывает ограничения на сопряжённую цепь, и после переворота одного тиофенового кольца, система принимает *анти-син-анти* конформацию (схема 76).

Схема 76

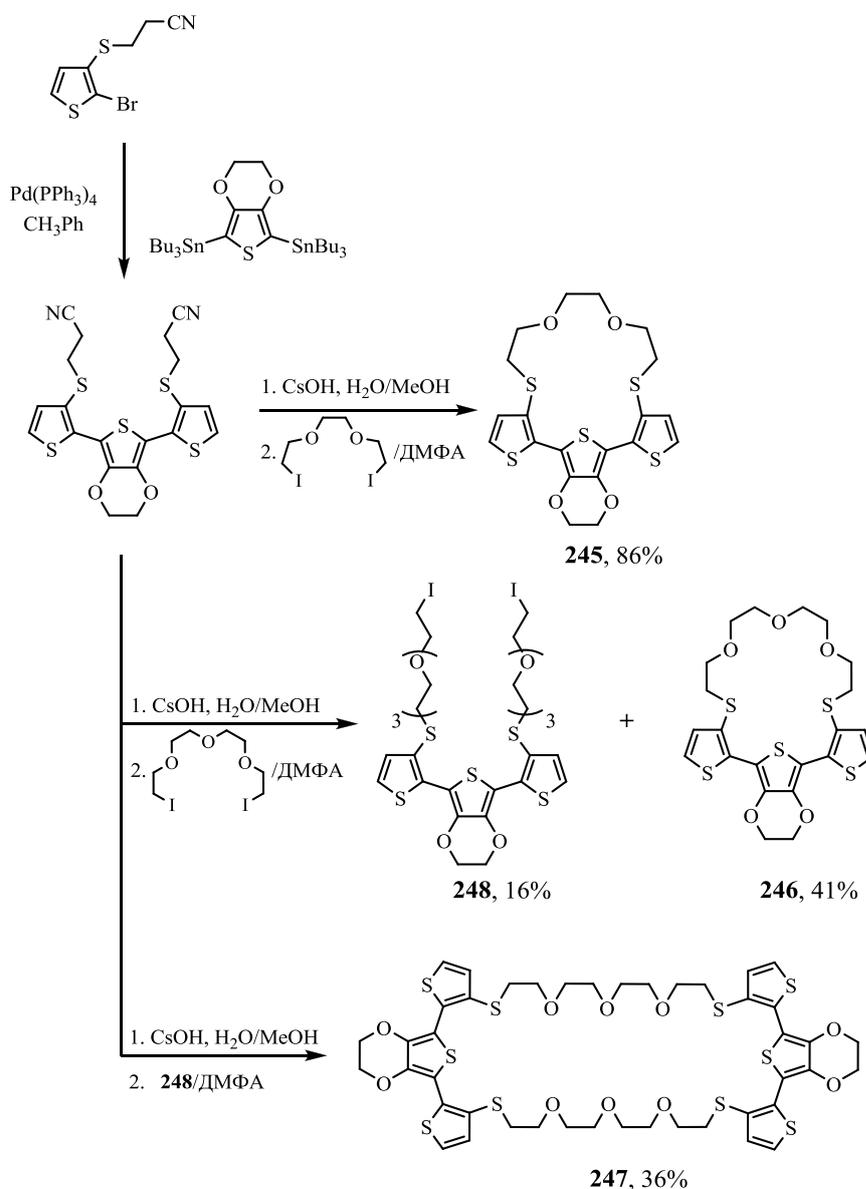


Окисление олиготиофена до катион-радикала приводит к исключению катиона из макроциклической полости путём кулоновского отталкивания. Однако, поскольку процесс окисления происходит после связывания катиона, сопряжённая система, зафиксированная в хиноидной форме, сохраняет *анти-син-анти* конформацию, вызванную временным расположением металла в полости макроцикла. Поскольку, как было показано теоретическими расчётами, *анти-син-анти* конформация имеет более высокий НОМО уровень, нежели *анти-анти-син*, для окисления катион-радикала в дикатион требуется более низкий потенциал, в случае если первой стадии окисления предшествовало комплексообразование с катионом. Эти результаты доказывают, что комплексообразование может вызывать конформационные переходы в сопряжённой олиготиофеновой цепи.

В продолжение предыдущей работы, авторы опубликовали статью, в которой представили синтез краун-аннелированных π -сопряжённых систем **245-247** [115]. Синтез новых соединений проводили сочетанием дииодоолигооксиэтиленовых боковых цепей с

бис(2-цианоэтилсульфанил)третиофеном в условиях высокого разбавления согласно схеме 77.

Схема 77



Включение ЭДОТа в третиенильную цепь должно стабилизировать катион-радикал благодаря синергетическим эффектам, связанным с фиксированием сопряжённой цепи путём нековалентных внутримолекулярных взаимодействий между серой и кислородом [116], а также сильным электроно-донорным эффектом ЭДОТа и двух латеральных сульфидных групп.

Электронные спектры поглощения соединений **245-247** в хлористом метиле имеют максимум при 392-393 нм. Независимость положения максимума спектра поглощения показывает, что в отличие от других серий краун-аннелированных

олиготиофенов **178-180**, **183-184**, **190-191**, **240-244**, природа и размер макроциклической полости не оказывают эффекта на геометрию олиготиофеновой цепи.

Комплексообразование соединений **245-247** было исследовано методами УФ-спектроскопии, ^1H ЯМР спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Исследования, проведённые в присутствии Li^+ , Ag^+ , Ba^{2+} и Pb^{2+} , не обнаружили способности соединений **245** и **246** к комплексообразованию, в то время как соединение **247** продемонстрировало чувствительность к катионам Pb^{2+} . Последовательное добавление Pb^{2+} в раствор **247** вызывало уменьшение интенсивности основной полосы поглощения в области 360-450 нм и увеличение – в области 250-340 нм. Эти изменения происходят вокруг изобестических точек при 360 и 430 нм, которые говорят о взаимопревращении между установленными формами. Отсутствие сдвига максимума спектра поглощения свидетельствует о том, что комплексообразование не вызывает вращения вокруг одинарных связей в трёхтиофеновой цепи, чего можно было бы ожидать для жёсткой сопряжённой системы. Цикловольтамперограмма соединения **247** демонстрирует две квази-обратимые волны окисления при 0.75 и 1.10 В. Последовательное добавление Pb^{2+} вызывает постепенное снижение интенсивности первой анодной волны с сопутствующим появлением новой анодной волны при 0.90 В. Этот постепенный сдвиг $E_{\text{ра}}^1$ вызван комбинацией эффектов кулоновского отталкивания между положительно заряженным катионом металла и катион-радикалом сопряжённой системы, а также уменьшением электроно-донорного эффекта атомов серы, когда они вовлечены в процесс комплексообразования. Тот факт, что на вторую волну окисления не влияет присутствие катионов Pb^{2+} , говорит о том, что, когда тритиофеновая цепочка окислена до катион-радикала, отталкивание между положительными зарядами приводит к выталкиванию катиона металла из полости макроцикла.

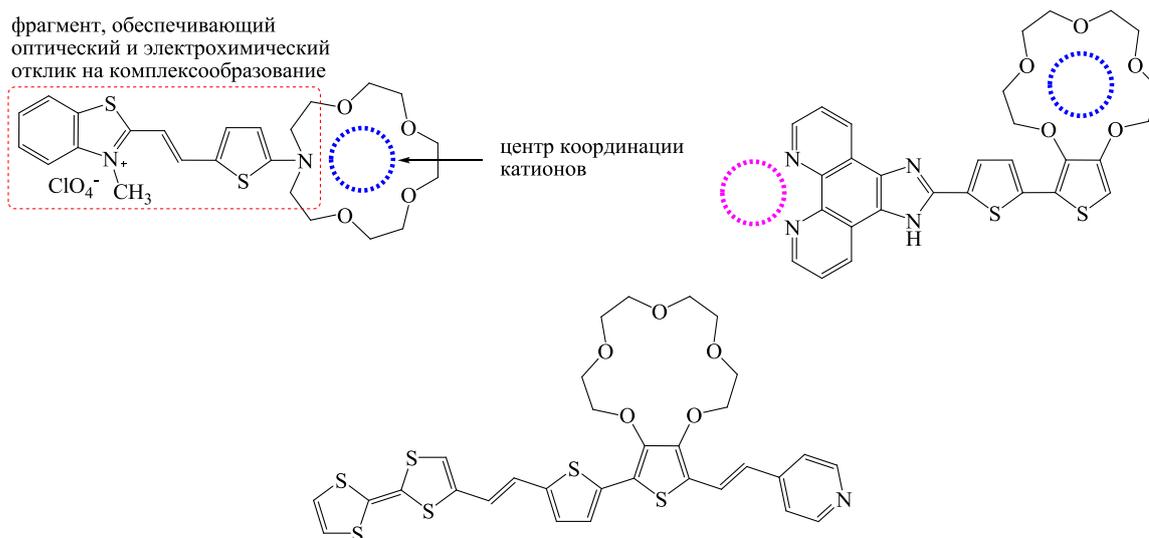
Ещё один пример соединения, в котором тиофеновое кольцо является частью макроцикла, приведён в статье [117] (схема 78).

3. Обсуждение результатов

Как следует из анализа литературных данных, примеры соединений, которые при связывании с катионами металлов демонстрируют одновременные и явно выраженные изменения оптических и электрохимических свойств, т.е. проявляют свойства мультипараметрических сенсоров, весьма немногочисленны [34, 53, 95, 118-119]. Основная проблема, которая затрудняет разработку дизайна молекул, проявляющих свойства мультипараметрических сенсоров, заключается в отсутствии достаточного количества данных о связи между структурой рецептора и его сенсорными свойствами.

В настоящей диссертационной работе синтезированы соединения, которые могут быть использованы в качестве активных компонентов сенсоров, демонстрирующих оптический, электрохимический и электрический эффект при детектировании определяемого вещества. Нами были синтезированы и изучены 3 типа соединений (схема 1¹).

Схема 1.



Краунсодержащие бензотиазолиевые красители сочетают в своем составе краун-эфирный макроцикл в качестве рецептора и сопряженные с ним фрагменты, демонстрирующие оптический и электрохимический отклик на комплексообразование. Во втором типе соединений основным фрагментом является имидазофенантролин, который наряду с краун-эфиром также может координировать катионы металлов. Таким образом, соединения данного типа являются дитопными рецепторами. Сочетание в составе одной молекулы центров координации, обладающих различной селективностью по отношению к

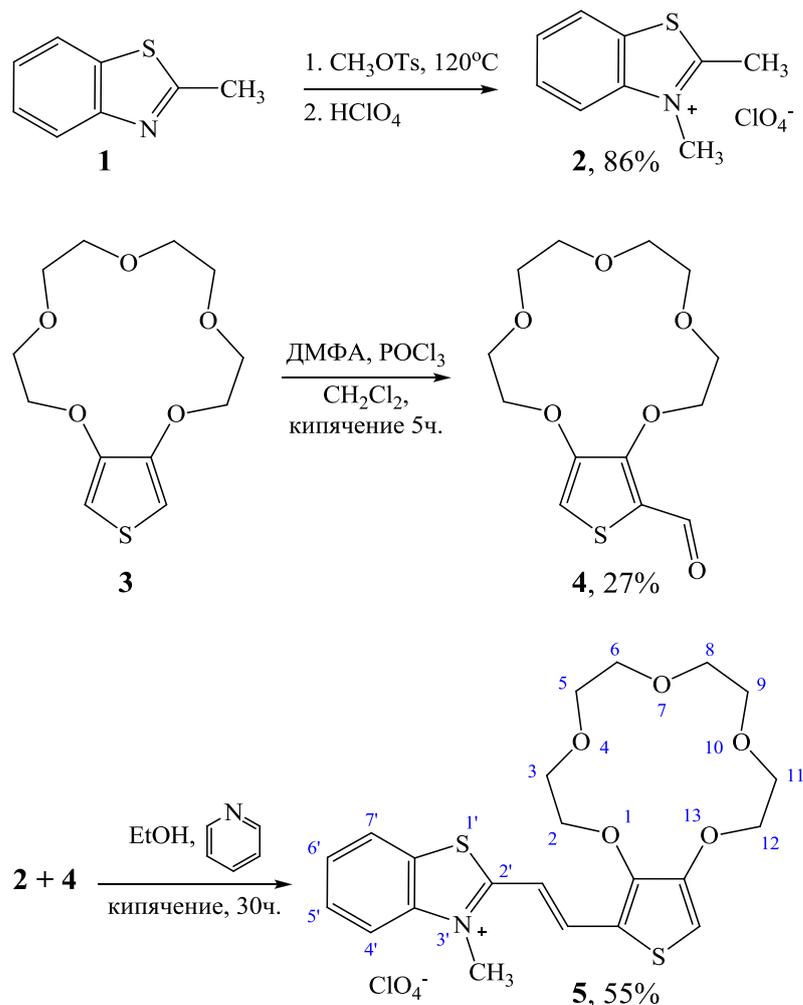
¹ В этой главе была принята новая нумерация схем, соединений и рисунков.

3.1. Синтез краунсодержащих тиофеновых производных бензотиазола

3.1.1. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5)

Синтез соединения **5** был проведен по схеме 2.

Схема 2



Перхлорат бензотиазолия **2** был получен из 2-метилбензотиазола **1** кипячением с метилтозилатом. Перхлорат **2** высадили хлорной кислотой из метанольного раствора тозилата.

Формилирование краунированного тиофена **3** проводилось по реакции Вильсмейера. Выход альдегида **4** составил 27%.

Целевое соединение **5** с выходом 55% было получено конденсацией перхлората бензотиазолия **2** и альдегида **4** под действием пиридина в спирте. В спектре ЯМР ^1H (рис. 10) продукта **5** сигналы в области 3.61 – 4.49 м.д. принадлежат шестнадцати краун-

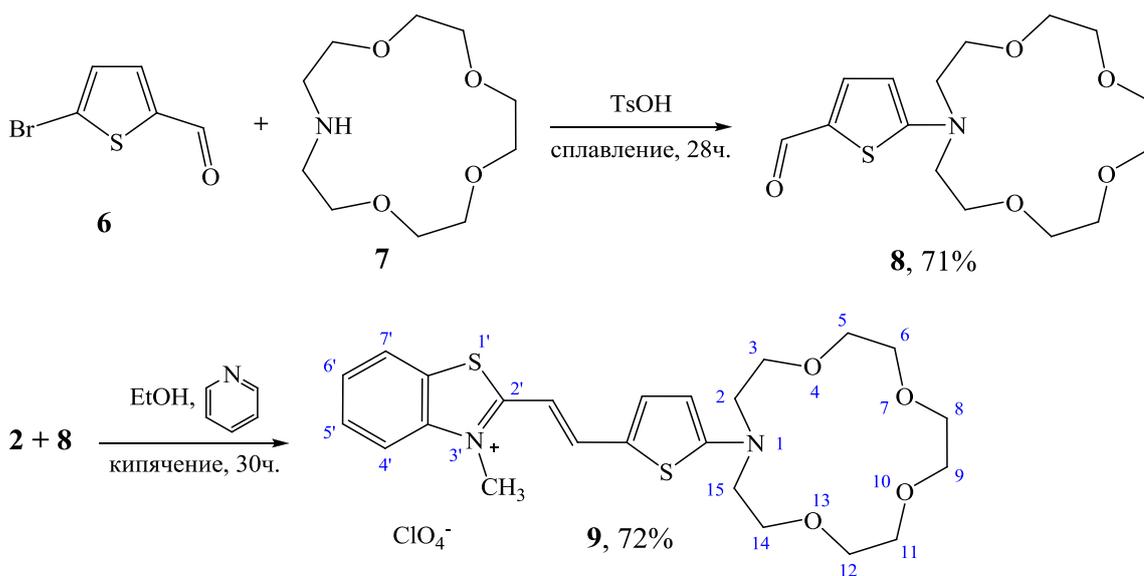
эфирным протонам. Два дублета при 7.34 и 8.04 м.д. относятся к олефиновым протонам, причём на основании значения константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равного 15.5 Гц, можно утверждать, что соединение было получено в виде E-изомера. Единственный тиофеновый протон представлен синглетом при 6.91 м.д., а синглет при 4.14 м.д. соответствует трём метильным протонам при атоме азота. Два дублета при 7.98 и 8.16 м.д., а также два триплета при 7.74 и 7.83 м.д. принадлежат четырём протонам бензотиазолиевого фрагмента. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **5** в области 68.76 – 73.91 м.д. присутствуют шесть сигналов, соответствующих восьми вторичным атомам углерода, которые связаны с атомами кислорода краун-эфирной части молекулы. Сигнал 36.48 м.д. принадлежит метильной группе при азоте. Третичные атомы углерода молекулы (тиофеновые, двойной связи и бензотиазолиевого фрагмента) представлены семью сигналами в области 107.56 – 139.37 м.д. В спектре присутствуют также шесть сигналов четвертичных атомов, что соответствует их количеству в описываемой молекуле.

В масс-спектре соединения **5** присутствует один основной пик – однозарядный пик молекулярного иона $[\text{M}]^+$, $m/z = 448$.

3.1.2. Синтез перхлората 3-метил-2-{(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил}-1,3-бензотиазол-3-ия (**9**)

Синтез соединения **9** был проведен по схеме 3.

Схема 3



5-Бромтиофен-2-карбальдегид **6** был аминирован краун-эфиром **7** в присутствии п-ТСК. В результате реакции было получено соединение **8**, которое при конденсации с

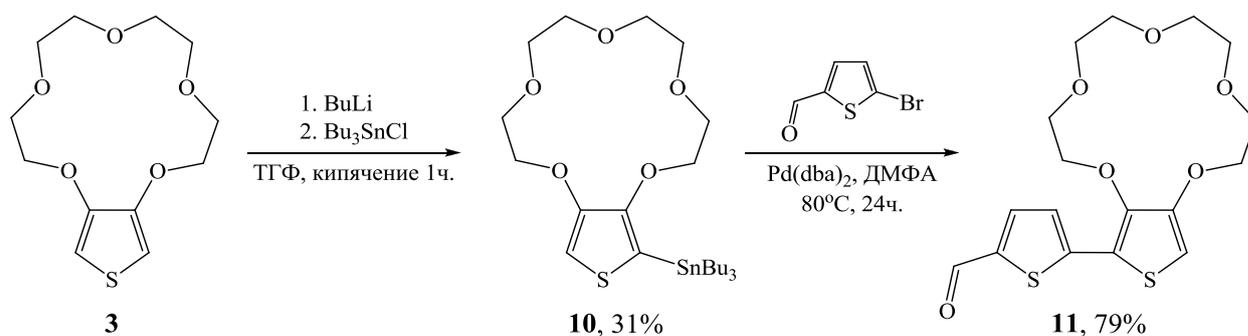
перхлоратом бензотиазолия **2** дало целевой продукт **9** с выходом 72%. В спектре ЯМР ^1H этого соединения (рис. 13) сигналы в области 3.58 – 3.88 м.д. принадлежат двадцати азакраун-эфирным протонам. Два дублета при 6.46 и 7.92 м.д. относятся к олефиновым протонам, причём на основании значения константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равного 16.4 Гц, можно утверждать, что соединение **9** было получено в виде Е-изомера. Тиофеновые протоны представлены двумя дублетами с характеристичными для протонов в положении 3 и 4 тиофена константами спин-спинового взаимодействия 4.1 Гц. Синглет при 3.90 м.д. соответствует трём протонам метильной группы при азоте. Два дублета при 7.67 и 7.91 м.д., а также два мультиплета при 7.51 и 7.62 м.д. принадлежат четырем протонам бензотиазолиевого фрагмента. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **9** в области 68.48 – 71.47 м.д. присутствуют четыре сигнала, соответствующих восьми вторичным атомам углерода, которые связаны с атомами кислорода краун-эфирной части молекулы, и один сигнал при 57.33, соответствующий двум вторичным атомам углерода, которые связаны с атомами азота в азакраун-эфире. Сигнал 35.18 м.д. принадлежит метильной группе при азоте. Третичные атомы углерода молекулы (тиофеновые, двойной связи и бензотиазолиевого фрагмента) представлены восемью сигналами в области 110.09 – 129.47 м.д. В спектре присутствуют также пять сигналов четвертичных атомов, что соответствует их количеству в описываемой молекуле.

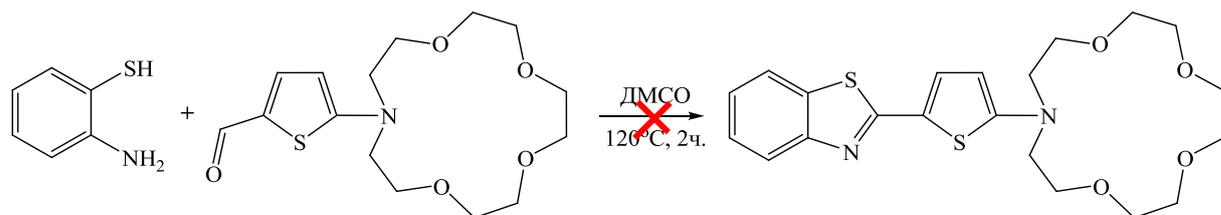
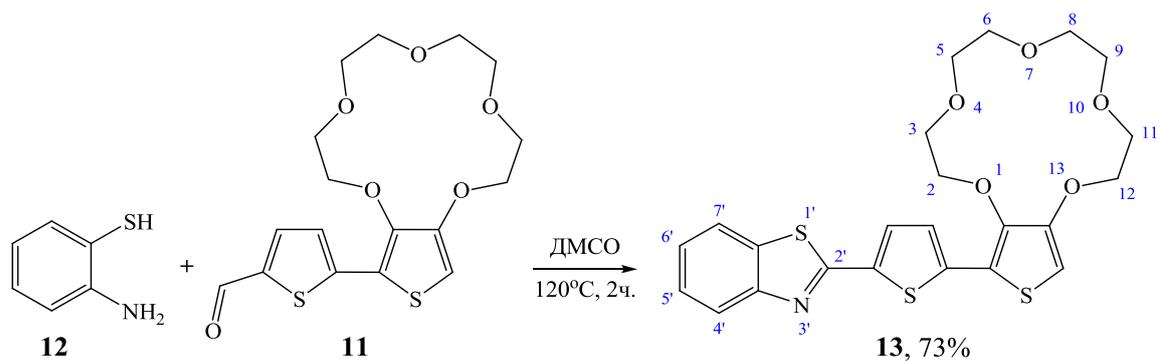
В масс-спектре наблюдается один основной пик – однозарядный пик молекулярного иона $[\text{M}]^+$, $m/z = 475$.

3.1.3. Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (13)

Синтез соединения **13** был проведен по схеме 4.

Схема 4





На тиофен **3**, аннелированный по положениям 3 и 4 15-краун-5 эфиром, действовали последовательно *n*-бутиллитием и хлоридом трибутилолова при -78°C . С выходом 31% был получен станнан **10**. Станнан **10** был введен в реакцию кросс-сочетания по методу Стилле с 5-бромтиофен-2-карбальдегидом **6**. В качестве катализатора использовали дибензилиденацетон палладия, реакцию проводили при 80°C в растворе ДМФА в течение 24 часов в токе аргона. Продукт реакции **11** с выходом 79% был выделен с помощью колоночной хроматографии, применяя в качестве элюентов сначала смесь бензол : этилацетат 1:5, затем чистый этилацетат. В спектре ЯМР ^1H продукта **11** сигналы в области 3.71 – 4.35 м.д. принадлежат шестнадцати краун-эфирным протонам. Тиофеновые протоны представлены двумя дублетами при 7.24 и 7.63 м.д., а также синглетом при 6.19 м.д., соответствующим протону при аннелированном тиофене. Синглет при 9.86 м.д. принадлежит протону альдегидной группы.

Полученный альдегид **11** смешивали с 2-аминобензотиолом **12** в растворе ДМСО и перемешивали 2 часа при 120°C в атмосфере аргона. Продукт реакции **13** с выходом 73% был выделен с помощью колоночной хроматографии, применяя в качестве элюентов сначала смесь гексан : этилацетат 1:1, затем чистый этилацетат.

Кватернизацию **13** проводили различными методами (метилтозилатом в толуоле, диметилсульфатом в этилацетате и без растворителя), однако, во всех случаях образование соответствующей соли не наблюдалось.

В спектре ЯМР ^1H продукта **13** (рис. 22) сигналы в области 3.72 – 4.35 м.д. принадлежат шестнадцати краун-эфирным протонам. Тиофеновые протоны представлены двумя дублетами при 7.20 и 7.53 м.д. Два дублета при 7.82 и 8.00 м.д., а также два

мультиплета при 7.34 и 7.45 м.д. принадлежат четырем протонам бензотиазольного фрагмента.

В спектре ЯМР ^{13}C соединения **13** в области 69.15 – 72.32 м.д. присутствуют восемь сигналов, соответствующих восьми вторичным атомам углерода, которые связаны с атомами кислорода краун-эфирной части молекулы. Третичные атомы углерода молекулы (тиофеновые и бензотиазольного фрагмента) представлены семью сигналами в области 95.25 – 128.54 м.д. В спектре присутствуют также восемь сигналов четвертичных атомов, что соответствует их количеству в описываемой молекуле.

В масс-спектре основным является пик комплекса $[\text{M}+\text{Na}]^+$, $m/z=512$.

Использование тиенил-азакраун-эфира в синтезе производного бензотиазола не привело к получению целевого продукта (схема 4). По-видимому, присутствие донорного азакраун-эфирного заместителя в альдегиде препятствует протеканию реакции.

3.2. Синтез производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **14-21**, **24**, **27**

Производные фенантролина **14-21** были синтезированы по общей методике, включающей кипячение в ледяной уксусной кислоте в течение 4-8 часов соответствующих альдегидов с 1,10-фенантролин-5,6-дионом (**23**), предварительно полученным из 1,10-фенантролина **22** кипячением в смеси концентрированных азотной и серной кислот в присутствии KBr (схема 5, таблица 1). Использование альдегида, содержащего донорный тиенил-азакраун-эфирный фрагмент, не приводит к протеканию реакции. Нейтрализация реакционной смеси водным аммиаком привела к выпадению целевых продуктов в виде окрашенных осадков.

Схема 5

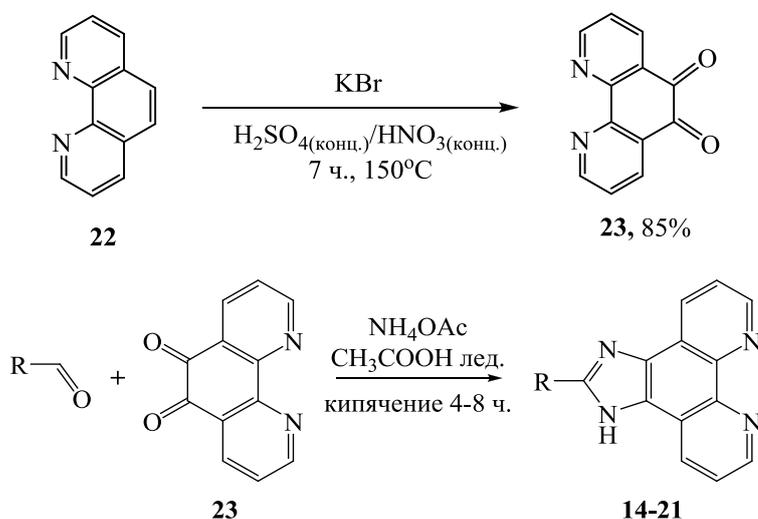
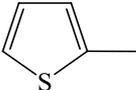
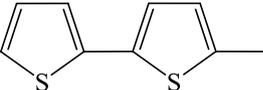
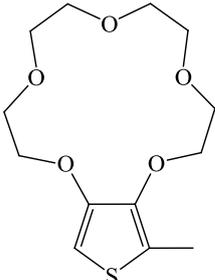
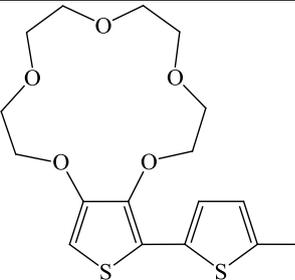
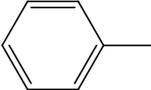
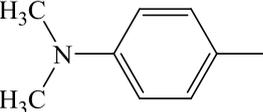
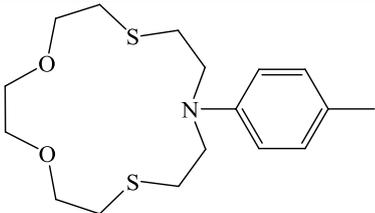
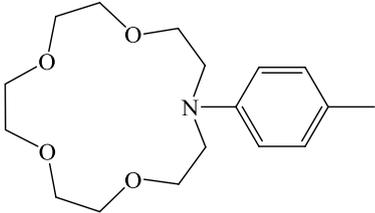
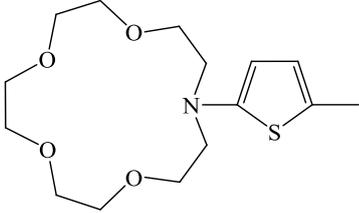


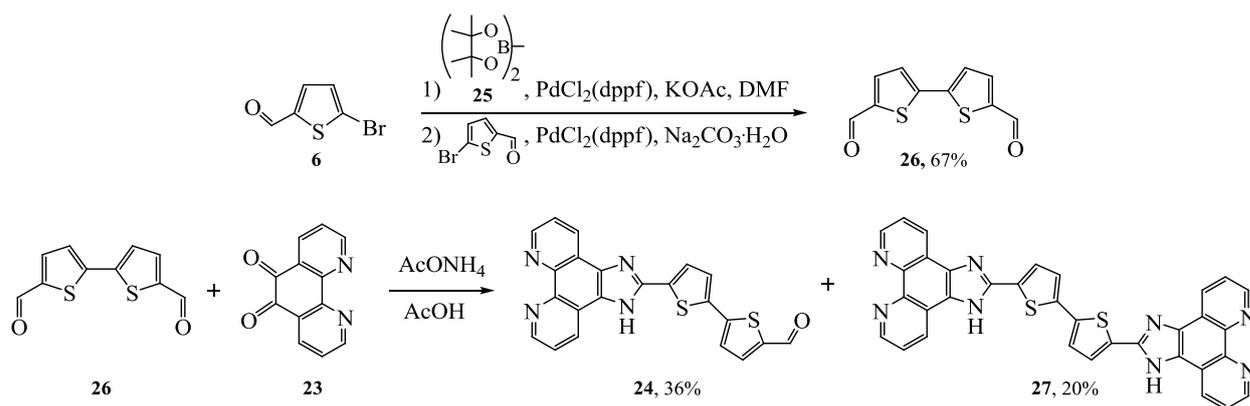
Таблица 1. Синтезированные производные фенантролина (схема 5): структурная формула заместителя R, выход реакции, результаты масс-спектрометрии.

№ соединения	R	Выход, %	[M] ⁺ , m/z
14		89	302
15		77	384
16		40	493
17		99	575
18		85	296
19		76	339
20		73	546
21		46	514
		0	

В спектрах ЯМР ^1H полученных соединений присутствуют все необходимые сигналы протонов фенантролинового, краун-эфирного и соответствующих ароматических фрагментов. Спектры ЯМР ^{13}C , записанные в режиме АРТ, также полностью подтверждают структуру полученных продуктов.

Кроме того, нами был синтезирован перспективный прекурсор **24** (схема 6) для дальнейшего получения на его основе различных мультипараметрических сенсоров.

Схема 6



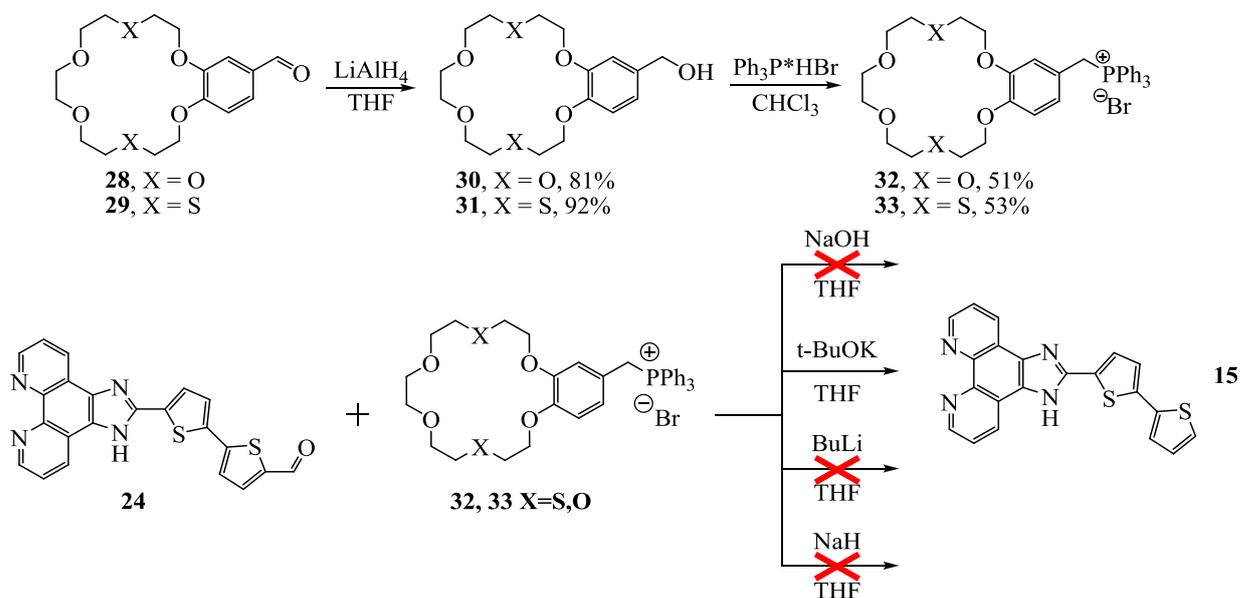
2,2'-бителиофен-5,5'-дикарбальдегид **26** был получен из 5-бромтиофен-2-карбальдегида **6** по реакции Сузуки с участием бис(пинаколато)дибора **25**. Такой метод синтеза был выбран, поскольку прямое формилирование бителиофена по методу Вильсмейера приводит к 2,2'-бителиофен-5-карбальдегиду в качестве единственного продукта.

Соединение **24** получали по реакции конденсации диальдегида **26** с 1,10-фенантролин-5,6-дионом **23**. В качестве побочного был получен продукт присоединения по обеим карбонильным группам **27**. Отметим, что разделение продуктов было затруднено из-за низкой растворимости в большинстве органических растворителей, а также сильной зависимости растворимости и положения пиков в спектрах ЯМР ^1H (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П1) от кислотности среды. Тем не менее, были разработаны условия выделения обоих продуктов в чистом виде: полученный после реакции темно-коричневый осадок кипятили в большом количестве этанола. Горячую суспензию разделили фильтрацией на осадок (продукт **27**) и этанольный раствор. Раствор упарили и кипятили в хлороформе с целью удаления непрореагировавшего диальдегида **26**. Горячую суспензию профильтровали, выделив чистый продукт **24** в виде осадка. Следует отметить, что в работе [68] в результате реакции диальдегида **26** с 1,10-фенантролин-5,6-дионом **23** был получен только продукт присоединения по обеим карбонильным группам **27**.

Соединение **24** планировалось вводить в реакцию Виттига с предварительно полученными фосфониевыми солями бензокраун-эфиров.

Спирты **30** и **31** получали восстановлением альдегидов **28** и **29** действием алюмогидрида лития в ТГФ и далее вводили их в реакцию с гидробромидом трифенилфосфина (схема 7). В спектрах ЯМР ^1H солей **32** и **33** присутствуют дублеты при 5.31 и 5.28 м.д. соответственно, с константами спин-спинового взаимодействия 13.7 Гц, что однозначно указывает на образование фосфониевых солей бензокраун-эфиров. Сигналы при 3.68-4.07 и 2.92-4.08 м.д. относятся к протонам краун-эфирных частей солей **32** и **33** соответственно. Сигналы при 6.51-6.91 и 6.59-6.71 м.д. соответствуют протонам бензольного кольца, аннелированного краун-эфиром солей **32** и **33** соответственно, а протоны фенильных заместителей при атоме фосфора представлены мультиплетами при 7.65-7.64 и 7.74-7.75 м.д. для обеих солей. В спектрах ЯМР ^{13}C солей **32** и **33** углероды метиленовой группы, связанные с атомом фосфора, представлены дублетами при 30.16 и 30.29 м.д. с константами спин-спинового взаимодействия первого порядка равными 46.07 и 46.44 Гц.

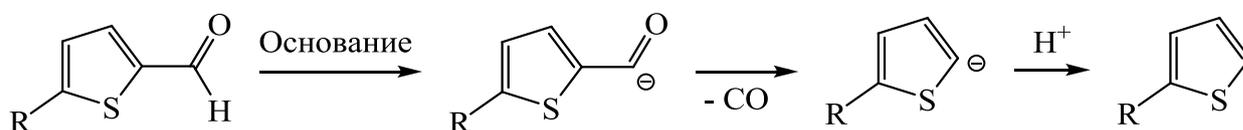
Схема 7



При использовании в качестве основания BuLi , NaH и NaOH в ТГФ образовались сложные смеси, в спектрах ЯМР ^1H которых не были зарегистрированы сигналы, принадлежащие протонам двойной связи, а в спектрах МАЛДИ отсутствовали пики, соответствующие молекулярным ионам целевых продуктов. Применив в качестве основания $t\text{-BuOK}$, мы зарегистрировали случай декарбонирования субстрата.

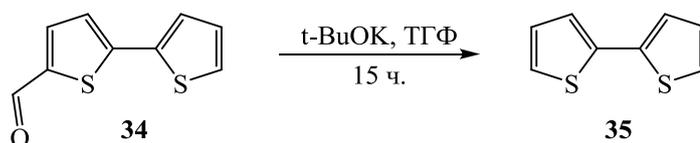
Анализ литературных данных показал, что в условиях реакции Виттига возможно отщепление карбонильной группы при использовании в качестве основания гидроксида натрия в ДМФА и трет-бутилата калия в ТГФ и ДМФА, предположительно, по следующему механизму [120] (схема 8):

Схема 8



Мы провели модельный опыт для подтверждения возможности подобного отщепления карбонильной группы действием *t*-BuOK в ТГФ (схема 9). Смешав трет-бутилат калия с 2,2'-бифтиофен-5-карбальдегидом, мы воспроизвели условия реакции Виттига. В результате действительно наблюдалось декарбонилирование альдегида.

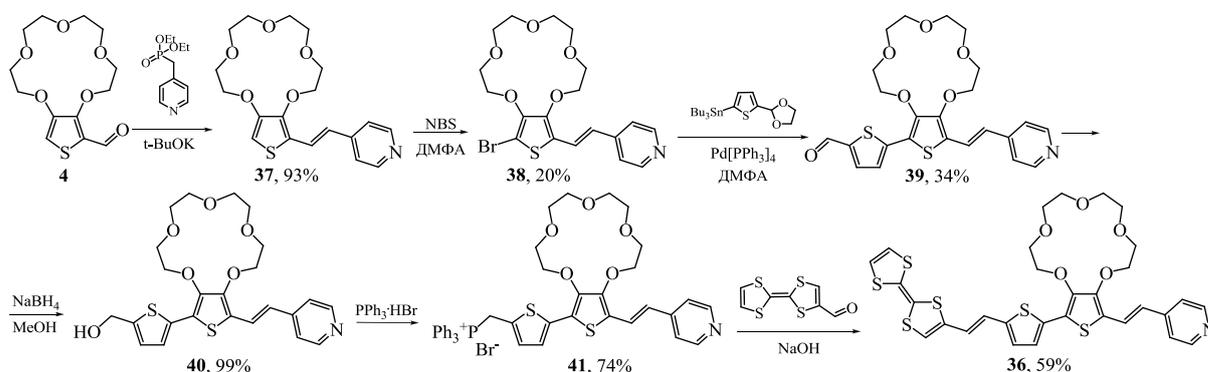
Схема 9



3.3. Синтез 4-{(E)-2-[16-(5-{(E)-2-[2-(1,3-дифтиол-2-илиден)-1,3-дифтиол-4-ил]этенил}тиофен-2-ил)-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-*b*][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил]этенил}пиридина 36

Соединение **36** было получено согласно схеме 10. Методика синтеза была разработана ранее в нашей лаборатории [121].

Схема 10



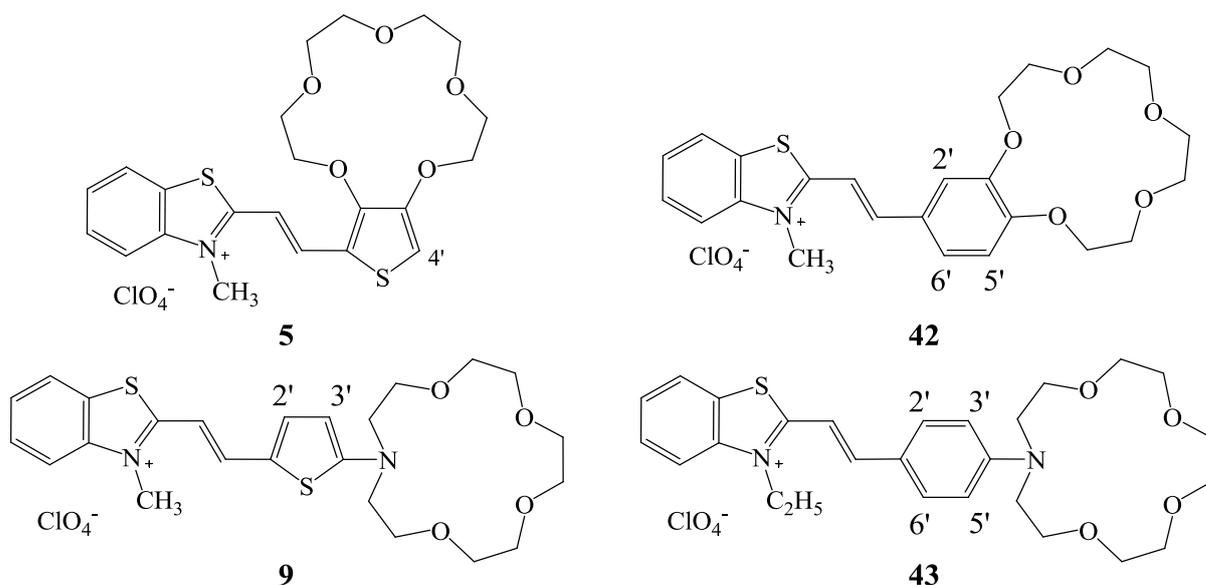
Фрагмент ТТФ был введён в молекулу красителя на последней стадии синтеза, поскольку он недостаточно устойчив в некоторых химических реакциях. Конденсация краунсодержащего альдегида **4** с диэтилпиридин-4-илметилфосфонатом по методу

Хорнера-Эммонса-Вадстворта привела к получению стирилового производного пиридина **37** строго в транс-конфигурации. Такой вывод был сделан на основании данных ^1H ЯМР спектроскопии, демонстрирующих значение константы спин-спинового взаимодействия протонов при двойной связи, равной 16.2 Гц. Бромпроизводное **38**, полученное взаимодействием **37** с NBS, было введено в реакцию по методу Стилле с трибутил[5-(1,3-диоксолан-2-ил)тиофен-2-ил]станнаном. После гидролиза продукта реакции кросс-сочетания соединение **39** было получено с выходом 34%. Восстановление **39** боргидридом натрия и взаимодействие восстановленного продукта **40** с PPh_3HBr приводит к образованию соединения **41**, которое легко окисляется на воздухе. Полученное соединение без выделения было введено в реакцию Виттига с 2-(1,3-дитиол-2-илиден)-1,3-дитиол-4-карбальдегидом, что привело к образованию конечного продукта **36** с выходом 59%.

3.4. Комплексообразование и оптические свойства соединений **5**, **9**, **42** и **43**

В настоящей работе мы изучили оптические и комплексообразующие свойства перхлоратов окса- и азаокса-15-краун-5 эфиров 3-метил-2-тиенилвинилбензотиазолия (соединения **5** и **9**, схема 11) и сопоставили их с аналогичными свойствами 2-стирилбензотиазолов, в которых тиофеновое кольцо заменено на бензольное (соединения **42** и **43**, схема 11), синтезированных нами по методикам, приведенным в работах [122-123].

Схема 11



3.4.1. Электронные спектры поглощения

Электронные спектры поглощения бензотиазолиевых красителей **5** и **9** характеризуются наличием длинноволновых полос поглощения (ДПП) с максимумами при $\lambda = 434$ и 567 нм соответственно (рис. 1).

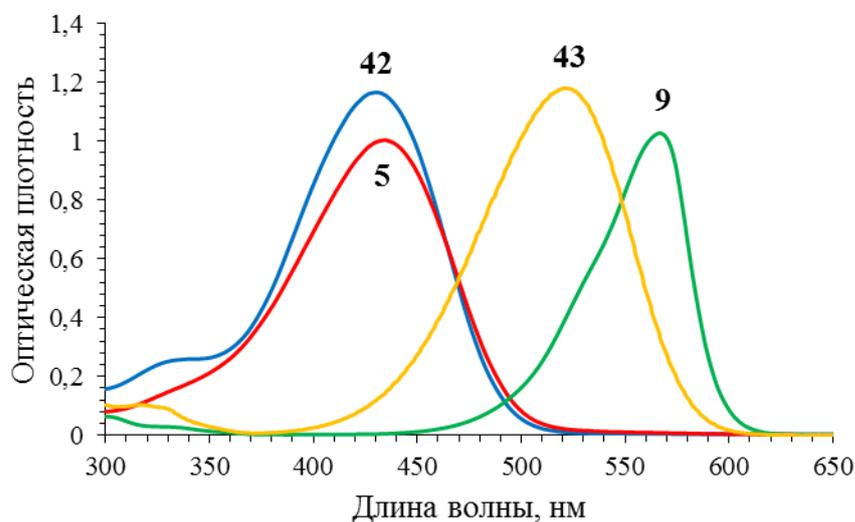
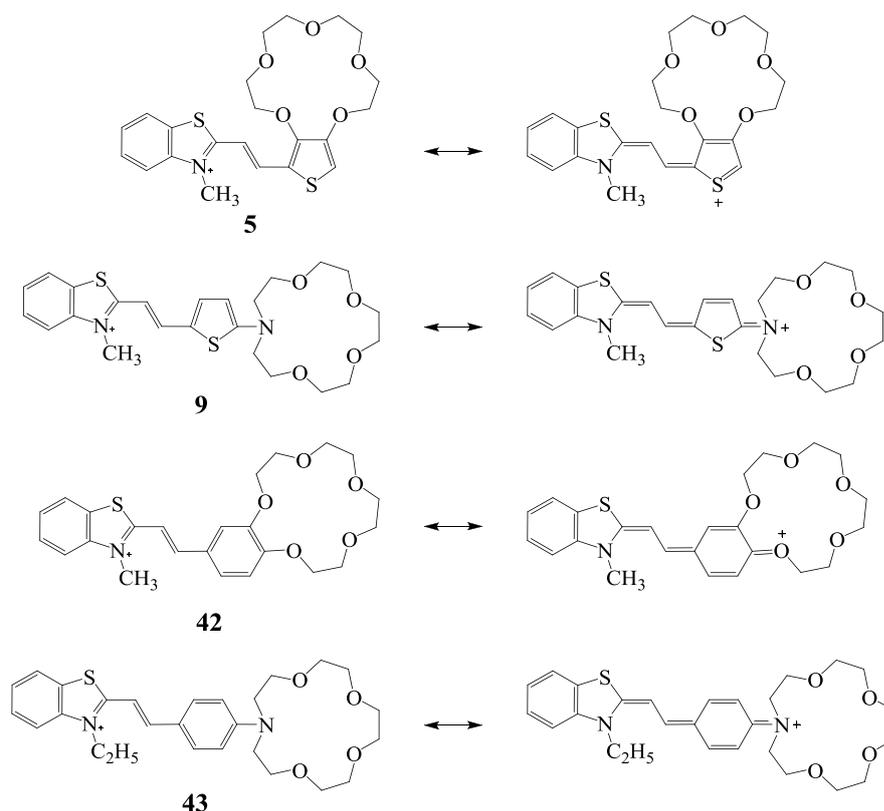


Рисунок 1. Спектры поглощения лигандов **5**, **42** (4×10^{-5} М), **9**, **43** (1×10^{-5} М) в ацетонитриле.

Краситель **9**, отличающийся наличием фенилазакраун-эфирного заместителя в тиофеновом фрагменте, демонстрирует не только большой батохромный сдвиг ДПП, но и более чем трехкратный рост молярного коэффициента экстинкции по сравнению с красителем **5**, что свидетельствует о существенном различии хромофорных систем данных красителей. Действительно, согласно схеме 12, на которой приведены резонансные структуры красителей, в соединении **9** хромофорная система простирается от бензотиазолиевого фрагмента до атома азота фенилазакраун-эфира, тогда как в соединении **5** – только до атома серы тиофенового фрагмента.

Схема 12



Спектры поглощения соединения **5**, содержащего аннелированный тиофен, и соединения **42** с аннелированным бензольным фрагментом, отличаются друг от друга незначительно. Однако максимум спектра поглощения красителя **9**, где фенилазакраун-эфир связан с тиофеновым кольцом, сдвинут на 47 нм в длинноволновую область относительно максимума красителя **43**, содержащего бензоазакраунэфирный фрагмент. Это согласуется с известным фактом, что замещение арильного фрагмента на π -избыточный тиофен приводит к длинноволновому сдвигу в спектрах поглощения.

3.4.2. Комплексообразование

3.4.2.1. Спектрофотометрическое титрование

Как было показано ранее в работах [124-128] хромоионофоры, содержащие фрагменты бензо-15-краун-5 и фенилаза-15-краун-5, в ацетонитрильных растворах способны образовывать комплексы различного состава с катионами магния, кальция и бария в зависимости от размеров катионов и природы краун-эфирного фрагмента, причем, комплексообразование сопровождается гипсохромными сдвигами длинноволновых полос поглощения и полос испускания флуоресценции. Размер катиона Mg^{2+} соответствует размеру полостей 15-краун-5-эфира и аза-15-краун-5-эфира, что обеспечивает образование комплексов состава 1:1 с лигандами, содержащими фрагменты данных краун-эфиров. Мы

предположили, что лиганды **5** и **9**, содержащие фрагменты 15-краун-5- и аза-15-краун-5-эфиров, с перхлоратом Mg^{2+} также будут образовывать комплексы состава 1:1, а образование комплексов одинакового типа для лигандов **5**, **9**, **42**, **43** позволит проследить влияние хромофорной части на процесс комплексообразования.

Добавление перхлоратов магния к растворам лигандов **5** и **9** в ацетонитриле приводит к гипсохромному сдвигу ДПП, величина которого достигает 31 нм для **5** и 131 нм для **9** (рис. 2, 4) (таблица 2). Для соединений **42** и **43** соответствующие сдвиги ДПП при комплексообразовании составляют 39 нм и 132 нм (рис. 3, 5). Причиной этого является взаимодействие катионов магния с гетероатомами краун-эфирного фрагмента, что приводит к значительной нейтрализации электронодонорной функции атомов кислорода или азота, непосредственно связанных с хромофорными частями молекул. В результате этого внутримолекулярный перенос заряда при электронном возбуждении хромофора оказывается затруднённым. Дестабилизация возбужденного состояния при комплексообразовании приводит к гипсохромному сдвигу электронного спектра поглощения.

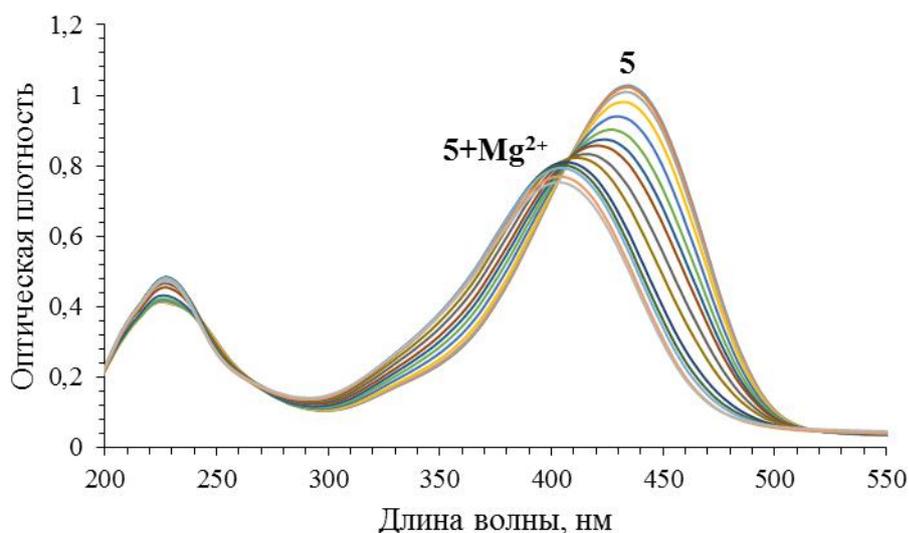


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения раствора *транс*-изомера красителя **5** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_5 = 4 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.15 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

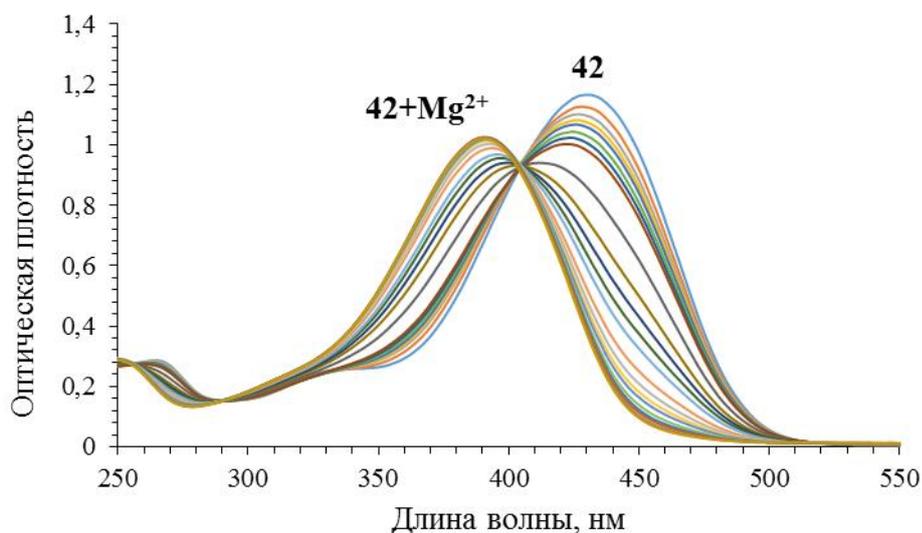


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения раствора *транс*-изомера красителя **42** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_{42} = 4 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.004 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

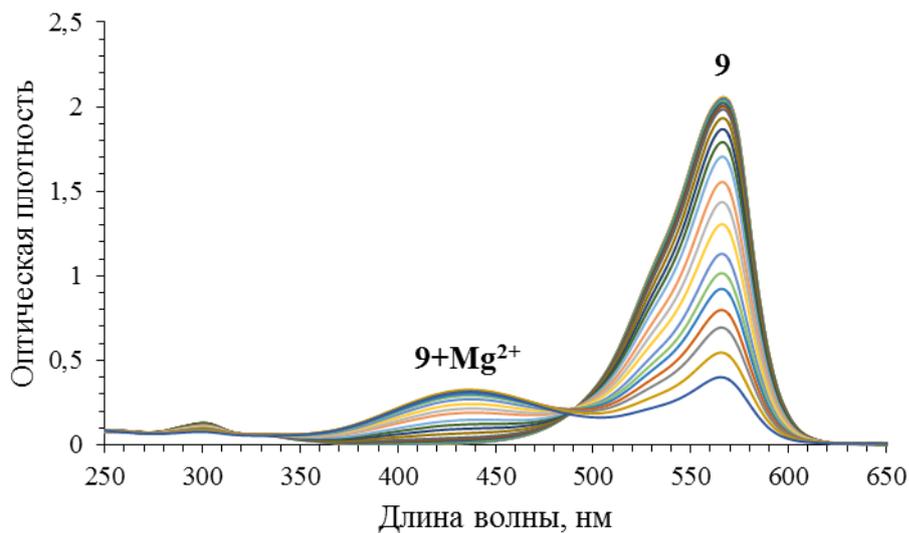


Рисунок 4. Электронные спектры поглощения раствора *транс*-изомера красителя **9** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_9 = 2 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.5 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

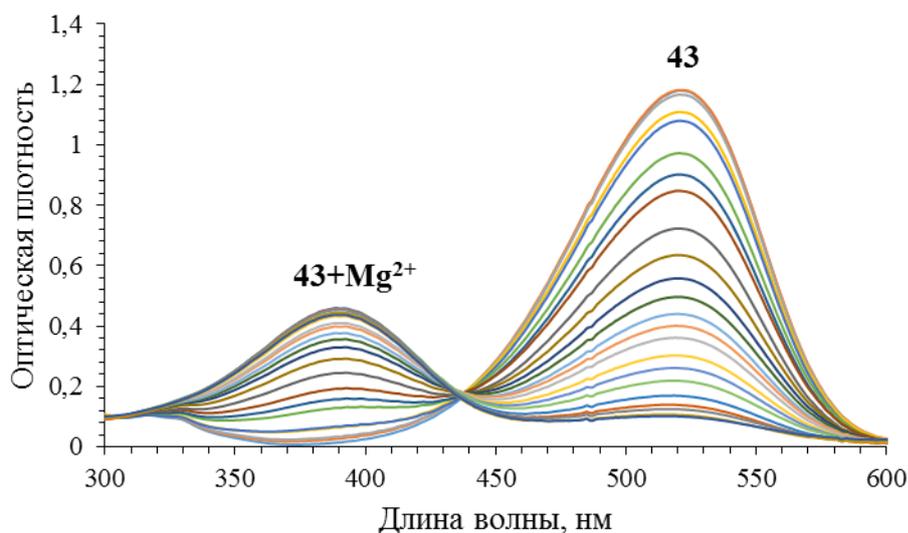
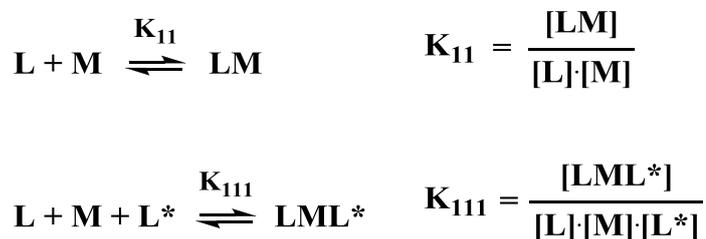


Рисунок 5. Электронные спектры поглощения раствора *транс*-изомера красителя **43** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_{43} = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.25 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

Для определения констант устойчивости комплексов красителей с катионом Mg^{2+} использовался метод спектрофотометрического титрования. В раствор с известной концентрацией красителя последовательно добавляли определённые количества перхлората магния, снимая после каждой добавки спектры поглощения. Константы устойчивости комплексов и их расчётные спектры поглощения определяли, анализируя полученные данные спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32.

Мы предположили, что при высоких концентрациях анион ClO_4^- будет участвовать в процессе комплексообразования, поэтому при расчёте констант устойчивости учитывалась возможность образования комплексов состава LM и LML* согласно следующей схеме:



L = лиганды **5, 9, 42, 43**; M = Mg^{2+} ; L* = ClO_4^-

Полученные значения констант устойчивости представлены в таблице 2. Спектральные изменения, наблюдаемые при добавлении катионов магния к ацетонитрильному раствору лиганда **9** (рис.4), также указывают на образование

комплекса. Однако в данном случае анализ спектральных данных не позволил точно рассчитать константу устойчивости, предположительно из-за ее низкого значения и существенного изменения ионной силы раствора при титровании.

Таблица 2. Оптические характеристики красителей **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов с Mg^{2+} и значения констант устойчивости комплексов $L \cdot Mg^{2+}$ ($\lg K_{11}$), $L \cdot Mg^{2+} \cdot ClO_4^-$ ($\lg K_{111}$)

	λ_{\max}^{abs} ($\Delta\lambda = \lambda_{\text{ligand}}^{abs} - \lambda_{\text{complex}}^{abs}$)	λ_{\max}^{fl}	$\phi^{fl} \times 10^3$	$\lg K_{11}$	$\lg K_{111}$
5	434	548	0,94		
5 · Mg^{2+}	403 (31)	522	1,0	-	$2,88 \pm 0,02$
42	430	543	12		
42 · Mg^{2+}	391 (39)	492	4,7	$3,58 \pm 0,04$	$6,6 \pm 0,1$
9	567	585	6,6		
9 · Mg^{2+}	436 (131)	580	8,9	-	< 2
43	520	596	18		
43 · Mg^{2+}	388 (132)	570	15	-	$2,51 \pm 0,02$

На основании полученных констант комплексообразования и экспериментальных данных, полученных при титровании, были рассчитаны спектры поглощения комплексов красителей **5**, **42** и **43** с катионами магния (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П2, П5, П8), и графики, отображающие состав раствора в процессе титрования (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П3, П6, П9). В ПРИЛОЖЕНИИ на рис.П4, П7, П10 приведены также экспериментальные и расчетные кривые титрования на длинах волн максимумов поглощения красителей.

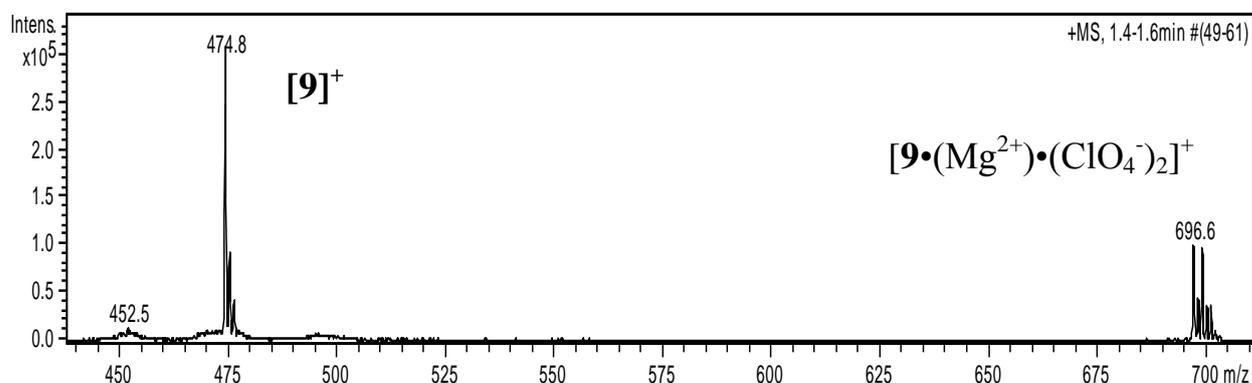
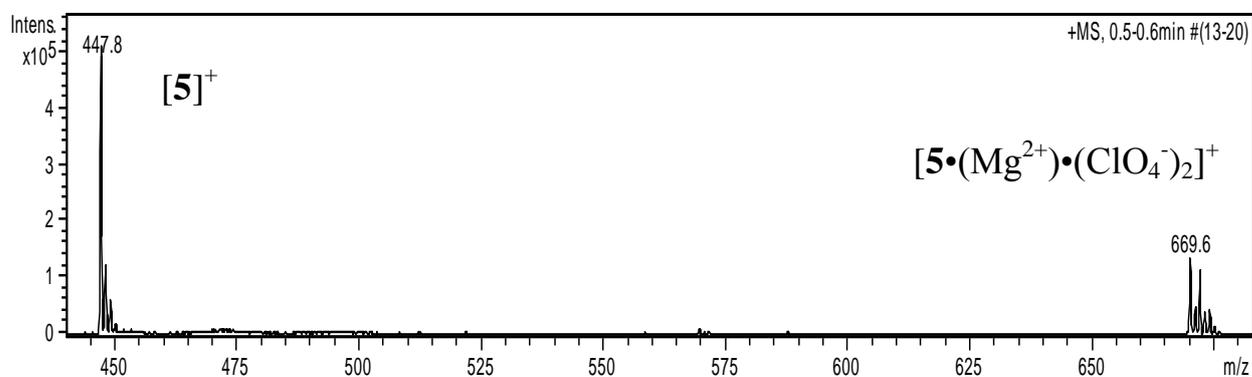
Анализ констант устойчивости, представленных в таблице 2, показывает, что краун-эфирный фрагмент, аннелированный тиофеном, существенно теряет сродство к катионам магния: константу устойчивости комплекса состава 1:1 ($\log K_{11}$) для соединения **5** определить не удалось, а $\log K_{111}$ для **42** оказался больше, чем для **5**, почти на 4 порядка. По-видимому, в красителе **5** наблюдается существенная делокализация положительного заряда, так что на атоме серы тиофенового фрагмента появляется положительный заряд (схема 12), оттягивающий на себя электронную плотность атомов кислорода краун-эфира, что и приводит к резкому снижению константы устойчивости магниевых комплексов соединения **5** по сравнению с аналогичными комплексами соединения **42**. В соединении **43** неподелённая пара электронов атома азота фенилазакраун-эфира вовлечена в сопряжение с остальной частью хромофорной системы, что приводит к понижению сродства данного краун-эфирного фрагмента к катионам магния по сравнению с

бензокраун-эфиром соединения **42**. Это согласуется с литературными данными по комплексообразованию красителей, содержащих фенилазакраун-эфирный фрагмент [129]. При замене арильного фрагмента в молекуле **43** на тиофеновый, в молекуле **9** также должна возрасти степень делокализации положительного заряда, что приводит для молекулы **9** к еще большему снижению сродства к катионам магния. Делокализация положительного заряда в молекулах **9** и **43** была подтверждена в наших исследованиях методами ЯМР-спектроскопии и расчетными методами.

Таким образом, нами было установлено, что для растворов лигандов **5**, **9** и **42**, **43** в ацетонитриле наблюдаются значительные гипсохромные сдвиги ДПП в присутствии перхлората магния, что свидетельствует о комплексообразовании по краун-эфирным фрагментам. Лиганды **9** и **43** демонстрируют существенно больший по величине гипсохромный сдвиг при комплексообразовании, но при этом значительно меньшие константы устойчивости по сравнению с лигандами **5** и **42**.

3.4.2.2. Масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением

Масс-спектры комплексов были получены при атмосферном давлении с использованием методики ионизации электрораспылением (ИЭР). В масс-спектрах растворов лигандов и $Mg(ClO_4)_2$ наблюдаются пики, подтверждающие образование комплексов состава 1:1 и 1:1:1. (рис.6, таблица 3).



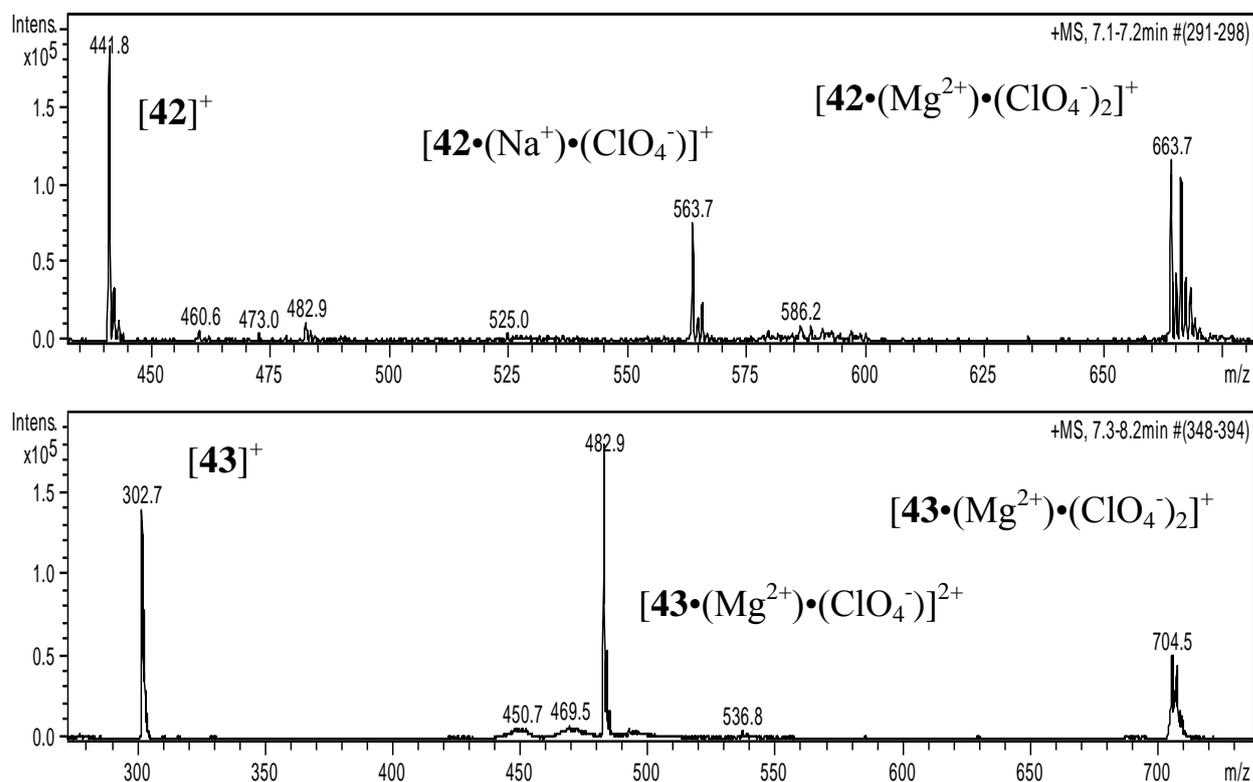


Рисунок 6. Масс-спектры комплексов лигандов **5**, **9**, **42**, **43** с катионом Mg²⁺, полученные с использованием методики ионизации электрораспылением.

Таблица 3. Ионы, обнаруженные в масс-спектрах комплексов лигандов **5**, **9**, **42**, **43** с катионами Mg²⁺ в ацетонитриле (метод ИЭР).

Комплекс	Ионы	m/z
5 + Mg ²⁺	[5] ⁺	448
	[5•(Mg ²⁺)•(ClO ₄ ⁻) ₂] ⁺	670
9 + Mg ²⁺	[9] ⁺	475
	[9•(Mg ²⁺)•(ClO ₄ ⁻) ₂] ⁺	697
42 + Mg ²⁺	[42] ⁺	442
	[42•(Na ⁺)•(ClO ₄ ⁻)] ⁺	564
	[42•(Mg ²⁺)•(ClO ₄ ⁻) ₂] ⁺	665
43 + Mg ²⁺	[43] ⁺	483
	[43•(Mg ²⁺)•(ClO ₄ ⁻)] ²⁺	303
	[43•(Mg ²⁺)•(ClO ₄ ⁻) ₂] ⁺	705

3.4.2.3. Циклическая вольтамперометрия

Комплексообразование лигандов **5**, **9**, **42**, **43** с Mg(ClO₄)₂ было также изучено методом циклической вольтамперометрии в безводном ацетонитриле в присутствии 0.1 М Вu₄NClO₄ в качестве фонового электролита. Электрохимическое титрование проводилось при добавлении различных количеств (M/L = 0 – 10) соли металла в раствор, содержащий

свободные лиганды **5**, **9**, **42**, **43** (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П11-П19). В таблице 4 приведены полученные значения потенциалов окисления и восстановления лигандов и их комплексов.

Таблица 4. Электрохимические потенциалы (отн. Ag /AgCl /KCl (нас.)) исследуемых соединений в CH₃CN в присутствии 0.1 М Bu₄NClO₄ на стеклоуглеродном электроде; скорость сканирования 200 мВ/с.

Соединение	E _{восст} , В	ΔE _{восст} , мВ (сдвиг)	E _{окс} , В	ΔE _{окс} , мВ (сдвиг)
5	-0.68		1.64	
5 ·Mg(ClO ₄) ₂	-0.66	20	1.71	70
42	-0.75; -2.25		1.60; 1.74	
42 ·Mg(ClO ₄) ₂	-0.66	90	1.49; 1.72	-110
9	-0.83		0.93	
9 ·Mg(ClO ₄) ₂	-0.79	40	1.00	70
43	-0.77; -1.26; -2.61		0.54; 0.81; 1.13; 1.81	
43 ·Mg(ClO ₄) ₂	-0.56; -1.30	210	0.57; 0.94; 1.33; 2.11	30

На циклических вольтамперограммах лигандов **5**, **9**, **42**, **43** при комплексообразовании наблюдается сдвиг в анодную область как первых пиков восстановления, так и первых пиков окисления, за исключением пика окисления лиганда **42**, сдвигающегося при комплексообразовании в катодную область. Таким образом, при комплексообразовании происходит облегчение процесса восстановления для всех изученных лигандов и затруднение процесса окисления для лигандов **5**, **9**, и **43**. Максимальный электрохимический отклик наблюдался при комплексообразовании лиганда **43** с Mg²⁺ (210 мВ для потенциала восстановления). При замене фенилазакраун-эфирного фрагмента лиганда **43** на бензокраун-эфир (лиганд **42**) изменение потенциала восстановления при комплексообразовании с Mg²⁺ уменьшается до 90 мВ. Для тиофенсодержащих лигандов потенциалы восстановления при комплексообразовании изменяются в меньшей степени. Максимальный электрохимический отклик, наблюдаемый для лиганда **43**, свидетельствует о том, что в данном лиганде при комплексообразовании наиболее значительно меняется распределение электронной плотности, по-видимому, из-за высокой подвижности электронов его хромофорной системы. Первые пики окисления менее выражены, определить их точное положение сложно, поэтому они менее удобны для регистрации процесса комплексообразования.

3.4.2.4. ^1H ЯМР спектроскопия

Точное соотнесение сигналов протонов было сделано с помощью методов двумерной спектроскопии ЯМР COSY и NOESY на ядрах ^1H , HMQC на ядрах ^1H - ^{13}C и HMBC на ядрах ^1H - ^{13}C (ПРИЛОЖЕНИЕ рис.П20-П36). COSY спектр лиганда **9** (рис. 7) демонстрирует точные положения сигналов H-3', H-4', H-a, H-b, H-6, которые были определены в результате анализа соответствующих кросс-пиков.

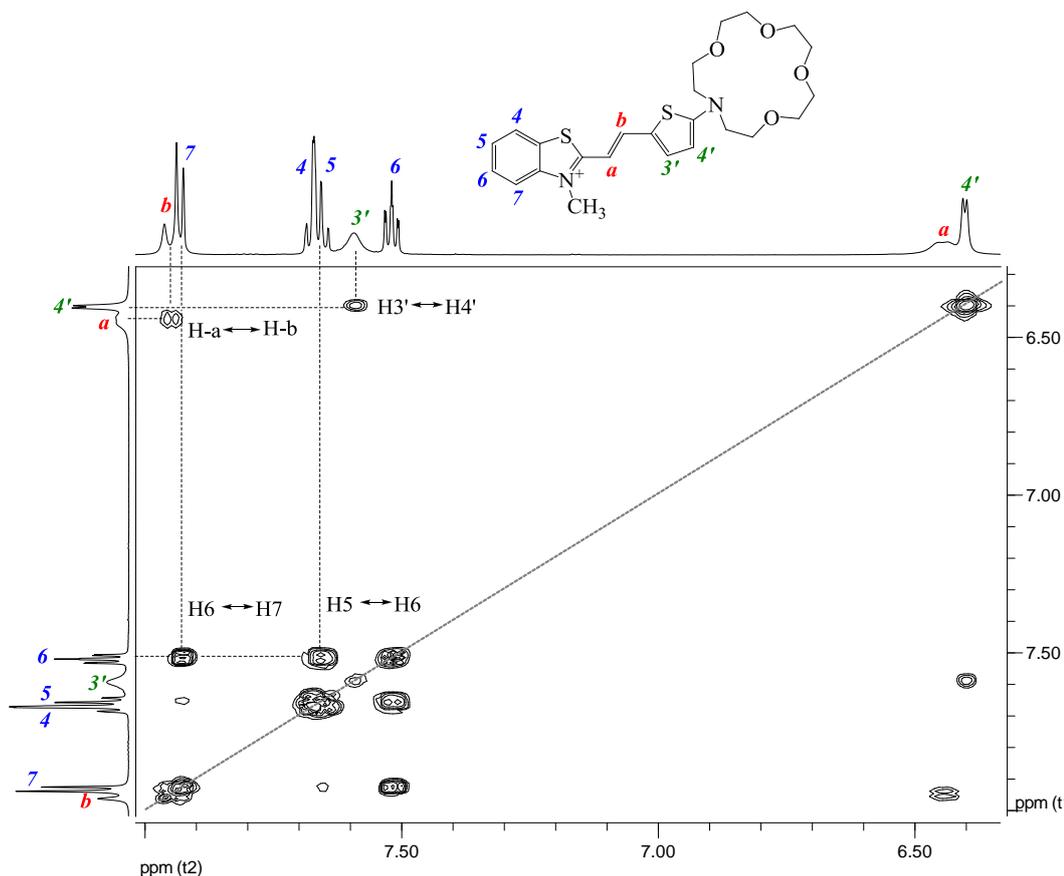
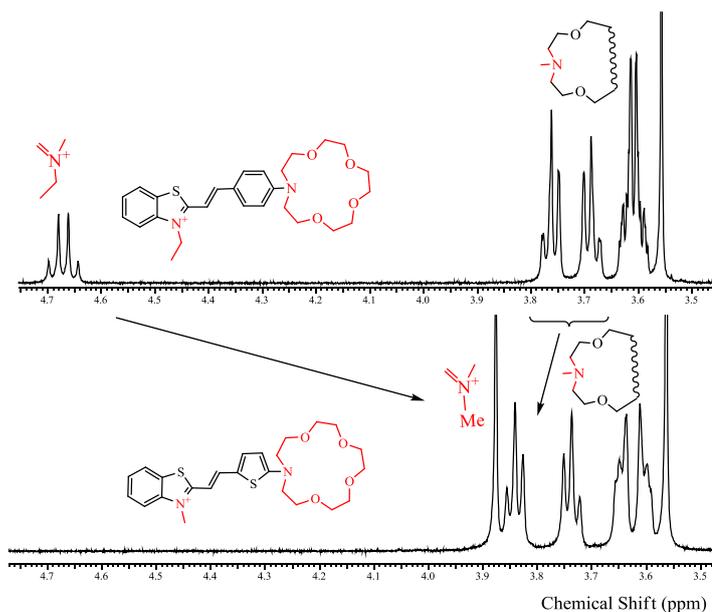


Рисунок 7. Фрагмент спектра COSY лиганда **9** в CD_3CN , Bucker, 400 MHz.

Различие в электронном строении соединений **9** и **43** обнаруживается и в спектрах ^1H ЯМР (рис. 8). Так, сравнение спектров соединений **9** и **43** указывает на то, что сигналы протонов бензотиазолиевого фрагмента тиеносодержащего красителя сдвинуты в область сильных полей по сравнению с сигналами аналогичных протонов **43**. Значительная разница обнаруживается также между положением N-метильной группы бензотиазола соединения **9** (3.90 м.д.) и N-метиленовой группой в **43** (4.65 м.д.). Данные факты свидетельствуют о меньшей плотности положительного заряда на бензотиазолиевом фрагменте в **9** по сравнению с **43**. В то же время сигналы протонов метиленовых фрагментов азакраун-эфира **9**, напротив, располагаются в более слабых полях, чем аналогичные сигналы протонов в **43**.

a)



b)

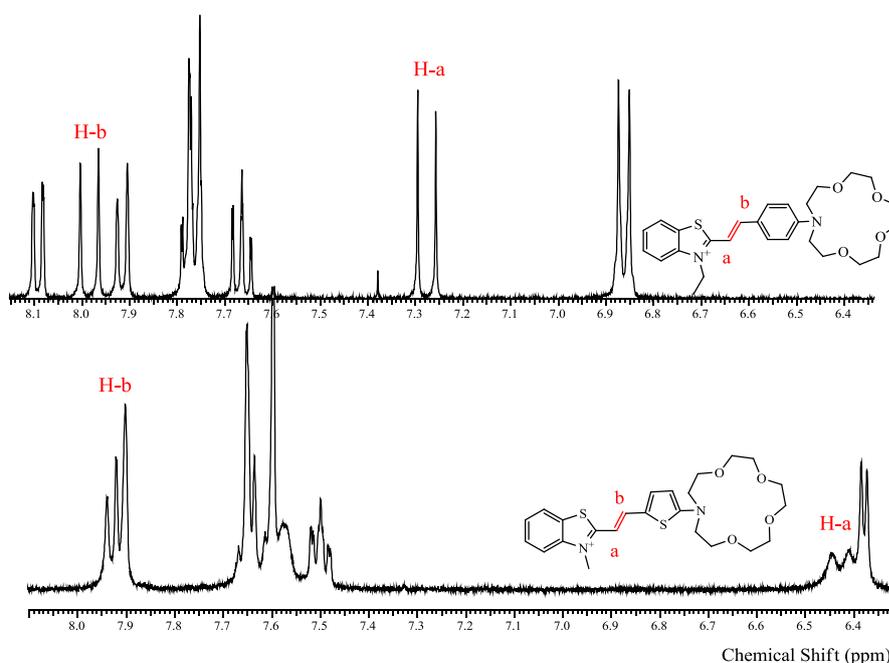
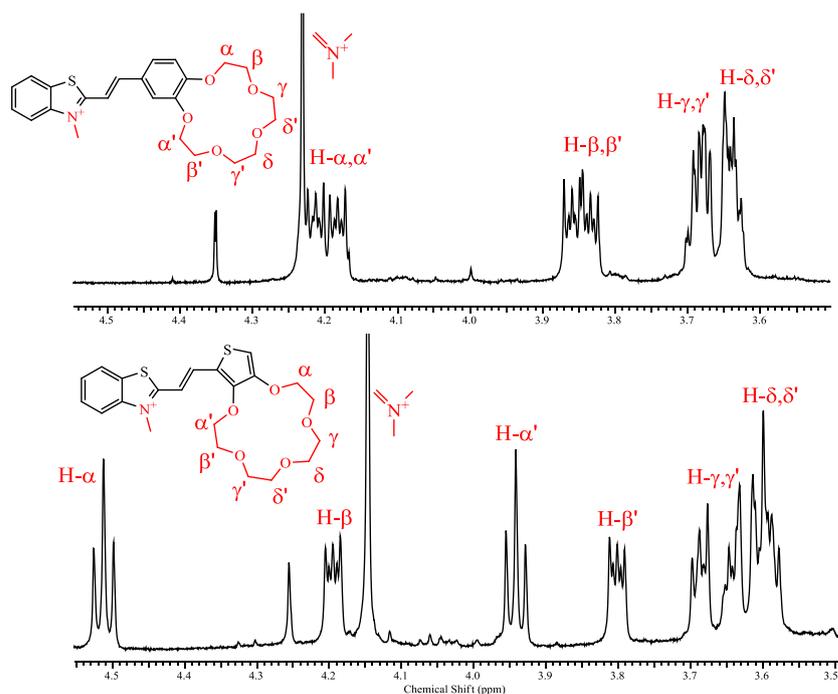


Рисунок 8. ^1H ЯМР спектры краун-эфирных (а) и ароматических (б) частей красителей **9** и **43** в CD_3CN , $[\mathbf{43}] = 0.015 \text{ M}$, $[\mathbf{9}] = 0.015 \text{ M}$, 25°C .

Сравнение спектров ^1H ЯМР соединений **5** и **42** не обнаруживает заметной разницы в положении сигналов протонов бензотиазолиевой части (рис. 9). Однако протоны ряда метиленовых групп тиенокраун-эфира **5** располагаются в более слабых полях по сравнению с сигналами метиленовых протонов макроцикла **42**. Заметная разница в положении сигналов краун-эфирных протонов соединений **5** и **42**, вероятно, указывает на различие в донорных свойствах макроциклов, что согласуется с пониженной комплексообразующей способностью соединения **5** по сравнению с **42**.

a)



b)

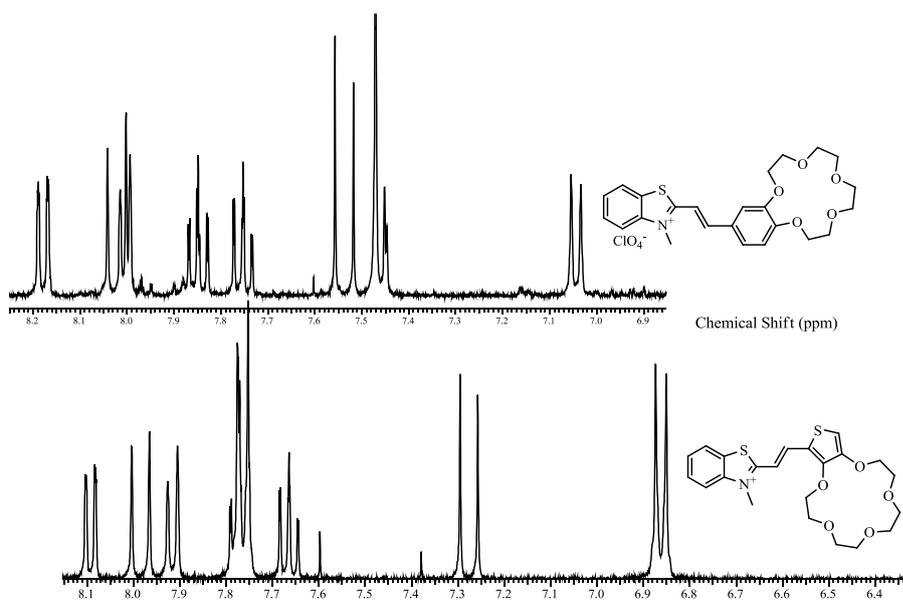
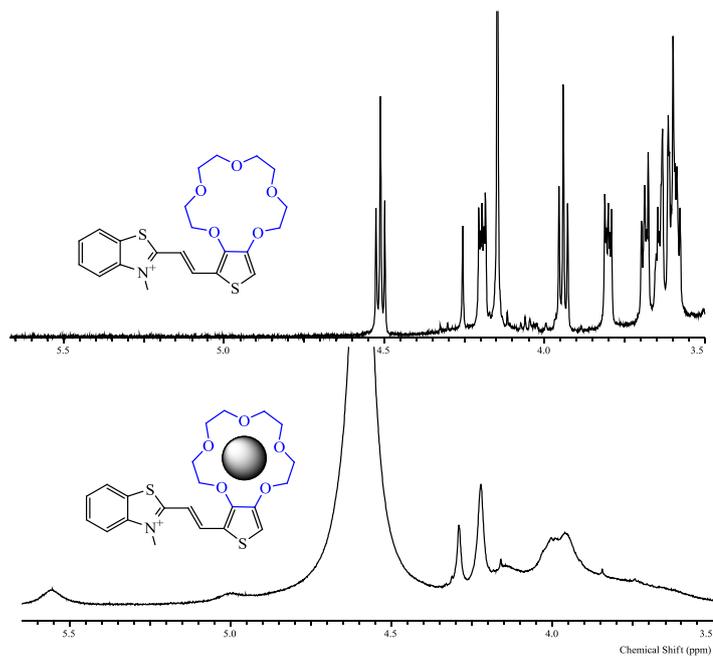


Рисунок 9. ¹H ЯМР спектры краун-эфирных (a) и ароматических (b) частей красителей **5** и **42** в CD₃CN, [42] = 0.015 M, [5] = 0.015 M, 25°C.

Добавление катионов металлов к растворам красителей приводит к сдвигу всех сигналов протонов. Этот факт указывает на протекание процесса комплексообразования и демонстрирует сильное электронное сопряжение во всей гетероциклической системе. Сигналы протонов комплексов уширены из-за равновесия между свободным и связанным лигандом, что усложняет интерпретацию спектров. Таким образом, мы могли лишь проанализировать сдвиги сигналов всех протонов краун-эфирного фрагмента без детального соотнесения положения сигналов каждого протона.

a)



b)

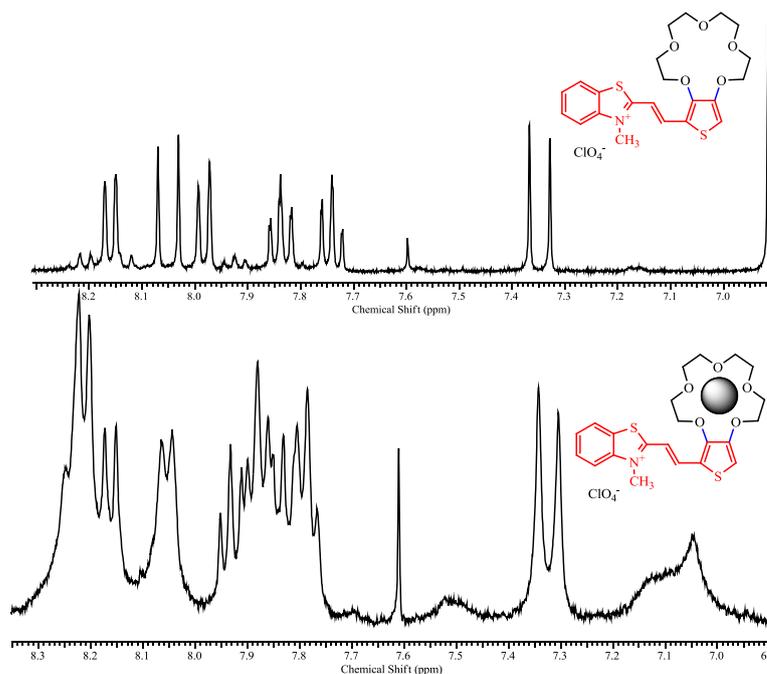


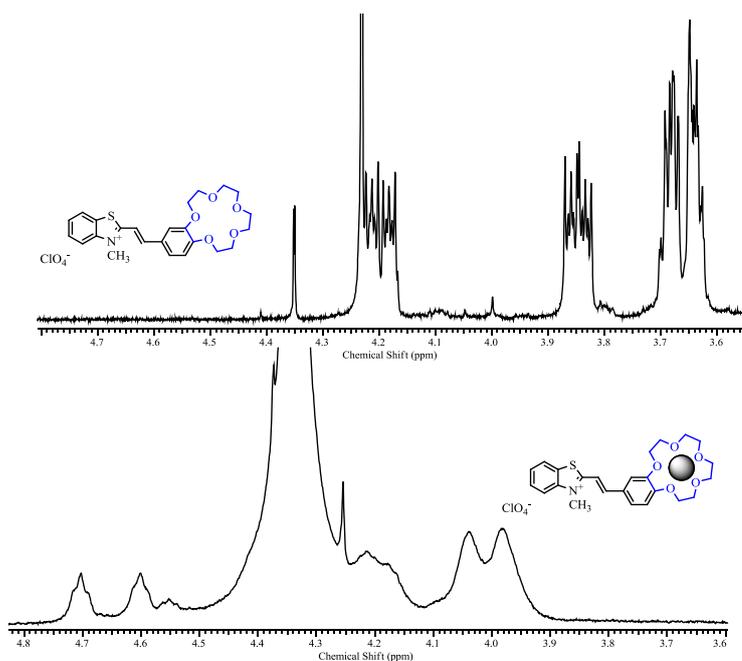
Рисунок 10. ¹H ЯМР спектры краун-эфирной (а) и ароматической (б) частей свободного и связанного лиганда **5**.

Как можно видеть на рисунке 10, образование комплекса **5** с $Mg(ClO_4)_2$ вызывает смещение химических сдвигов протонов краун-эфирного фрагмента, что соответствует предложенной схеме комплексообразования. Изменения положения сигналов протонов хромофорной части сложны и включают как сильнополюные сдвиги сигналов протонов двойной $C=C$ связи, так и слабополюные сдвиги сигнала протона тиофенового ядра. Результаты свидетельствуют о том, что комплексообразование оказывает значительное

влияние на перераспределение электронной плотности лиганда **5**, что и отражается в смещении полосы поглощения лиганда при комплексообразовании.

На рисунке 11 представлены ^1H ЯМР спектры лиганда **42** и его комплекса с перхлоратом магния. Все химические сдвиги протонов лиганда **42** при комплексообразовании сдвигаются в слабое поле, что указывает на образование прочного комплекса с перхлоратом магния.

а)



б)

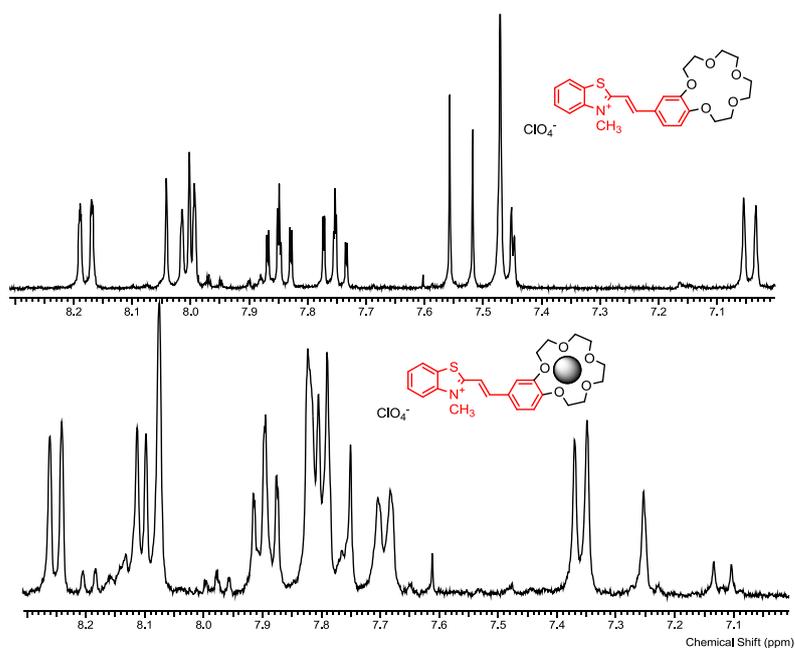
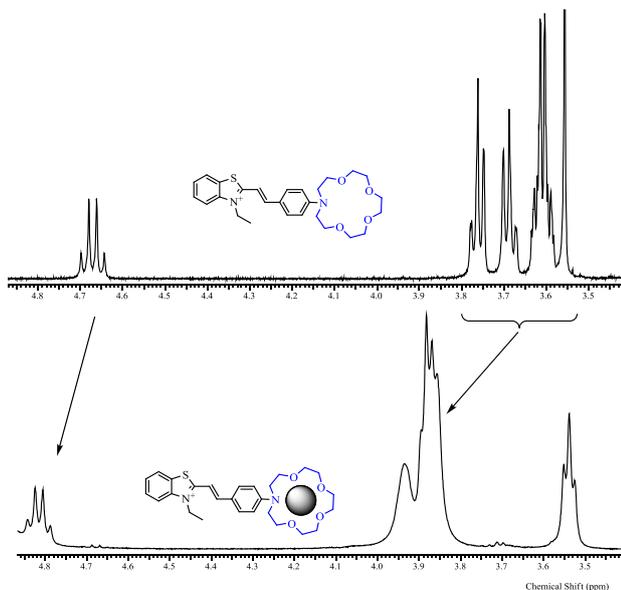


Рисунок 11. ^1H ЯМР спектры краун-эфирной (а) и ароматической (б) частей свободного и связанного лиганда **42**.

Комплексообразование красителей **9** и **43** было также исследовано методом ^1H ЯМР спектроскопии (рис. 12-13). Аналогично рассмотренным выше кислородным краунсодержащим лигандам, азраун-эфирные лиганды **9** и **43** демонстрируют однозначные изменения положения сигналов протонов при комплексообразовании, хорошо согласующиеся с предложенной схемой комплексообразования. Лиганд **9**, аналогично лиганду **5**, претерпевает значительную перестройку электронной структуры, объясняющую наблюдаемые спектральные изменения.

a)



b)

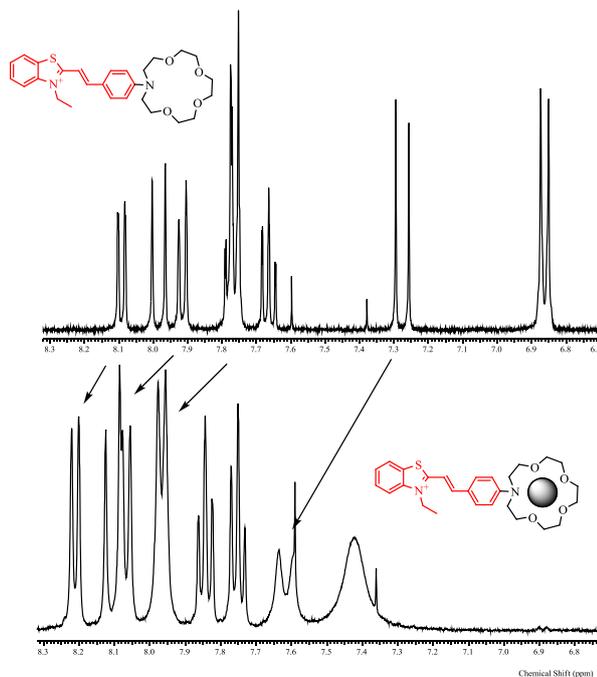
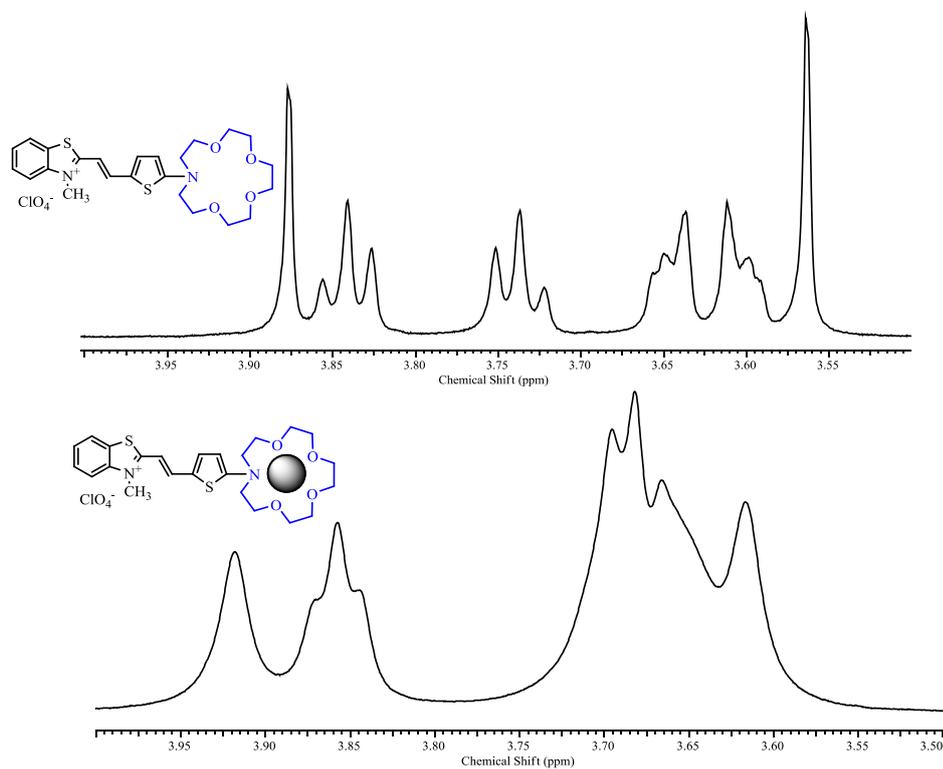


Рисунок 12. ^1H ЯМР спектры краун-эфирной (a) и ароматической (b) частей свободного и связанного лиганда **43**.

a)



b)

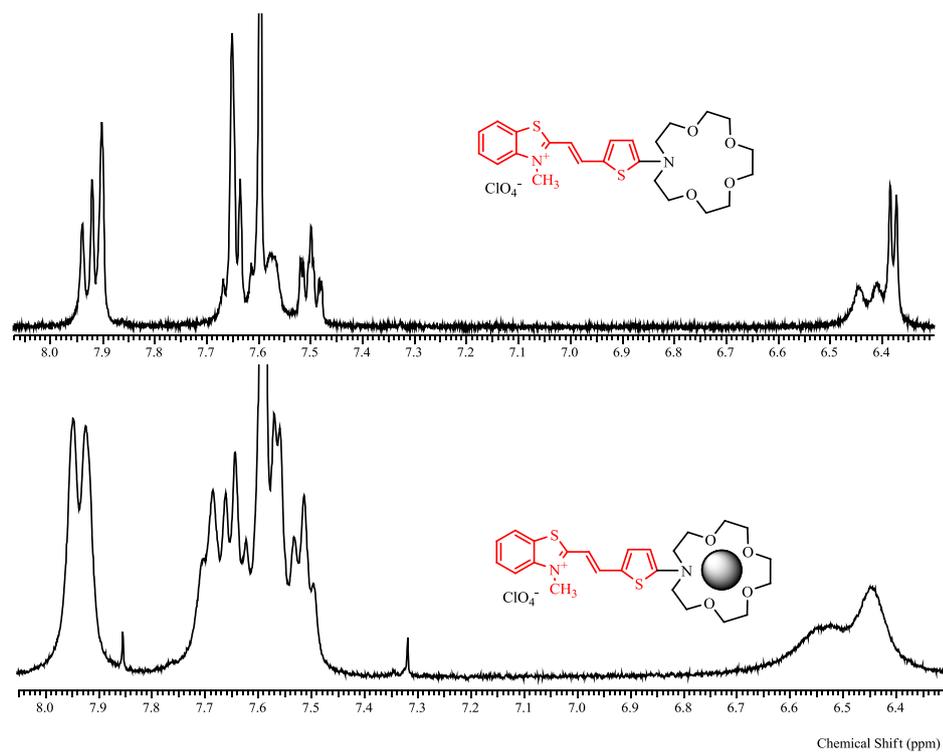


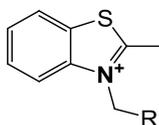
Рисунок 13. ^1H ЯМР спектры краун-эфирной (а) и ароматической (б) частей свободного и связанного лиганда **9**.

Таблица 5. Сдвиги положений сигналов протонов бензо- и тиенилкраун-эфирной части в ЯМР спектрах ($\Delta\delta = \delta_{\text{комплекс}} - \delta_{\text{лиганд}}$) в процессе комплексообразования красителей **5**, **9**, **42**, **43** с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в CD_3CN , 20°C.

	Краун-эфирная часть					Ароматическая часть		
	Н- α , α'	Н- β , β'	Н- γ , γ'	Н- ω , ω'		Н-4'		
5 · Mg^{2+}								
	3.60-4.55 (свободный) → 3.95-4.60 (комплекс)					$\Delta\delta$ 0.14		
42 · Mg^{2+}	Н- α , α'	Н- β , β'	Н- γ , γ'	Н- ω , ω'		Н-2'	Н-5'	Н-6'
	3.65-4.20 (свободный) → 3.95-4.70 (комплекс)					$\Delta\delta$ 0.33	$\Delta\delta$ 0.31	$\Delta\delta$ 0.25
9 · Mg^{2+}	Н- α , α'	Н- β , β'	Н- γ , γ'	Н- θ , θ'	Н- ω , ω'	Н-2'	Н-3'	
	3.56-3.85(свободный) → 3.63-3.87 (комплекс)					$\Delta\delta$ 0.02	$\Delta\delta$ 0.06	
43 · Mg^{2+}	Н- α , α'	Н- β , β'	Н- γ , γ'	Н- θ , θ'	Н- ω , ω'	Н-2', 6'	Н-3',5'	
	3.56-3.76 (свободный) → 3.83-3.96 (комплекс)					$\Delta\delta$ 0.2	$\Delta\delta$ 0.55	

Данные, представленные в таблице 5, подтверждают наиболее значительный сдвиг сигналов при комплексообразовании для лиганда **42**, в то время как сдвиг сигналов протонов в случае комплекса лиганда **9** наименьший. Взаимодействие красителя **9** с катионом металла слабое, в то время как наиболее прочный комплекс образуется в случае лиганда **42**. Полученные данные находятся в соответствии с данными, полученными методом спектрофотометрического титрования.

Химические сдвиги ^{15}N сигналов соединений **9** и **43** перечислены ниже.

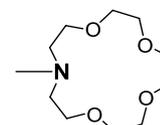


9 (R=H)

-220ppm

43 (R=Me)

-195ppm



-272ppm

-295ppm

Эти ЯМР сдвиги указывают на значительную разницу в положениях сигналов ^{15}N -атомов бензотиазолиевых фрагментов в лигандах **43** и **9**. На основании полученных данных можно предположить наличие большего положительного заряда на N-атоме азакраун-эфирного фрагмента соединения **9** по сравнению с соединением **43** [130].

3.4.2.5. Флуоресценция лигандов **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов

Спектры флуоресценции лигандов **5**, **9**, **42**, **43** и их комплексов с катионами магния в ацетонитриле представлены на рисунках 14-17, длины волн максимумов флуоресценции и значения квантовых выходов флуоресценции – в таблице 2. Спектры флуоресценции лигандов **9** и **43**, содержащих азакраун-эфирные фрагменты, сдвинуты на 40-50 нм в длинноволновую область по сравнению со спектрами флуоресценции лигандов **5** и **42**,

содержащих фрагменты 15-краун-5-эфира. Комплексообразование с катионами магния сопровождается сдвигом максимумов флуоресценции в коротковолновую область, что на качественном уровне совпадает со сдвигами в коротковолновую область длинноволновых полос в спектрах поглощения при комплексообразовании. Однако следует обратить внимание на то, что для комплексов $9 \cdot \text{Mg}^{2+}$ и $43 \cdot \text{Mg}^{2+}$ сдвиги при комплексообразовании в спектрах поглощения составляют 131-132 нм, тогда как в спектрах флуоресценции они составляют всего 5-26 нм. Практически полное отсутствие сдвига в спектре флуоресценции для комплекса $9 \cdot \text{Mg}^{2+}$ может быть объяснено тем, что в возбужденном состоянии разрывается непрочная координационная связь между катионом магния и атомом азота краун-эфира (так называемый процесс рекоординации катиона), что ранее наблюдалось для комплексов красителей, содержащих фенилазакраун-эфирные фрагменты [131].

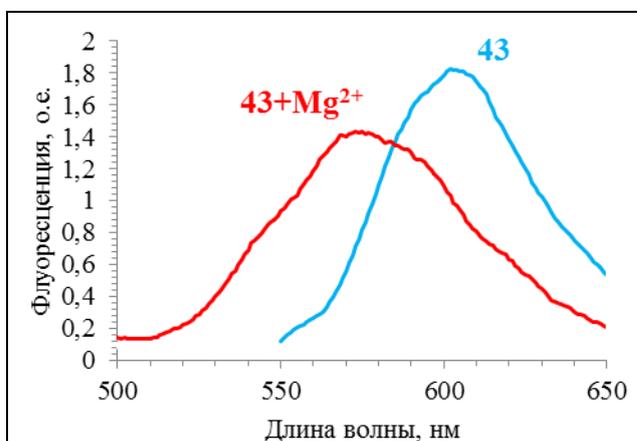


Рисунок 14. Спектры флуоресценции **43** в виде свободного лиганда и комплекса $43 \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$. Спектры сняты в ацетонитриле. $[43] = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{Mg}^{2+}] = 1$ М. Возбуждение при 560 нм для чистого лиганда, 430 нм для комплекса.

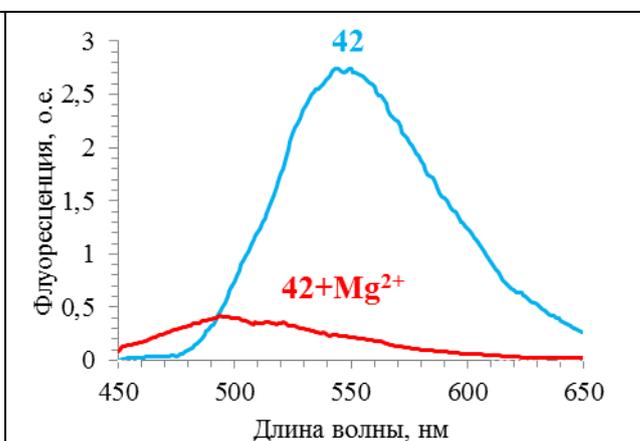


Рисунок 15. Спектры флуоресценции **42** в виде свободного лиганда и комплекса $42 \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$. Спектры сняты в ацетонитриле. $[42] = 2 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{Mg}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-2}$ М. Возбуждение при 430 нм.

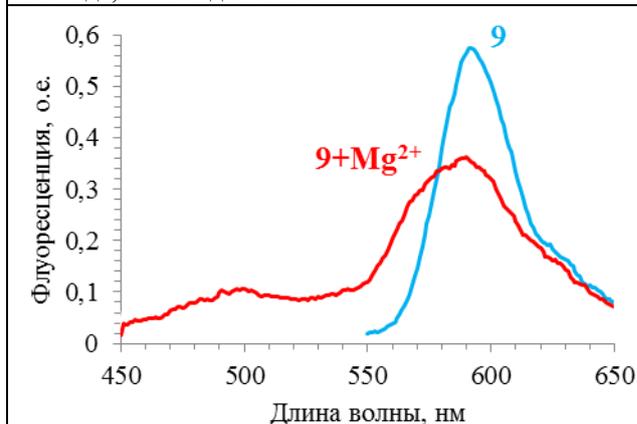


Рисунок 16. Спектры флуоресценции **9** в виде свободного лиганда и комплекса $9 \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$. Спектры сняты в ацетонитриле. $[9] = 1.2 \cdot 10^{-6}$ М, $[\text{Mg}^{2+}] = 0.5$ М. Возбуждение при 530 нм для чистого лиганда, 430 нм для комплекса.

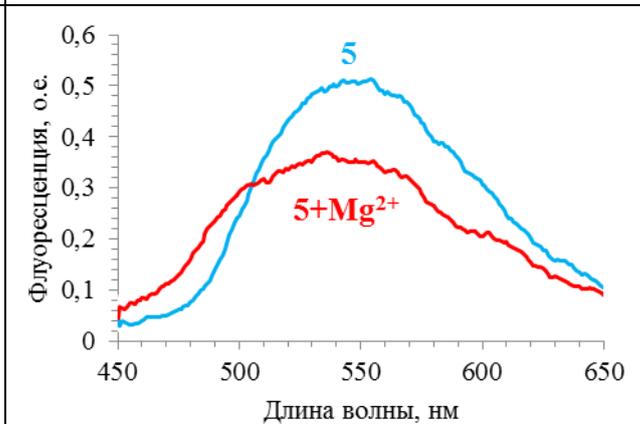


Рисунок 17. Спектры флуоресценции **5** в виде свободного лиганда и комплекса $5 \cdot \text{Mg}^{2+} \cdot \text{ClO}_4^-$. Спектры сняты в ацетонитриле. $[5] = 4.8 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{Mg}^{2+}] = 6 \cdot 10^{-2}$ М. Возбуждение при 430 нм.

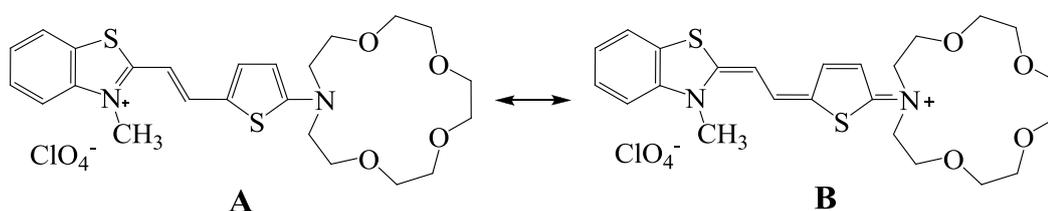
Значения величин квантовых выходов флуоресценции как для лигандов, так и для их комплексов достаточно низки. Влияние комплексообразования на величину квантовых выходов флуоресценции в целом невелико, за исключением комплексообразования лиганда **42** с катионами магния, приводящего к уменьшению квантового выхода флуоресценции почти в 3 раза. Для всех соединений возможны следующие основные пути релаксации возбужденного состояния: а) излучательный (флуоресценция), б) безызлучательный (перенос заряда, электрона, ТІСТ-взаимодействия), в) фотохимическая трансформация (цис-транс изомеризация), г) образование триплетного состояния. Известно, что для стироловых производных наиболее эффективным является протекание фотоиндуцированной реакции транс-цис изомеризации, что является одной из причин малоинтенсивной флуоресценции лигандов **5**, **9**, **42**, **43**. Также следует отметить, что флуоресценция тиеносодержащих лигандов **5**, **9** в несколько раз ниже аналогов **42**, **43**. По-видимому, это связано с тем, что дополнительным каналом релаксации возбужденного состояния для лигандов **5**, **9** является путь г), так как известно, что для олиготиофенов с небольшой длиной сопряженной системы (2Т и 3Т) 95-99% молекул в синглетном возбужденном состоянии переходят в триплетное в процессе релаксации [132].

3.4.3. Особенности строения и комплексообразования тиеносодержащих лигандов **5, **9** и лигандов **42**, **43****

Соединения **5**, **9**, **42**, **43** можно рассматривать как соединения донорно-акцепторного типа с различной комбинацией донорных и акцепторных частей. Положительно заряженный бензотиазолиевый фрагмент, общий для соединений **5**, **9**, **42**, **43**, является сильным акцептором, а бензо-, тиено- и азакраун-эфиры являются донорами электронов. Близкие положения полос поглощения лигандов **5** и **42** свидетельствуют о схожести донорных характеристик бензо- и тиено-краун-эфиров. Азакраун-замещенный тиофен в соединении **9** является лучшим донором, чем фенилазакраун-эфир в **43** [133], чем объясняется то, что длинноволновая полоса поглощения в соединении **9** сдвинута в красную область спектра по сравнению с соединением **43**. Неподеленная электронная пара атома азота азакраун-эфирного фрагмента более полно вовлечена в сопряжение с хромофорной системой, чем аналогичные электронные пары атомов кислорода бензо- и тиено-краун-эфиров. Этим объясняется, почему максимум длинноволновой полосы спектра поглощения соединений **9** и **43** располагается в более длинноволновой области по сравнению с соединениями **5** и **42**.

Взаимодействие между донорной и акцепторной частями может вызывать отклонения от плоской конформации молекул. Этот эффект проявляется сильнее в случае анилинов, чем в случае тиофенов [123]. Ионные тиофеновые производные, как правило, являются более плоскими, чем их диметиланилиновые аналоги [134-136]. В то время как молекула лиганда **43** значительно скручена в растворе [123], лиганд **9** должен быть конформационно более гибким из-за очень маленького барьера перехода в плоскую конформацию [133]. В результате для соединения **9** в основном состоянии можно ожидать существенный вклад хиноидной резонансной структуры **B**, имеющей плоскую конформацию (схема 13).

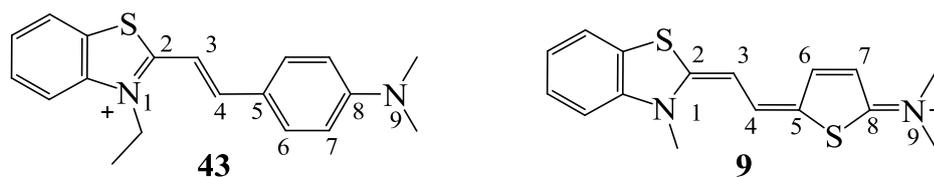
Схема 13



Флуоресцентные данные в таблице 2 согласуются с гипотезой о донорно-акцепторном характере красителей **5**, **9**, **42**, **43**. Если в молекулах содержатся достаточно сильные доноры и акцепторы и отсутствуют стерические затруднения, то хромофоры в основном состоянии принимают плоскую конформацию с высоким барьером внутримолекулярного вращения. В возбуждённом состоянии барьер внутримолекулярного вращения снижается и молекулы получают возможность стабилизировать состояние с переносом заряда путём скручивания на 90° (ТИСТ-состояние). Появление ТИСТ-процесса в возбуждённом состоянии является одной из причин низких квантовых выходов флуоресценции красителей **5**, **9**, **42**, **43** [137].

С помощью программы MORAC-2009, метод РМ-6, мы оптимизировали геометрию молекул красителей **9** и **43**, чтобы проанализировать, какая из форм – **A** или **B**, является более предпочтительной для них. Результаты расчётов длин связей представлены в таблице 6.

Таблица 6. Длины связей в лигандах **9** и **43**, рассчитанные в программе Морас-2009, метод РМ6.



Длина связи, Å	N1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C7	C7-C8	C8-N9
9	1.370	1.388	1.396	1.379	1.422	1.378	1.425	1.339
43	1.352	1.425	1.359	1.445	1.414	1.383	1.423	1.398

Выраженное альтернирование длин валентных связей в центральном фрагменте лиганда **43** между 1.352-1.359 Å и 1.425-1.445 Å типично для E-изомеров стироловых красителей [126]. В случае лиганда **9** значения длин связей во фрагменте N1-C2-C3-C4 близки друг к другу. Наиболее короткая связь между C8-N9 указывает на наличие двойной связи между двумя этими атомами. Таким образом, характер распределения длин связей, наблюдаемый для лиганда **9**, соответствует форме **B**, в то время как распределение длин связей для лиганда **43** соответствует структурной модели **A** (схема 13).

Из ^1H ЯМР спектров следует, что сигналы протонов N-алкильных заместителей бензотиазолиевого остатка в соединении **9** существенно сдвинуты в слабые поля по сравнению с соединением **43**. В то же время, сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота азакраун-эфира в соединении **9**, сдвинуты в сильные поля по сравнению с аналогичными сигналами в соединении **43**. Это соответствует высказанному ранее предположению, что лиганд **43** существует преимущественно в конформации **A**, а лиганд **9** – в конформации **B**. По той же причине могут появляться выраженные различия в положениях H-а сигнала в ароматической части ЯМР спектра.

Данные, полученные методом двумерной спектроскопии на ядрах ^1H и ^{15}N , также находятся в соответствии с предположением о разнице в распределении заряда между соединениями **9** и **43**. (рис. 18-19).

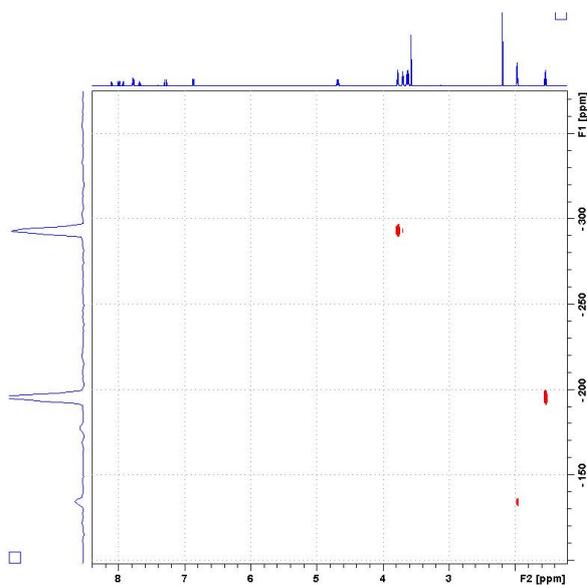


Рисунок 18. ^1H – ^{15}N HMBC спектр красителя **43**.

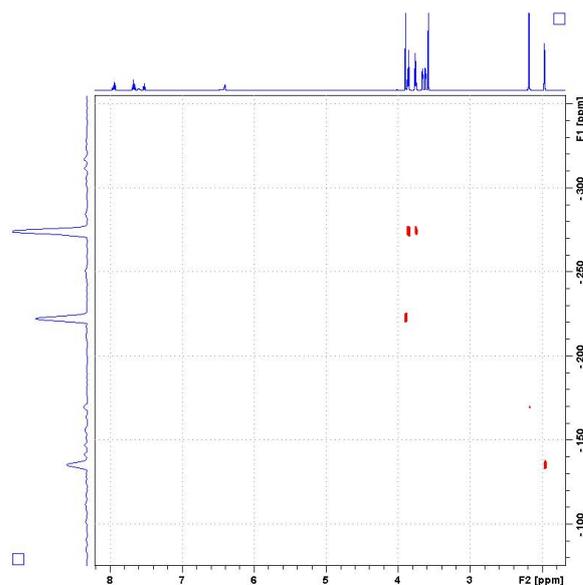


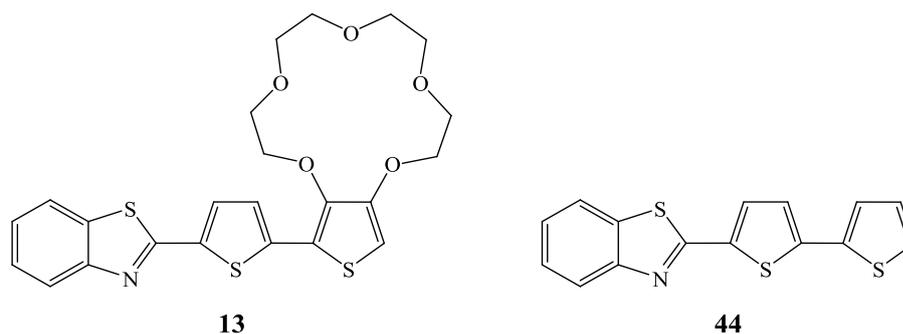
Рисунок 19. ^1H – ^{15}N HMBC спектр красителя **9**.

Как было установлено, при замене бензольного кольца на тиофеновое существенно понижается способность красителя к комплексообразованию с катионами металлов. Экспериментальные данные показывают, что в случае бензокраун- и фенилазакраун-эфир содержащих красителей **42** и **43**, положительный заряд локализован в большей степени на бензотиазолиевом фрагменте, в то время как в случае красителей **5** и **9** положительный заряд смещен к тиенил-краун-эфирному фрагменту и азакраун-эфирному фрагменту соответственно. Локализация положительного заряда на некоторых гетероатомах макроцикла вызывает снижение способности связывать катионы металлов, что является причиной низкой устойчивости комплексов красителей **5** и **9** с катионами магния. Когда краун-эфир слабо взаимодействует с катионами металлов, может стать заметным участие в комплексообразовании противоионов. В нашем случае было обнаружено, что противоионы ClO_4^- взаимодействуют с ионами металла, связанными по макроциклическому фрагменту, обеспечивая стабилизацию комплекса. Таким образом, небольшие изменения в составе оптического рецептора, а именно замена бензольного кольца тиофеновым, вызывает значительные изменения в их способности к комплексообразованию.

3.5. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование соединения 13

Соединение **13** (схема 14), также как и соединение **5**, содержит тиенил-краун-эфирный фрагмент в качестве ионофора, однако в отличие от соединения **5** является не катионным красителем, а нейтральной молекулой. Кроме того, в **13** отсутствует двойная $\text{C}=\text{C}$ связь вокруг которой была бы возможна транс-цис изомеризация. Хромофорная система **13** включает в себя донорную краун-эфирную группу и акцепторный фрагмент бензотиазола, акцепторные свойства которого ниже, чем акцепторные свойства бензотиазоля в соединении **5**. Этим можно объяснить то, что длинноволновая полоса в спектре поглощения соединения **13** смещена гипсохромно по отношению к длинноволновой полосе в спектре поглощения соединения **5**. Мы предположили, что отсутствие положительного заряда у лиганда **13** приведет к увеличению его сродства к катионам магния по сравнению с соединением **5**. Модельное соединение **44**, не содержащее краун-эфирного фрагмента, также использовалось в экспериментах для сравнения.

Схема 14



Электронный переход в соединении **13** наблюдается в ближней УФ области (рис. 20). При добавлении перхлората магния к ацетонитрильному раствору соединения **13** наблюдается гипсохромный сдвиг ДПП, величина которого достигает 43 нм (рис. 20), что свидетельствует об образовании комплекса.

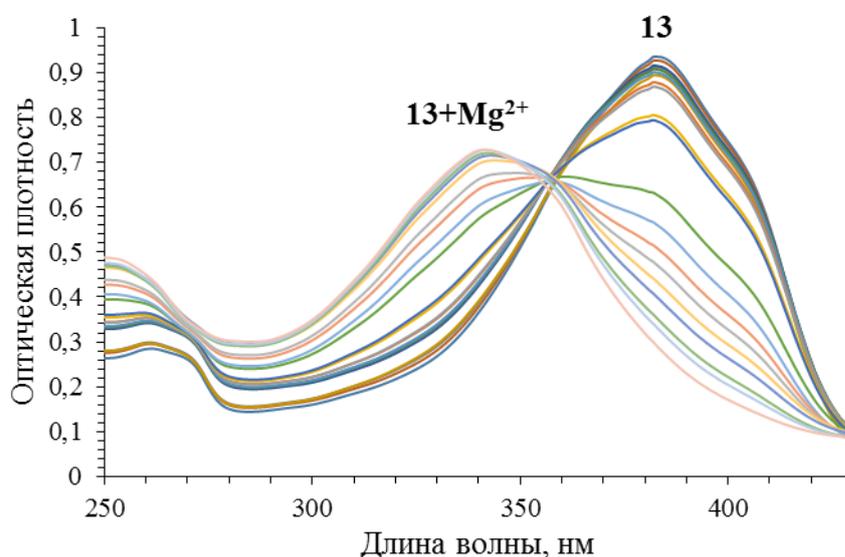


Рисунок 20. Электронные спектры поглощения раствора красителя **13** при различной концентрации перхлората магния (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_{13} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората магния изменяется в интервале 0 – 0.1 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

Константа устойчивости образующегося комплекса была рассчитана из данных спектрофотометрического титрования. При расчёте константы устойчивости с помощью программы SpecFit32 учитывалась возможность образования комплекса состава LM согласно следующей схеме:



L = лиганд **13**; M = Mg^{2+}

Значение логарифма константы комплексообразования красителя **13** с катионом магния оказалось равным $\log K_{11} = 2,13 \pm 0,04$. Величина константы невелика и примерно на 1.5 порядка ниже, чем соответствующая константа для комплекса **42**·Mg²⁺. Для похожего по структуре лиганда **5** комплекс состава 1:1 обнаружен не был.

На основании полученной константы комплексообразования и экспериментальных данных были рассчитаны спектры поглощения комплекса красителя **13** с катионом магния, график, отображающий состав раствора во время титрования и кривая титрования при длине волны максимального поглощения красителя **13**. (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П37, рис. П38, рис. П39).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что лиганд **13** образует комплекс «инклюзивного» типа состава 1:1 с катионом магния.

Спектры флуоресценции лиганда **13** и его комплекса представлены на рисунке 21. Квантовые выходы флуоресценции были рассчитаны относительно раствора бисульфата хирина в 0.5 М H₂SO₄ в качестве стандарта. Их значения составили 0.12 для свободного лиганда и 0.02 для его комплекса. Для соединения **13** цис-транс-изомеризация невозможна из-за отсутствия в структуре двойной связи. Это приводит к тому, что квантовый выход флуоресценции соединения **13** примерно в 130 раз выше квантового выхода флуоресценции близкого по структуре соединения **5**. Наиболее вероятным путем релаксации возбужденного состояния для лиганда **13**, кроме флуоресценции, также является образование триплетного состояния.

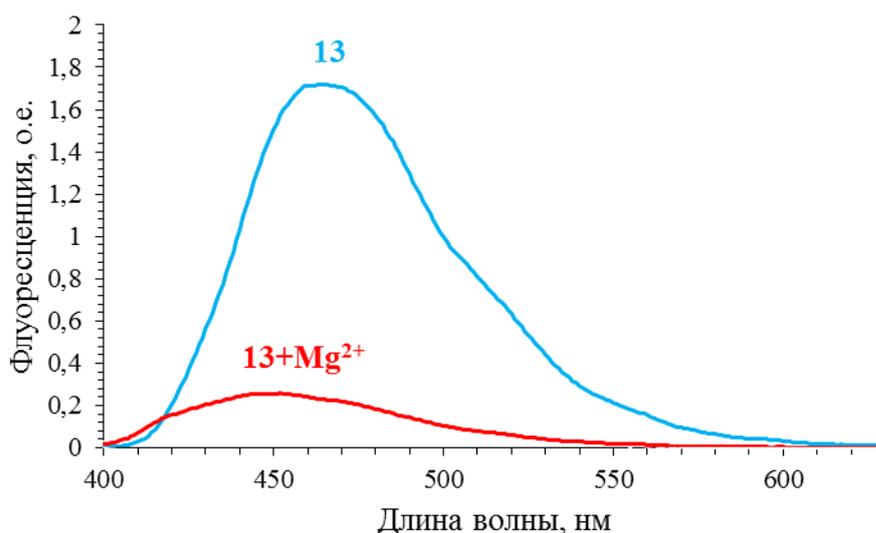


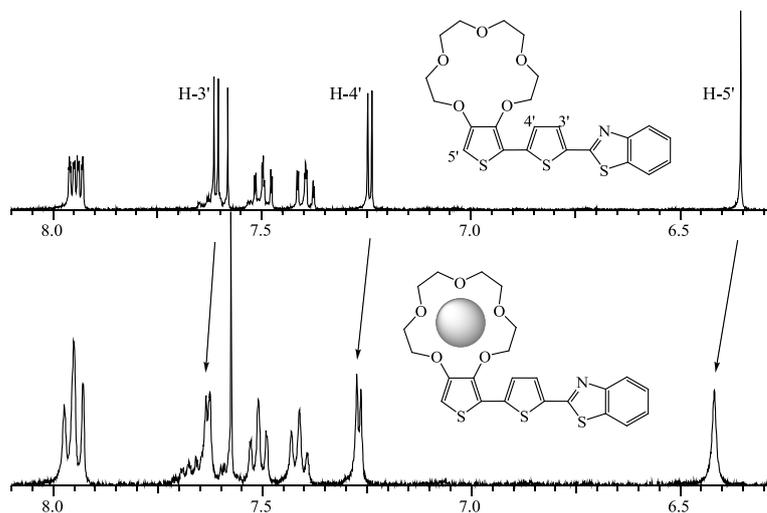
Рисунок 21. Спектры флуоресценции **13** в виде свободного лиганда и комплекса Mg²⁺·**13**. Спектры сняты в ацетонитриле. [13] = 6·10⁻⁶ М, [Mg²⁺] = 1.4·10⁻² М. Возбуждение при 360 нм.

Комплексообразование красителя **13** было также исследовано методом ¹H ЯМР спектроскопии и масс-спектрометрии (рис. 22, 23). Образование комплекса с катионом

магния вызывает изменения в спектрах ЯМР лиганда в смеси $CD_3CN:CDCl_3$ 6:1 (рис. 22). В ароматической области наблюдаются наибольшие смещения сигналов протонов тиофеновых фрагментов, связанных или аннелированных краун-эфирным фрагментом. Это указывает на влияние комплексообразования на электрохимически активный фрагмент молекулы, что позволяет надеяться на то, что координация катиона окажет влияние и на электрохимические характеристики соединения. Положения сигналов бензотиазольной части практически не изменяются. Координация катионов по краун-эфирному фрагменту приводит к слабопольному сдвигу сигналов протонов всех метиленовых групп, подтверждая расположение катиона в полости краун-эфира.

Следует отметить, что добавление перхлората магния в раствор соединения **44**, не имеющего фрагмента краун-эфира, не приводит к изменениям в спектрах поглощения и ЯМР.

а)



б)

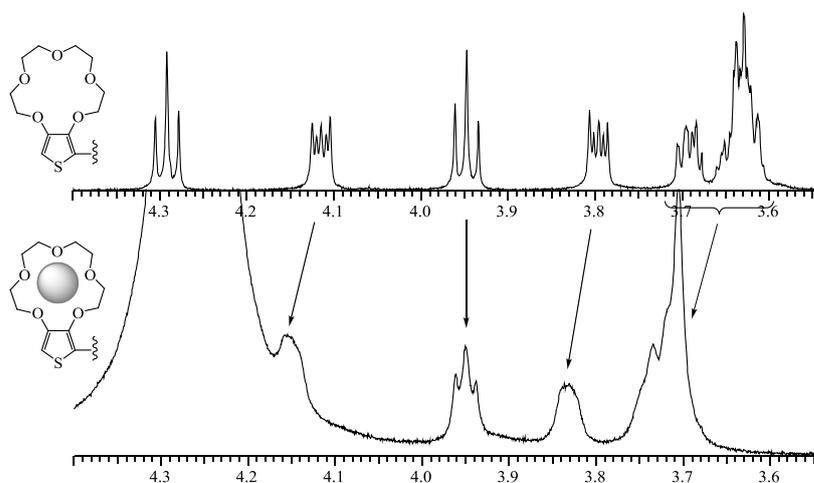


Рисунок 22 а,б. 1H ЯМР спектры лиганда **13** и комплекса $13 \cdot Mg^{2+}$ в смеси $CD_3CN:CDCl_3$ 6:1, $[13] = 0.015$ М, $25^\circ C$: а) ароматическая часть; б) краун-эфирный фрагмент.

Масс-спектры комплексов были получены с использованием методик ионизации электрораспылением (ИЭР). Раствор смеси лиганда и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в масс-спектре демонстрирует пики, подтверждающие образование комплекса состава 1:1. (рис.23).

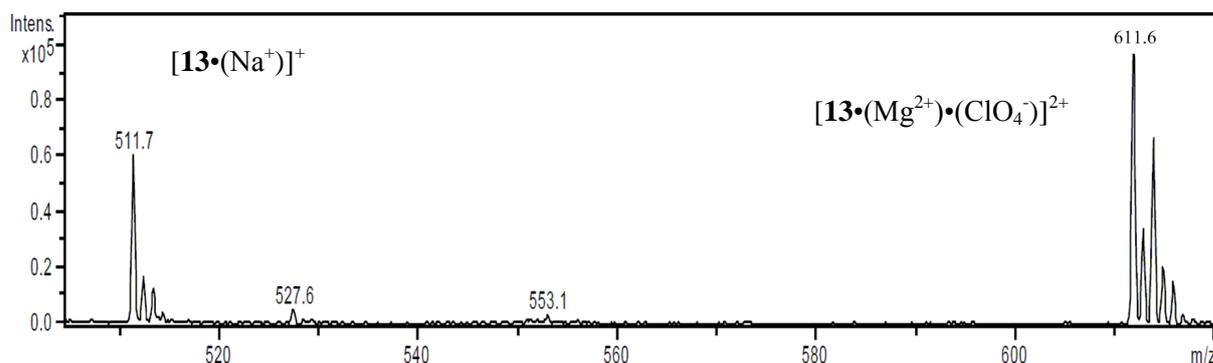


Рисунок 23. Масс-спектры комплексов лиганда **13** с катионом Mg^{2+} с использованием методики ионизации электрораспылением.

Для определения электрохимического отклика красителя **13** на катионы Mg^{2+} были проведены исследования методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в CH_3CN на стеклоуглеродном (СУ) электроде на фоне 0.1 М Bu_4NClO_4 (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П40, П41). При изучении электрохимического отклика лиганда **13** на присутствие катионов, концентрацию последних варьировали от 0 до 2 эквивалентов катионов Mg^{2+} на 1 эквивалент лиганда. Увеличение концентрации соли металла сверх полуторакратного избытка практически не влияло на потенциалы окисления и восстановления, а приводило к возрастанию пика восстановления свободного $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ на ЦВА-кривых. Данный факт однозначно указывает на образование комплекса состава **13**· Mg^{2+} (таблица 7).

Таблица 7. Потенциалы окисления ($E_{\text{ок}}$) и восстановления ($E_{\text{восст}}$) соединения **13** и его комплекса с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, измеренные методом ЦВА (отн. $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$ нас.) на СУ электрода в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Соединение	$E_{\text{восст}}$, В	$\Delta E_{\text{восст}}$, мВ	$E_{\text{ок}}$, В	$\Delta E_{\text{ок}}$, мВ
13	-1.68		1.22	
13 · $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	-1.61	70	1.36	140

Уже при добавлении 0.25 эквивалентов $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в катодной области появляется новый пик с меньшим потенциалом восстановления ($E = -1.61$ В), который соответствует восстановлению образующегося комплекса. Интенсивность данного пика возрастает по мере добавления катионов Mg^{2+} , в то время как интенсивность первого пика восстановления лиганда с $E = -1.68$ В убывает, и при двукратном избытке соли этот пик полностью исчезает. Сдвиг потенциала восстановления в анодную сторону при переходе от лиганда к комплексу составляет ($\Delta E_{\text{восст}} = 70$ мВ). Следует заметить, что больший

эффект комплексообразования оказывает на потенциал окисления (анодный сдвиг потенциала пика окисления $\Delta E_{\text{ок}} = 140\text{мВ}$). Очевидно, это обусловлено тем, что за восстановление в большей степени ответственен бензтиазольный, а за окисление – краунсодержащий фрагмент. Взаимодействие последнего с Mg^{2+} и приводит к значительному сдвигу потенциала окисления. Таким образом, из электрохимических данных можно сделать вывод, что комплексообразование осуществляется по краунэфирному фрагменту с образованием комплекса состава 1:1. Значительная величина сдвига потенциала окисления свидетельствует об образовании достаточно прочного комплекса.

Полученные электрохимические данные находятся в хорошем соответствии с данными, полученными оптическими методами. Это свидетельствует о том, что краситель **13** действительно является мультипараметрическим сенсором на катион Mg^{2+} .

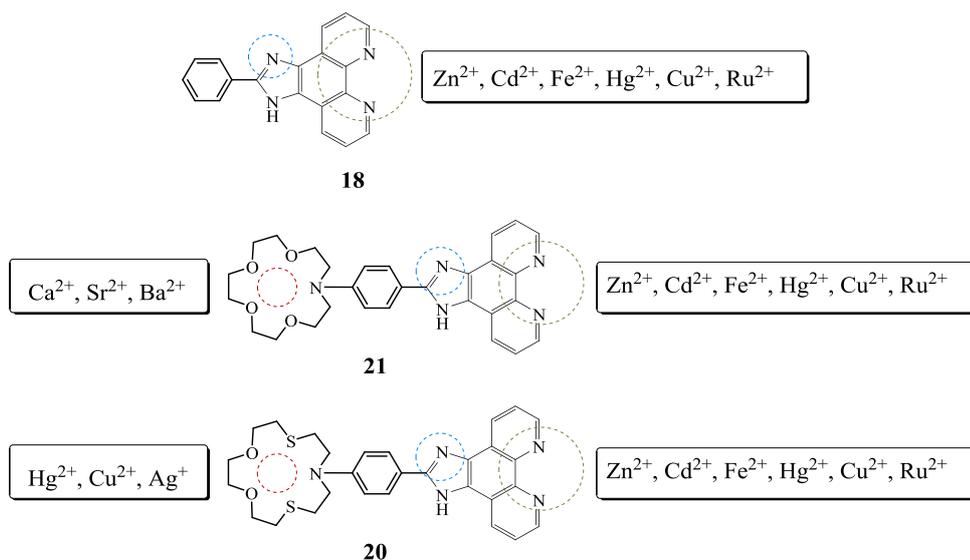
3.6. Оптические, электрохимические свойства и комплексообразование арил-имидазофенантролинов 18, 20, 21

Благодаря своим оптическим и электрохимическим свойствам, арил-имидазофенантролины играют важную роль в прикладной и медицинской химии. Как известно из литературы, подобные соединения находят применение в качестве лигандов для синтеза металлоорганических комплексов с такими металлами, как Ru(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и некоторыми лантаноидами. Имеются примеры успешного использования металлоорганических комплексов такого типа в нелинейных оптических материалах и различных оптоэлектронных устройствах. В медицинской химии эти лиганды могут выступать в качестве строительных блоков для создания сенсоров на протоны, анионы и катионы, в качестве ДНК-проб или новых терапевтических агентов вследствие возможности интеркаляции с ДНК [68].

Одним из интересных направлений в этой области исследований является получение мультиионных комплексов. Возможность сочетания различных ионов в составе комплекса позволяет получать системы, в которых реализуется эффективный перенос энергии или электрона.

Важной задачей, решение которой необходимо для получения подобных систем, является синтез и исследование лигандов, содержащих координационные центры с различной селективностью по отношению к катионам металлов.

Схема 15



Соединение **18** имеет два координационных центра: атом азота имидазола и атомы азота фенантролина, способные координировать ионы различных металлов и протоны.

Введение краун-эфира в состав фенантролиновых производных **20** и **21** приводит к появлению дополнительного места связывания: азакраун-эфирный фрагмент способен координировать катионы щелочноземельных металлов, в то время как азадитиакраун-эфир обладает сродством к катионам ртути, меди, серебра. Благодаря наличию различных координационных центров, в составе комплекса можно сочетать катионы различных металлов.

3.6.1. Протонирование соединений **18**, **21**

Спектры поглощения лигандов **18** и **21** представлены на рисунке 24. Положение длинноволновой полосы поглощения лиганда **21** сдвинуто относительно **18** из-за большей длины сопряжённой системы молекулы.

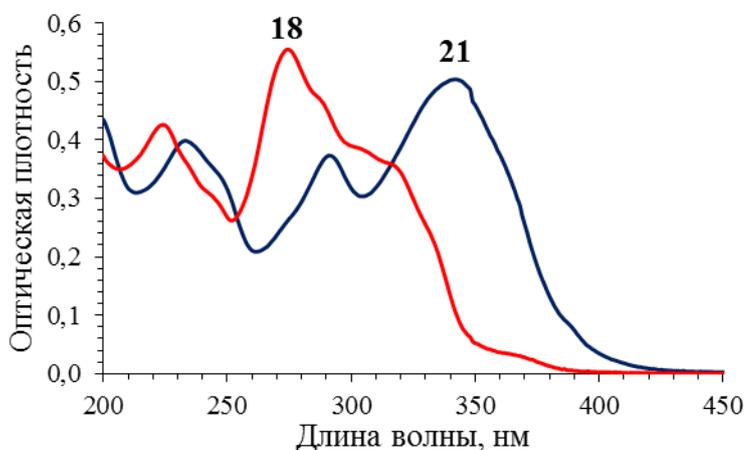


Рисунок 24. Спектры поглощения лигандов **18** и **21** ($1.67 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN .

Добавление хлорной кислоты к раствору соединений **18** и **21** в ацетонитриле сопровождается спектральными изменениями, свидетельствующими об образовании нескольких типов комплексов благодаря координации протонов по фенантролиновому, имидазольному и азакраун-эфирному фрагментам. При титровании ацетонитрильного раствора соединения **18** с концентрацией $1.67 \cdot 10^{-5}$ М хлорной кислотой в интервале от 0 до 1 эквивалента кислоты в спектрах поглощения обнаруживаются до семи четких изобестических точек, что свидетельствует об образовании в этих условиях прочного комплекса преимущественно только одного типа (рис. 25). Мы предположили, что первый протон координируется по фенантролиновому фрагменту, а прочность комплекса обеспечивается тем, что в координации протона участвуют оба атома азота фенантролина. В интервале от 1 до 40 эквивалентов кислоты в спектрах поглощения обнаруживается другой набор изобестических точек, что свидетельствует о переходе в этих условиях монопротонированного комплекса в дипротонированный с координацией второго протона по имидазольному фрагменту (рис. 26). На рисунке 27 приведены спектры поглощения лиганда **18** и его комплексов $\mathbf{18} \cdot \mathbf{H}^+$ и $\mathbf{18} \cdot (\mathbf{H}^+)_2$.

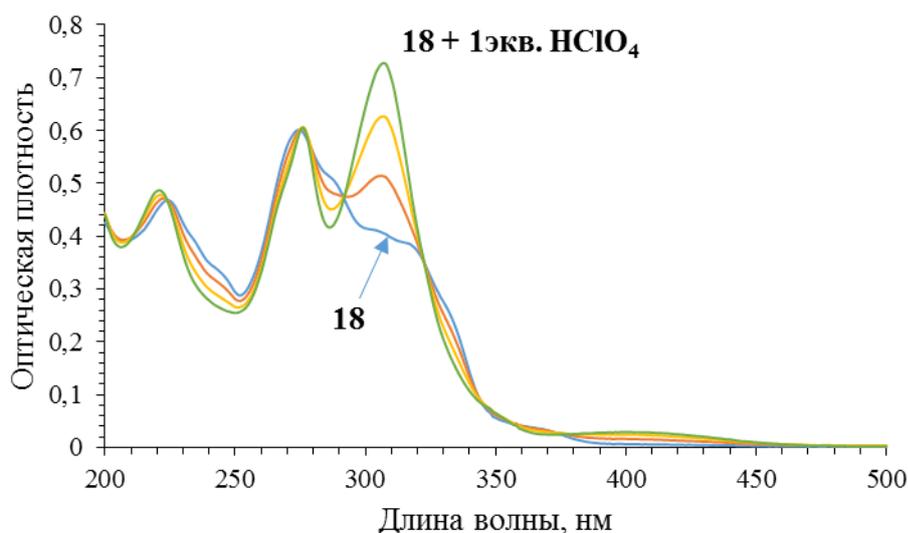


Рисунок 25. Спектры поглощения лиганда **18** ($1.67 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN в присутствии от 0 до 1 эквивалента HClO_4 .

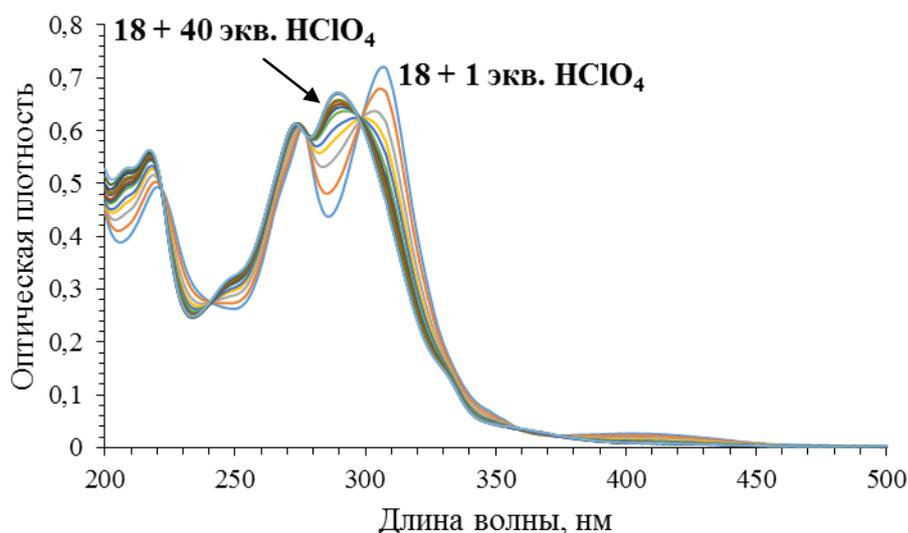


Рисунок 26. Спектры поглощения лиганда **18** ($1.67 \cdot 10^{-5}$ М) в CH_3CN в присутствии от 1 до 40 эквивалентов HClO_4 .

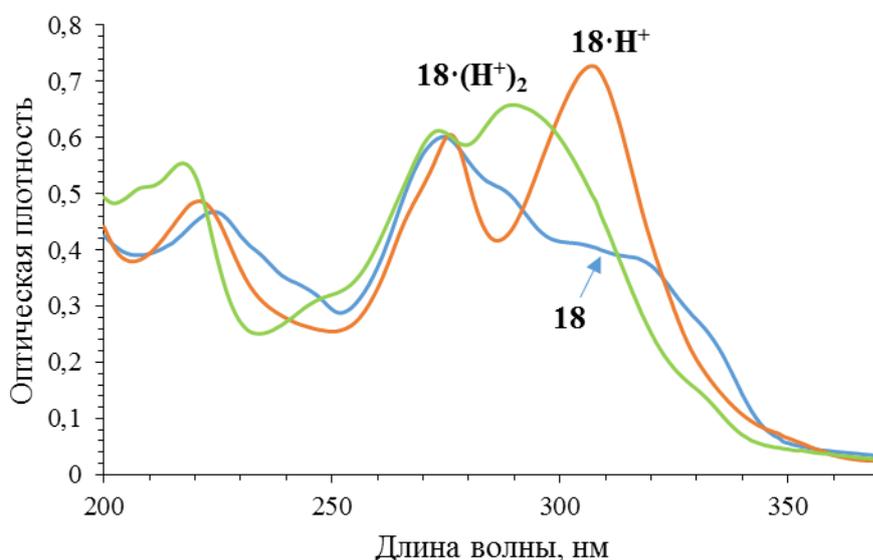


Рисунок 27. Спектры поглощения лиганда **18** и его комплексов $\mathbf{18 \cdot H^+}$ и $\mathbf{18 \cdot (H^+)_2}$ в ацетонитриле. Концентрация лиганда и комплексов $1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

Протонирование соединения **21** также проходит ступенчато, хотя ступени протонирования разделены менее четко, чем в случае соединения **18**. Лиганд **21** координирует три протона – вероятно, сначала протонируются атомы азота фенантролинового фрагмента, также как и в соединении **18**, затем атом азота имидазольной части и в последнюю очередь – атом азота азакраун-эфира (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П42, П43). После протонирования азакраун-эфира полоса поглощения комплекса оказывается максимально смещена в коротковолновую область спектра, так как неподелённая электронная пара атома азота переключается с сопряжения с хромофором на образование ковалентной связи с протоном (рис. 28). Такой порядок

протонирования подтверждается данными ^1H ЯМР спектроскопии (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П44).

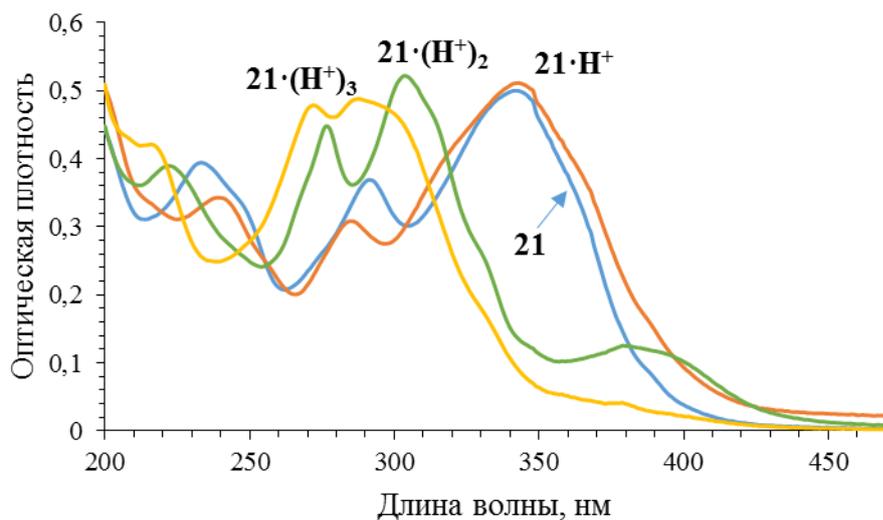


Рисунок 28. Спектры поглощения лиганда **21** и его комплексов $21\cdot\text{H}^+$, $21\cdot(\text{H}^+)_2$ и $21\cdot(\text{H}^+)_3$ в ацетонитриле. Концентрация лиганда и комплексов $1.67\cdot 10^{-5}$ М.

3.6.2. Комплексообразование соединений 18, 21

3.6.2.1. Спектрофотометрическое титрование

На рисунке 29 представлены изменения в спектре поглощения лиганда **21** при добавлении в раствор перхлората кальция, что свидетельствует об образовании комплексов. Состав комплексов и их константы устойчивости были получены при обработке данных спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32 (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П45-П47).

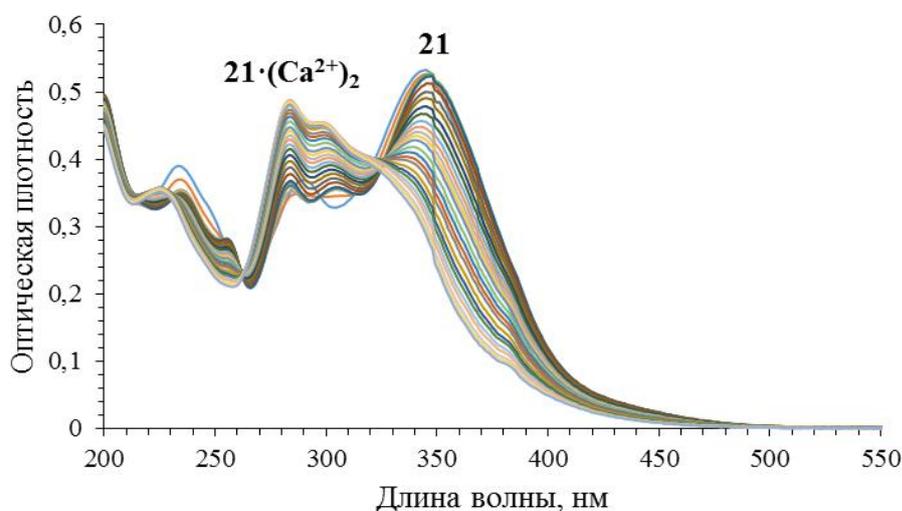
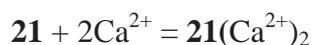
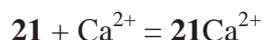
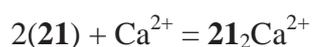


Рисунок 29. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **21** при различной концентрации перхлората кальция (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация красителя $C_{21} = 1.67\cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кальция изменяется в интервале 0 – 0.0065 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

При расчётах учитывалось образование комплексов согласно следующим уравнениям:

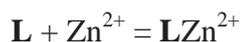
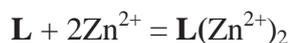
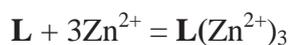


$$K_{21} = \frac{[\mathbf{21}_2\text{Ca}^{2+}]}{[\mathbf{21}]^2 * [\text{Ca}^{2+}]} \quad K_{11} = \frac{[\mathbf{21}\text{Ca}^{2+}]}{[\mathbf{21}] * [\text{Ca}^{2+}]} \quad K_{12} = \frac{[\mathbf{21}(\text{Ca}^{2+})_2]}{[\mathbf{21}] * [\text{Ca}^{2+}]^2}$$

Полученные значения констант устойчивости представлены в таблице 8.

На начальном этапе спектрофотометрического титрования соединения **21** перхлоратом кальция наблюдается небольшой батохромный сдвиг спектров поглощения, что мы связали с координацией катионов по фенантролиновому фрагменту **21**. При большом избытке катионов кальция спектры поглощения сдвигаются гипсохромно, что может быть объяснено координацией катионов по азакраун-эфиру и выключением из сопряжения неподеленной пары электронов атома азота (схема 16). Данные спектрофотометрического титрования перхлоратом кальция лиганда **18** представлены в ПРИЛОЖЕНИИ (рис. П48-П51).

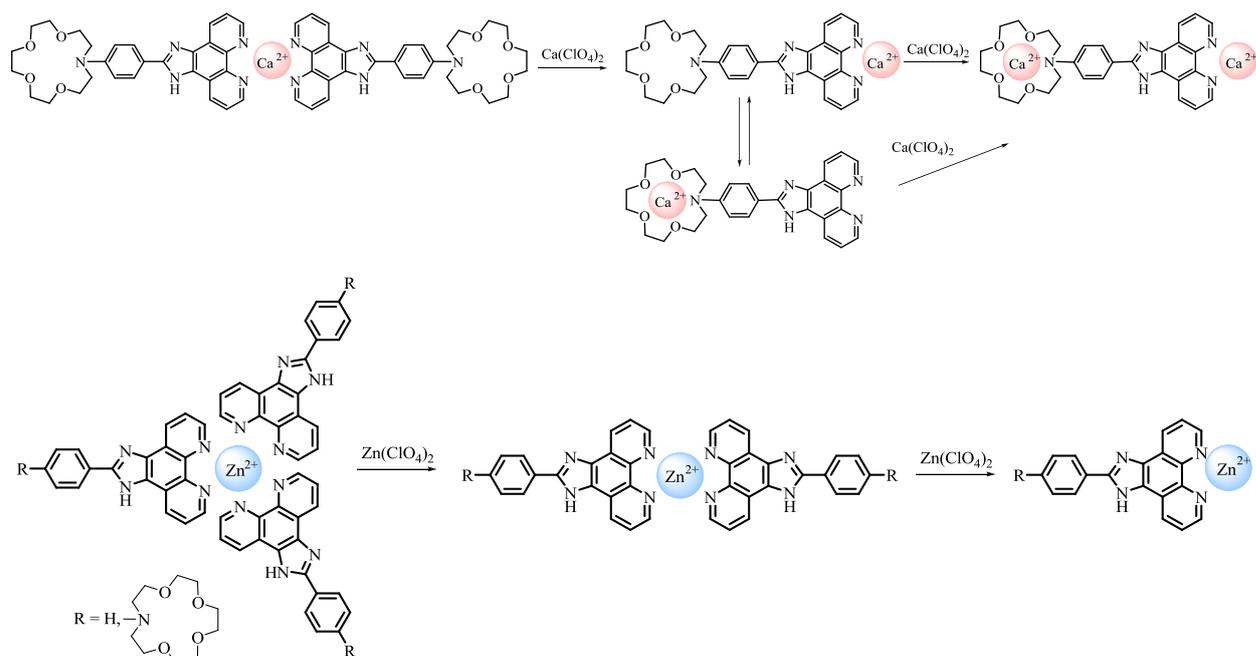
Наличие в молекулах соединений **18**, **21** фрагментов фенантролина определяет возможность образования комплексов с катионами цинка благодаря их высокому сродству к фенантролину. Поскольку Zn^{2+} не обладает сродством к фенилазакраун-эфиру, схема комплексообразования для обоих лигандов **18** и **21** должна быть одинакова. Состав комплексов лигандов **18** и **21** с катионами цинка и их константы устойчивости были получены при обработке данных спектрофотометрического титрования с помощью программы SpecFit32 (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П52-П59). При этом принималась во внимание возможность образования комплексов согласно следующим уравнениям:



$$K_{31} = \frac{[\mathbf{L}_3\text{Zn}^{2+}]}{[\mathbf{L}]^3 * [\text{Zn}^{2+}]} \quad K_{21} = \frac{[\mathbf{L}_2\text{Zn}^{2+}]}{[\mathbf{L}]^2 * [\text{Zn}^{2+}]} \quad K_{11} = \frac{[\mathbf{L}\text{Zn}^{2+}]}{[\mathbf{L}] * [\text{Zn}^{2+}]}$$

Полученные значения констант устойчивости представлены в таблице 8.

Схема 16

Таблица 8. Значения констант устойчивости комплексов лигандов **18**, **21** с Zn^{2+} , Ca^{2+} .

Лиганд	Константы устойчивости комплексов Zn^{2+} ($\text{L}:\text{Zn}^{2+}$)			Константы устойчивости комплексов Ca^{2+} ($\text{L}:\text{Ca}^{2+}$)			Константы устойчивости комплекса $\text{Zn}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ ($\text{L}:\text{Zn}^{2+}:\text{Ca}^{2+}$)
	LogK_{11}	LogK_{21}	LogK_{31}	LogK_{21}	LogK_{11}	LogK_{12}	LogK_{212}
18	6.0	12.7	18.7	11.1	5.4	—	—
21	4.9	13.4	20.0	12.0	5.3	8.0	> 20

Мы изучили возможность получения комплексов соединения **21**, содержащих два различных катиона металлов. Для этой цели сначала был приготовлен цинковый комплекс состава 2 лиганда к 1 катиону. Добавление перхлората кальция к полученному комплексу вызывает гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения цинкового комплекса, что свидетельствует о координации катионов кальция по краун-эфирной части. Положение полосы поглощения смешанного цинк-кальциевого комплекса близко к положению полосы кальциевого комплекса, когда катионы кальция связаны по обоим центрам координации краунсодержащего фенантролинового производного (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П60). Этот факт дополнительно подтверждает взаимодействие кальция с краун-эфирным фрагментом и образование смешанного комплекса. Точное значение константы устойчивости смешанного комплекса установить не удалось из-за сложности системы.

3.6.2.2. Спектроскопия ЯМР

Образование комплексов лиганда **21** с перхлоратами цинка и кальция было изучено с помощью методов ЯМР спектроскопии. Для определения коэффициентов диффузии комплексов в растворе был использован метод диффузионно ориентированной спектроскопии (DOSY) [138]. Известно, что прямое определение коэффициентов диффузии затруднительно, особенно в случае заряженных частиц, поэтому нами был использован подход [139], основанный на сравнении эффективных гидродинамических объёмов комплексов и свободных лигандов. В большинстве случаев в растворе наблюдалось динамическое равновесие, что сопровождалось уширением линий и уменьшало точность измерений. Хотя полученные данные предоставляют ценную дополнительную информацию о составе комплексов, количественных характеристик (таких как значения констант равновесия и т.д.) получить не удалось.

Изменения, наблюдаемые в ^1H ЯМР спектре лиганда **21** при добавлении раствора перхлората цинка, соответствуют последовательному образованию нескольких комплексов разного состава (рис. 30).

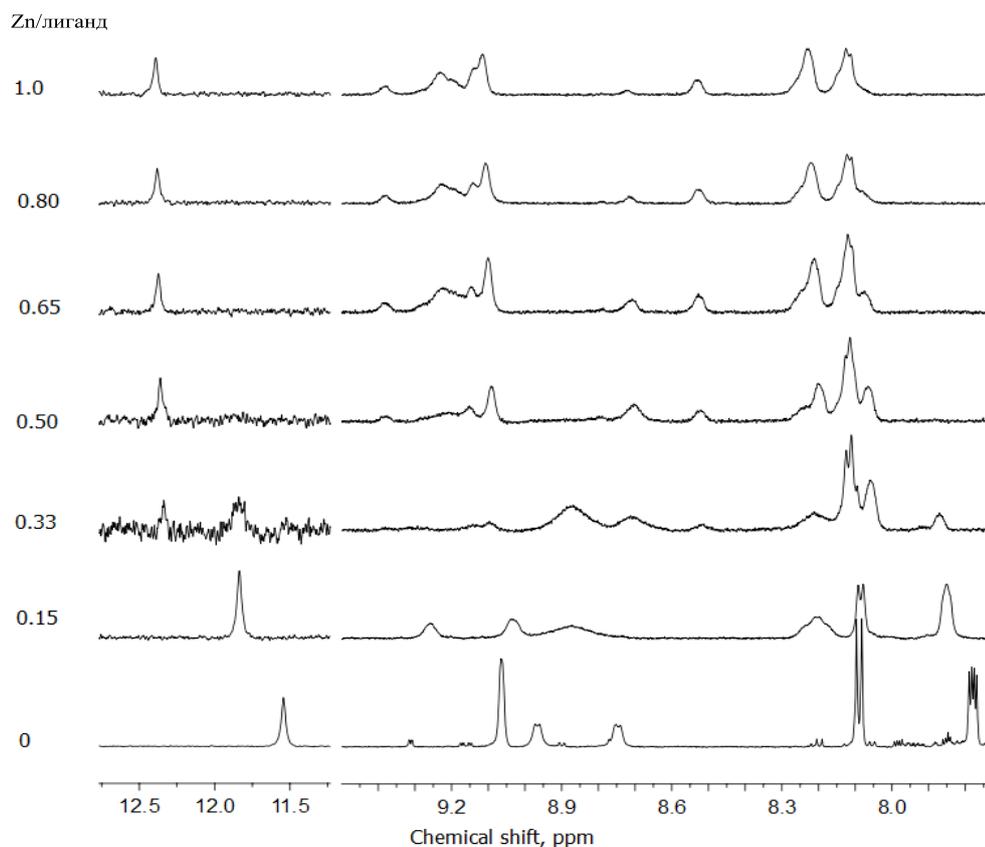


Рисунок 30. Зависимость ^1H ЯМР спектров $1.33 \cdot 10^{-3}$ М CD_3CN раствора лиганда **21** и перхлората цинка от молярного соотношения Zn/лиганд. Область слабых полей спектров масштабирована для обеспечения видимости сигналов, соответствующих аминным протонам.

Сигналы протонов ароматического фрагмента сдвигаются в процессе комплексообразования, в то время как положения сигналов протонов краун-эфирной части остаются неизменными, что подтверждает очень низкое сродство катионов цинка к краун-эфирной части. Хотя уширение сигналов ароматической части спектра препятствует полному соотнесению всех наблюдаемых сигналов, полученные данные чётко свидетельствуют об образовании двух разных комплексов. Добавление первой порции раствора Zn^{2+} приводит к сдвигу сигналов, соответствующих протонам фенантролиновой части, что свидетельствует об образовании комплекса ZnL_3 , находящемся в равновесии с избытком свободного лиганда. Однако, когда молярное соотношение лиганд:цинк достигает 3:1, в спектре появляется второй набор сигналов, свидетельствующий об образовании комплекса ZnL_2 . В процессе увеличения молярного соотношения до 2:1, ЯМР спектры практически не изменяются и нет никаких признаков присутствия комплекса состава ZnL даже в случае десятикратного избытка перхлората цинка.

Последовательное образование двух разных комплексов подтверждается и данными DOSY. Первоначальное добавление катионов цинка значительно увеличивает отношение эффективных гидродинамических объёмов комплекса и свободного лиганда (рис. 31) вследствие образования объёмного комплекса ZnL_3 . Дальнейшее добавление катионов цинка снижает это отношение в результате образования более компактного комплекса ZnL_2 .

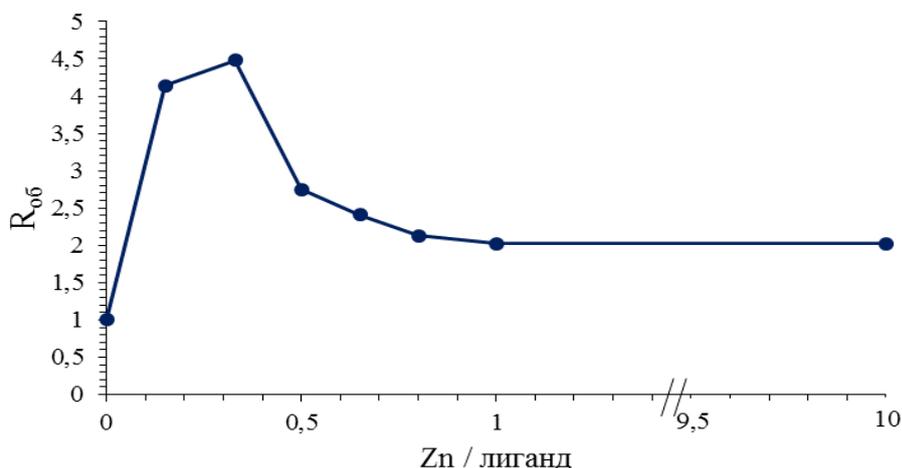


Рисунок 31. Зависимость отношения эффективных гидродинамических объёмов комплексов и свободного лиганда **21** от молярного соотношения Zn/лиганд.

Титрование лиганда **21** перхлоратом кальция приводит к изменениям в химических сдвигах сигналов протонов как ароматической, так и краун-эфирной части, что свидетельствует о возможности катионов кальция связываться по обоим фрагментам

молекулы. К сожалению, даже при 335K сигналы значительно уширены, что не позволяет провести точное отнесение сигналов и получить надежные данные по диффузии.

Влияние одновременного присутствия катионов цинка и кальция в растворе на состав образующегося комплекса было изучено при титровании перхлоратом кальция смеси лиганда **21** с эквимолярным количеством ионов цинка, в которой преобладал комплекс ZnL_2 . Добавление катионов кальция приводит к значительному сдвигу сигналов протонов краун-эфирного фрагмента (рис. 32), в то время как в ароматической области спектра наблюдался сдвиг только сигналов фенильных протонов, ближайших к краун-эфирному фрагменту.

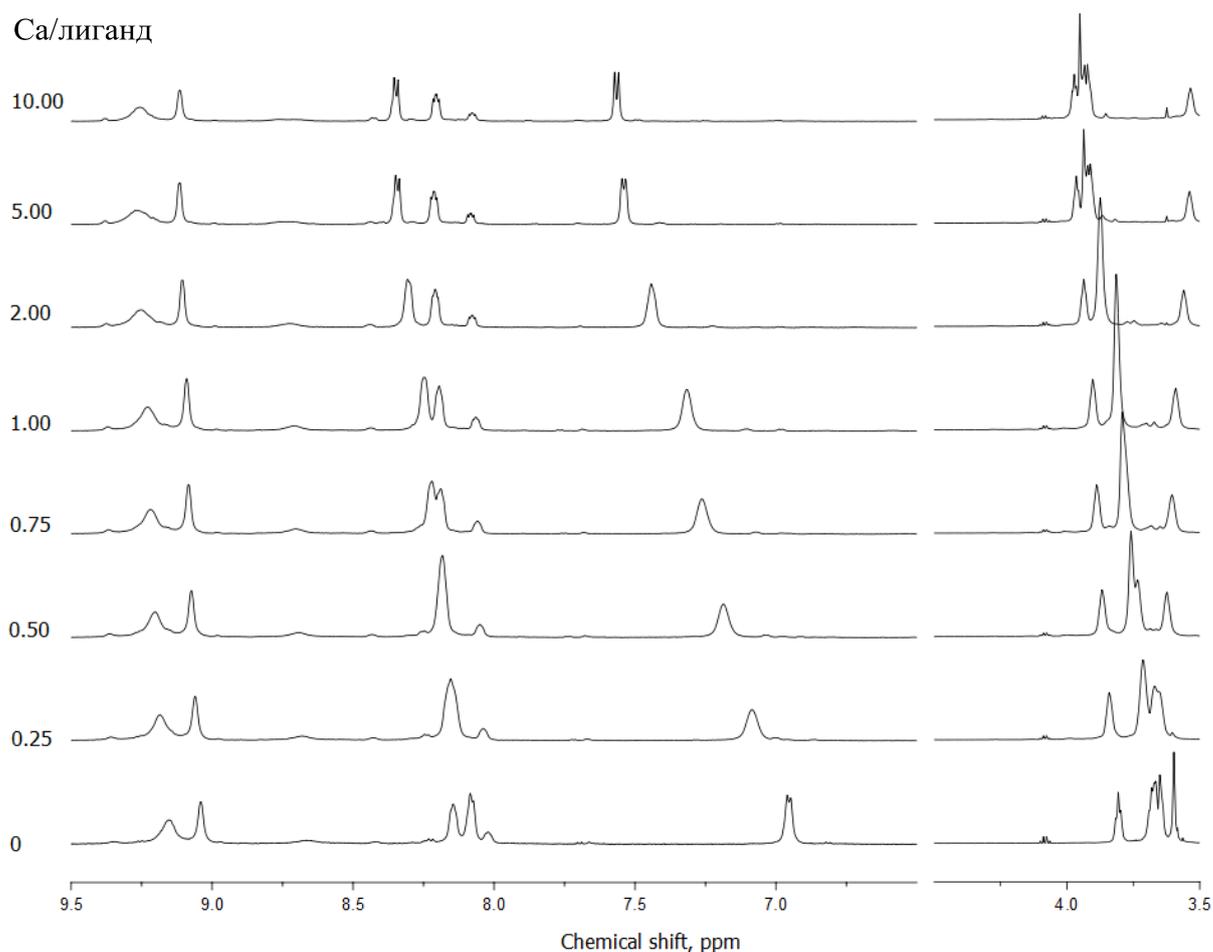


Рисунок 32. Титрование эквимолярного $7.13 \cdot 10^{-3}$ М CD_3CN раствора лиганда **21** и $ZnClO_4$ перхлоратом кальция, исследованное методом ¹H ЯМР спектроскопии.

Полученные данные свидетельствуют о том, что катионы кальция постепенно связываются по обоим краун-эфирным фрагментам лиганда **L** в исходном комплексе ZnL_2 . В итоге образуется комплекс состава ZnL_2Ca_2 . Полученный результат хорошо согласуется с диффузионными данными: добавление катионов кальция к комплексу ZnL_2 увеличивает его эффективный гидродинамический объём (рис. 33).

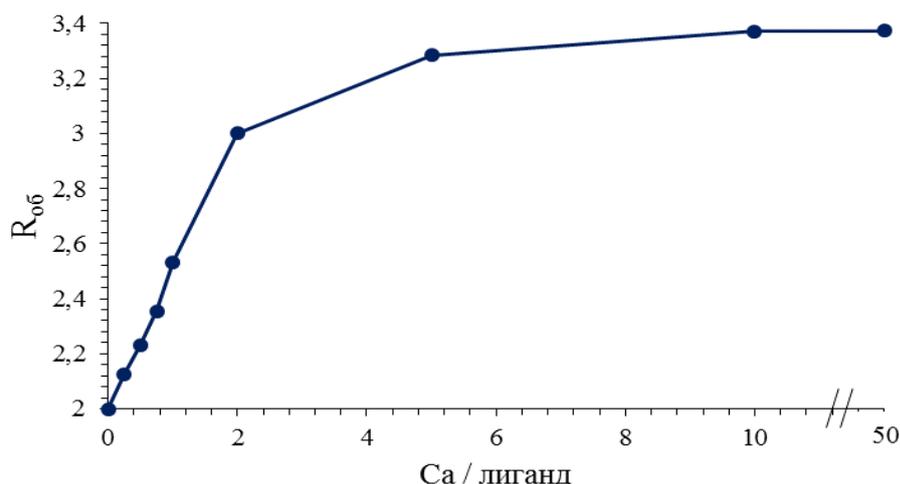


Рисунок 33. Зависимость отношения эффективных гидродинамических объёмов смешанного цинк-кальциевого комплекса и свободного лиганда **21** от молярного соотношения Ca/лиганд.

Проведенное исследование показывает, что в краунсодержащем фенантролиновом производном **21** фрагмент фенантролина является более предпочтительным местом связывания как тяжёлых, так и щелочноземельных металлов. Атом азота имидазольного фрагмента не участвует в процессе комплексообразования. Благодаря тому, что катион цинка более прочно связывается по фенантролиновому фрагменту, чем катион кальция, а также не обладает сродством к азкараун-эфиру, становится возможным образование смешанного цинк-кальциевого комплекса, состав которого был определён методами спектрофотометрического титрования и спектроскопии DOSY.

3.6.3. Комплексообразование соединений **18**, **20**, **21** с перхлоратом меди (II)

Комплексообразование соединений **18**, **20**, **21** с катионами тяжёлых и переходных металлов обеспечивается наличием в них фенантролинового фрагмента, а также, в случае соединения **20**, и фенилазидитиакраун-эфира. Фенантролинсодержащий азадитиакраун-эфир **20** представляет особый интерес с точки зрения комплексообразования, поскольку в нем оба центра связывания обладают сродством к тяжёлым и переходным металлам. Мы предполагали, что присутствие фенилазидитиакраун-эфирного фрагмента в составе хромофора соединения **20** обеспечит селективное связывание с катионами металлов и значительный оптический отклик на процесс комплексообразования, что имеет большое значение для разработки методов катионного анализа. В качестве катионов была выбрана медь (II), являющаяся одновременно и одним из важнейших незаменимых микроэлементов, и тяжелым металлом, избыточное содержание которого в воде недопустимо, что определяет важность ее определения в окружающей среде.

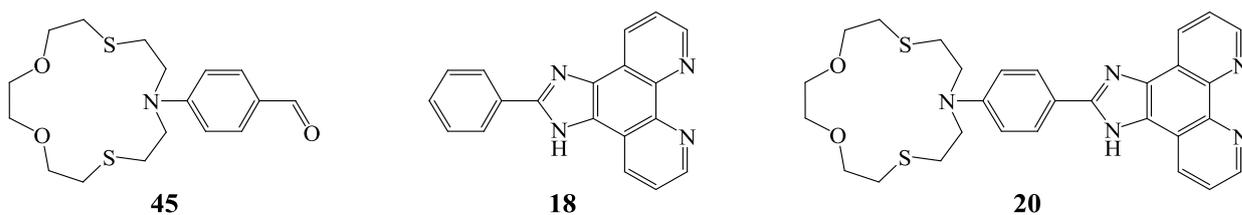
Одной из особенностей комплексов меди (II) является возможность их самопроизвольного темнового или фотоиндуцированного восстановления до комплексов меди (I), что часто используется при моделировании поведения медьсодержащих протеинов.

3.6.3.1. Оптические и электрохимические свойства лигандов **18**, **20**, **21** и их комплексов с перхлоратом меди (II)

Процесс комплексообразования с катионами меди (II) был изучен методами спектрофотометрического титрования и цикловольтамперометрии.

В лиганде **20** имеется как минимум два места связывания для катионов меди, что должно привести к достаточно сложной картине комплексообразования. Поэтому мы начали исследование с изучения комплексообразования лиганда **18** и краун-эфира **45**, которые можно рассматривать как отдельные фрагменты лиганда **20** (схема 17).

Схема 17



Электронные спектры поглощения характеризуются наличием интенсивных длинноволновых полос поглощения в УФ- и видимой области спектра, обусловленных электронными переходами с переносом заряда с донорной на акцепторную часть хромофора.

Добавление перхлората меди вызывает гипсохромный сдвиг спектра поглощения лиганда **45** на 27 нм (338 нм → 311 нм) (рис. 34), что свидетельствует о непосредственном участии атома азота в процессе комплексообразования, так как введение катиона металла в полость краун-эфира препятствует переносу электронной плотности от донорного краун-эфирного фрагмента к акцепторному. Краун-эфир **45** образует с перхлоратом меди (II) комплекс инклюзивного типа состава 1:1, в котором катион меди связан со всеми гетероатомами макроцикла [140]. Константа устойчивости составляет $\log K_{11} = 5.48 \pm 0.11$.

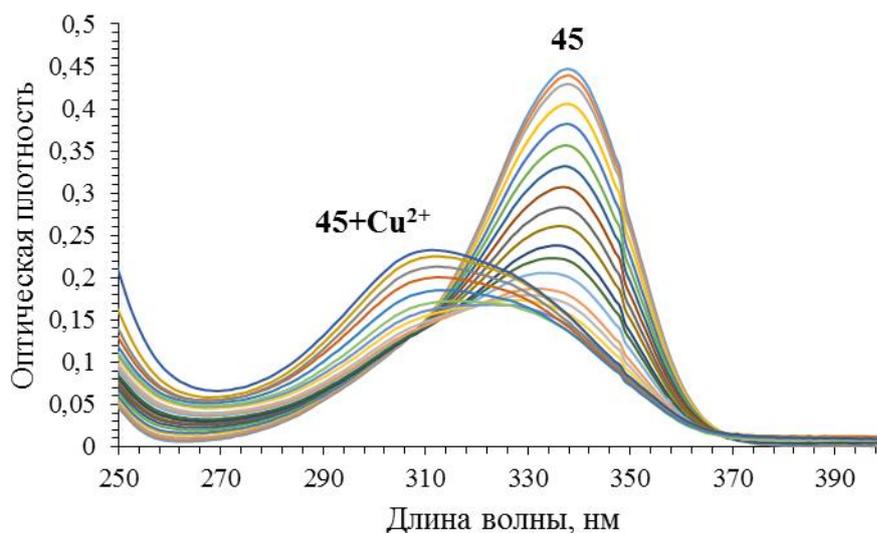


Рисунок 34. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **45** при различной концентрации перхлората меди (II) (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_{45} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале 0 – 0.0009 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

В анодной области ЦВА при сканировании потенциала до 1.5 В, наблюдается одноэлектронная необратимая волна при потенциале 1.29 В, соответствующая окислению атома азота, входящего в состав макроцикла. Необратимость процесса окисления не пропадает даже при увеличении скорости развертки потенциала до 1 В/с, что неожиданно, поскольку окисление алкил-дизамещенного анилина должно протекать обратимо. Необратимость процесса окисления может быть обусловлена протеканием быстрых химических реакций, например, между катион-радикалом аминогруппы, образующимся после окисления, и атомами серы, входящими в состав макроцикла. В катодной области лиганда до потенциала -2 В процессов восстановления не наблюдается (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. Пб1). Добавление к лиганду **45** перхлората меди (II) (с соотношением $Cu:L = 1:1$) приводит к комплексообразованию ионов меди (II) и лиганда. ЦВА образующегося комплекса сильно отличается от исходного: так, в анодной области вместо одной волны стало две при $E_1 = 1.04$ В и $E_2 = 1.52$ В, а в катодной области появились две волны при потенциалах $E_1 = -0.25$ В и $E_2 = -0.55$ В. Можно предположить, что квазиобратимая волна при потенциале 1.04 В соответствует редокс-переходу $Cu^{II/III}$, вследствие комплексообразования ионов меди (II) с гетероатомами лиганда потенциал окисления меди повышается (по сравнению с $Cu(ClO_4)_2$). Поскольку отношение значения тока окисления комплекса к восстановлению составляет 0.15, можно заключить, что образующийся после окисления комплекс Cu^{III} обладает низкой устойчивостью. Природу процесса, протекающего при потенциале второй волны, предположить сложно.

В катодной области наблюдается необратимая волна при потенциале $E_1 = -0.25$ В, соответствующая редокс-переходу Cu^{II} . На реверсном скане после потенциала -0.55 В наблюдается дополнительная волна, форма и потенциал которой соответствует окислению металлической меди, которая адсорбировалась на рабочем электроде (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П62).

Добавление даже небольших количеств перхлората меди (II) к раствору лиганда **18** вызывает сильные изменения в спектре поглощения, что свидетельствует о высоких константах образующихся комплексов (рис. 35).

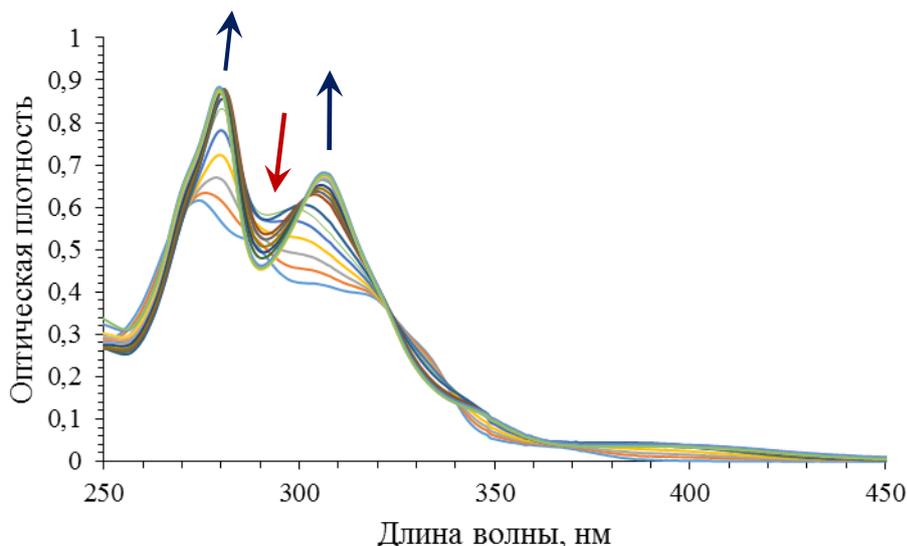


Рисунок 35. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **18** при различной концентрации перхлората меди (II) (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_{18} = 1.865 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале $0 - 0.0015$ М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

Максимум спектра поглощения батохромно сдвигается на 5 нм, а на месте плеча в районе 300-310 нм образуется пик с максимумом при 307 нм, а также два новых плеча – одно при 350 нм и второе – широкое – в области 370-430 нм. Из литературы известно, что фенантролиновый фрагмент образует с катионом меди (II) устойчивые комплексы состава 3:1 [141] и 2:1 [142]. Кривая титрования, построенная на длине волны 280 нм (максимум спектра поглощения комплекса), соответствует образованию комплекса состава 3:1 (рис. 36), такой же результат получается при использовании метода Жоба для определения состава комплексов (рис. 37). При исследовании смесей раствора лиганда с перхлоратом меди (II) в соотношениях 3:1, 2:1 и 1:1 методом МАЛДИ удаётся зарегистрировать комплексы составов 2:1 ($m/z: 656 [M]^+$) и 1:1 ($m/z: 360 [M]^+$).

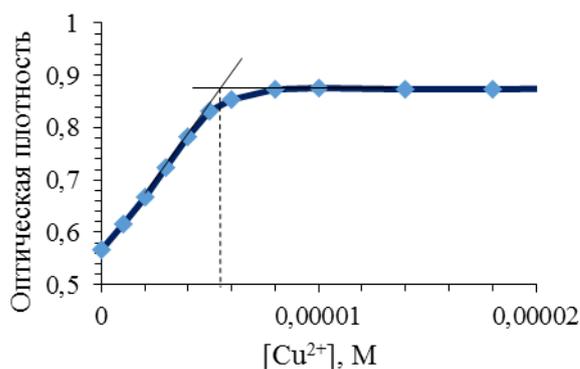


Рисунок 36. Кривая титрования лиганда **18** ($C_{18} = 1.865 \cdot 10^{-5}$ М) раствором перхлората меди (II) на длине волны максимума поглощения комплекса **18** с Cu^{2+} (280 нм).

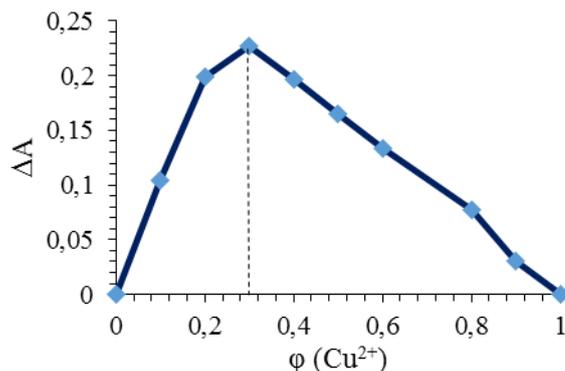


Рисунок 37. Исследование комплексообразования лиганда **18** с раствором перхлората меди (II) методом изомольных серий (метод Жоба) на длине волны 305 нм, ϕ – мольная доля Cu^{2+} .

На ЦВА лиганда **18** в анодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале 1.55 В, соответствующая окислению имидазольного фрагмента. Необратимость волны связана с образованием лабильного катион-радикала, который быстро депротонируется с образованием радикала, который вступает в быструю химическую реакцию. В катодной области наблюдается необратимая одноэлектронная волна при потенциале -1.43 В, соответствующая восстановлению фенантролинового фрагмента. При добавлении перхлората меди в соотношении 1:1 на ЦВА наблюдаются следующие изменения: появляется новая квазиобратимая волна при потенциале 0.90/0.67, а потенциал волны окисления имидазола смещается на 130 мВ (потенциал 1.42 В). При потенциале 0.90 В, вероятно, происходит металлоцентрированное окисление комплекса меди ($Cu^{II/III}$) с фенантролиновым лигандом. Значение тока окисления комплекса становится в два раза меньше, чем значение в исходном лиганде. Катодное смещение потенциала окисления имидазольного фрагмента свидетельствует о координации иона Cu^{II} по фенантролиновому фрагменту. В катодной области потенциалов от 0 до -1 В появляются две волны, соответствующие последовательному восстановлению $Cu^{III/I}$ и $Cu^{I/0}$ (ПРИЛОЖЕНИЕ рис. П63).

Комплексы лигандов **45** и **18** с перхлоратом меди в ацетонитрильном растворе были стабильны и их спектры поглощения не изменялись со временем. В случае лиганда **20** мы обнаружили, что при добавлении к его ацетонитрильному раствору перхлората меди (II) образуется комплекс, спектр поглощения которого изменяется во времени (рис. 38).

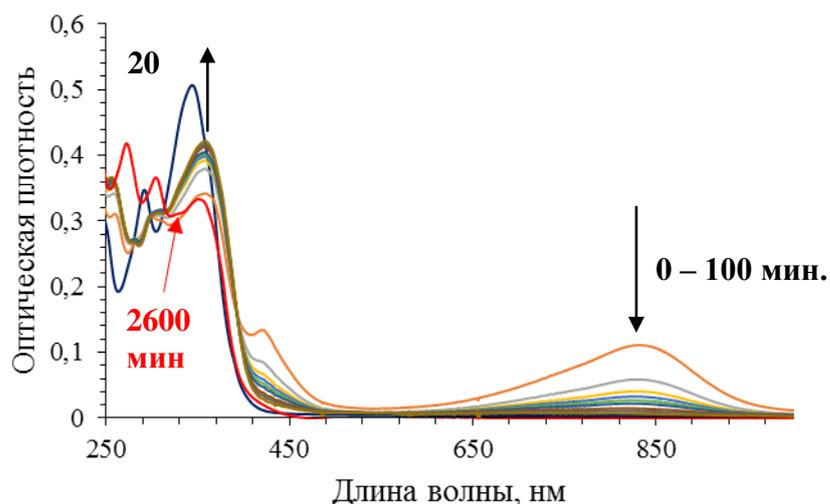


Рисунок 38. Спектральные изменения с течением времени для медного комплекса лиганда **20** в ацетонитриле (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 100, 2600 мин после добавления 10 эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к лиганду **20** в ацетонитриле с концентрацией $C_{20} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Добавление трёх и более эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору лиганда **20** приводит к появлению широкой полосы поглощения с максимумом при 832 нм, которую нельзя отнести к d-d переходу в Cu^{II} из-за ее слишком высокой интенсивности. Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), по-видимому, здесь реализуется перенос заряда от атома азота фенилазидитиакраун-эфира на катион Cu^{II} , координированный по фенантролину, с образованием Cu^{I} . При изучении кинетической стабильности полученных комплексов оказалось, что полоса при 832 нм исчезает примерно за 30 минут при комнатной температуре. При этом интенсивность полосы с максимумом 358 нм растет во времени. Исчезновение полосы 832 нм мы связали с процессом самопроизвольного внутримолекулярного восстановления координированного по фенантролину катиона Cu^{II} .

В ряде статей [143-154] было описано спонтанное восстановление меди (II) в процессе комплексообразования с органическими лигандами. В большинстве случаев вопрос о том, какое соединение выступает в роли донора электронов, не обсуждается, хотя в некоторых статьях были высказаны предположения об участии в окислительно-восстановительном процессе растворителя или о протекании фотохимической реакции [148, 151]. В некоторых случаях, когда спонтанное восстановление катиона металла не может быть объяснено лишь этими факторами, например, если растворители не способны к окислению [147, 148], разумно предположить, что в качестве восстанавливающего агента выступает органический лиганд. Например, авторами статьи [153] было обнаружено самовосстановление комплекса Cu^{II} с 2,9-диметил-1,10-фенантролином в неводных растворителях, без действия восстанавливающих агентов и без доступа света. В

электронных спектрах это выразалось в увеличении с течением времени интенсивности полосы при 455 нм и синхронном уменьшении интенсивности полосы при 735 нм. Известно, что комплексы Cu^I с производными бипиридина и фенантролина дают MLCT полосу при 440-455 нм, которую считают индикатором образования комплекса с ионом меди (I) [155-156].

Для лучшего понимания протекающих процессов нами было исследовано комплексообразование соединения **19**, не имеющего места координации в виде краун-эфира, но содержащего в своём составе атом азота, неподелённая пара электронов которого находится в сопряжении с хромофором. Лиганд **21** также можно рассматривать в качестве аналога соединения **19**, так как азакраун эфир, входящий в его состав, не обладает сродством к катионам меди. Спектры поглощения лигандов **19**, **20** и **21** близки между собой благодаря наличию одинакового хромофора в их составе (рис. 39).

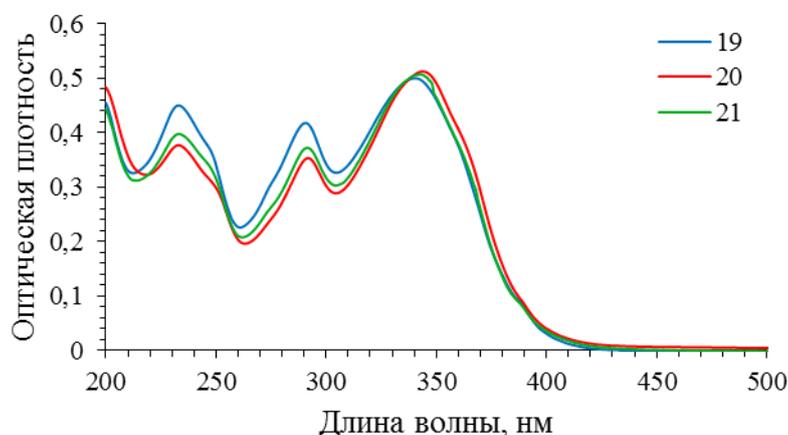


Рисунок 39. Электронные спектры поглощения растворов **19** – **21** в ацетонитриле. Концентрация $C_L = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

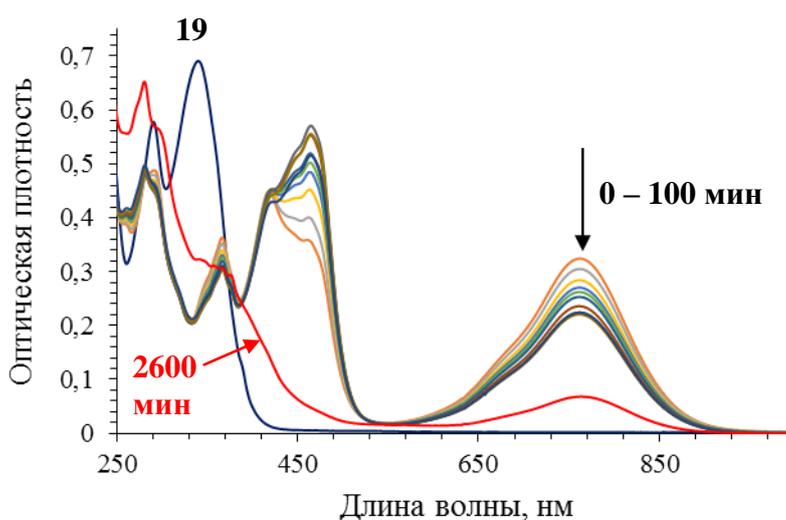


Рисунок 40. Спектральные изменения с течением времени для медного комплекса лиганда **19** в ацетонитриле (0, 1, 2, 3, 5, 10, 20, 40, 100, 2600 мин после добавления 10 эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к лиганду **19** в ацетонитриле с концентрацией $C_{19} = 1.67 \cdot 10^{-5} \text{M}$).

Также как и в случае лиганда **20**, добавление трёх и более эквивалентов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к раствору лигандов **19**, **21** сопровождается появлением нестабильной во времени полосы поглощения с максимумом при 770-790 нм (рис. 40). Мы отнесли эту полосу к полосе переноса заряда от лиганда к металлу (LMCT), а понижение ее интенсивности со временем связали с накоплением комплекса меди (I), образующегося в результате внутримолекулярного восстановления меди (II) до меди (I). Одновременно с понижением интенсивности полосы 760-790 нм наблюдается рост интенсивности полосы с максимумом 465-480 нм, которую мы отнесли к переходу с переносом заряда медь (I)-лиганд (MLCT) (рис.41).

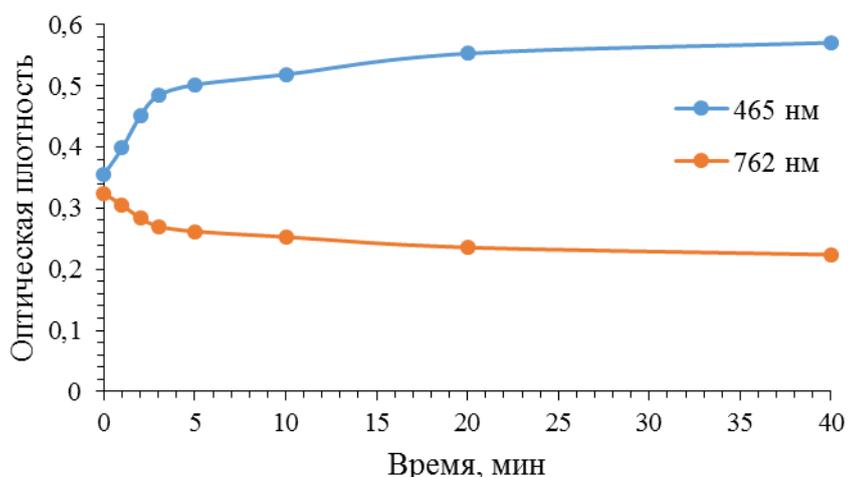
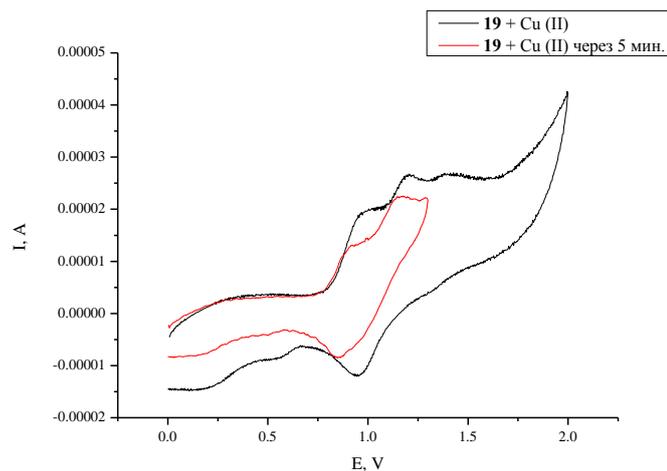


Рисунок 41. Зависимость оптической плотности от времени для раствора лиганда **19** в присутствии 10-кратного избытка перхлората меди в ацетонитриле.

В ряде статей [153, 157] предполагается, что большой размер лигандов вынуждает образующийся медный комплекс принимать тетраэдрическую геометрию во избежание стерического отталкивания, а поскольку тетраэдрическое окружение предпочтительнее для меди (I), чем для меди (II), это вызывает положительный сдвиг потенциала восстановления. Таким образом, процесс восстановления определяется не только наличием в структуре лиганда донорных атомов, но и геометрией образующегося комплекса.

На цикловольтамперограмме **19** в анодной области наблюдаются две одноэлектронные волны: первая при потенциале 0,81 В, соответствующая обратимому окислению диметиламинового заместителя, вторая волна при потенциале 1 В соответствует окислению имидазольного фрагмента (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П64). В катодной области при потенциале -1,63В происходит восстановление фенантролинового фрагмента.

а)



б)

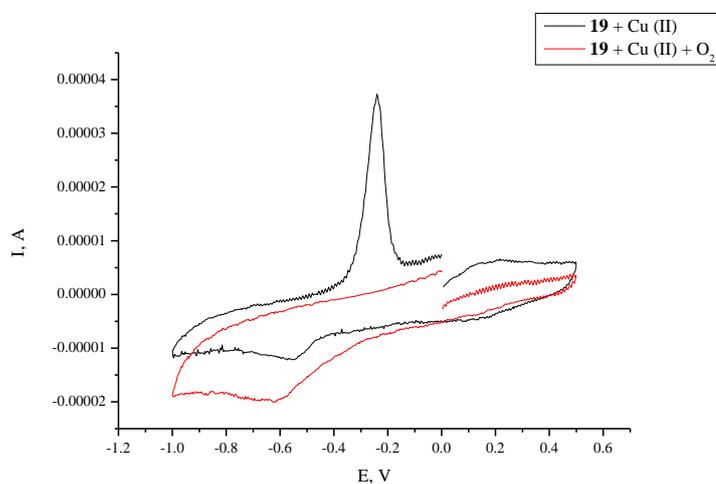


Рисунок 42 а,б. Циклические вольтамперограммы (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) лиганда **19** и его комплексов с перхлоратом меди (II) в присутствии 0.1 M Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{19}] = 10^{-3}$ M, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}$ M.

При добавлении перхлората меди на ЦВА наблюдаются следующие изменения (рис. 42): в анодной области на кривой, полученной сразу после добавления соли, образуется квазиобратимая волна при потенциале 0.99 В, соответствующая редокс-процессу $\text{Cu}^{\text{II/III}}$ для комплекса, где медь координируется по фенантролиновому фрагменту. Волны окисления, соответствующие окислению диметиламинового заместителя и имидазольного фрагмента, смещаются в анодную область. При стоянии раствора в течение 5 минут с последующей записью ЦВА, картина в анодной области меняется. Так, происходит уменьшение тока при потенциале окисления комплекса меди с фенантролином и образуется новая волна при потенциале 0.88 В, соответствующая окислению комплекса Cu^{I} с фенантролиновым лигандом. Т.е. происходит внутримолекулярное восстановление изначального комплекса Cu^{II} до комплекса Cu^{I} .

Восстановителем выступает диметиламино-группа, что подтверждается уменьшением тока при потенциале её окисления. В катодной области наблюдается пик при потенциале -0.55 В, соответствующий восстановлению $\text{Cu}^{\text{I}/0}$ в фенантролиновом комплексе. При продувании кислородом раствора комплекса, на ЦВА в катодной области наблюдается увеличение тока при потенциале -0.55 В. С увеличением количества кислорода происходит увеличение тока в пике и незначительное его смещение в катодную область. Таким образом, на основании этих данных можно предположить протекание электрокаталитического процесса восстановления кислорода до воды в присутствии комплекса фенантролина с Cu^{I} состава CuL в качестве катализатора, так как Cu^{II} не является катализатором процессов данного типа.

В случае лиганда **20** в анодной области наблюдаются две необратимые волны окисления – первая, при потенциале 1.08 В, соответствует окислению атома азота краун-эфира, а необратимость процесса связана с быстрой химической стадией атаки атома серы по катион-радикальному центру. Вторая волна при потенциале 1.50 В соответствует окислению имидазольного фрагмента (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П65).

При добавлении перхлората меди (II) в анодной области сразу же наблюдается образование комплекса Cu^{I} с фенантролином – образуется новая квазиобратимая волна при потенциале 0.60/0.30, соответствующая окислению $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ в комплексе $\text{20}_2\text{Cu}$. В катодной области, также, как и в случае с **19**, появляется пик при потенциале -0.55 В, что также свидетельствует об образовании комплекса Cu^{I} (ПРИЛОЖЕНИЕ, рис. П66). Следует заметить, что в случае комплекса **20** ток при данном потенциале заметно больше, чем в случае **19**. Это указывает на то, что в случае **20** образуется большее количество Cu^{I} .

В литературе было опубликовано несколько примеров образования комплексов меди (I) в процессе взаимодействия солей меди (II) с органическими сульфидами, содержащими, как правило, дополнительные донорные атомы азота и являющимися тетрадентатными лигандами. В большинстве случаев окисленный продукт не выделялся, но можно предположить, что в процессе реакции происходит одноэлектронное окисление тиоэфирной группы ионом Cu^{II} с образованием серо-центрированного катион-радикала, который дальше окисляется (кислородом воздуха) или гидролизуется до сульфоксида. Хотя в нормальных условиях свободные сульфиды очень медленно окисляются кислородом воздуха, такой процесс, катализируемый солями меди, был описан для окисления серосодержащих макроциклов [158]. Также заслуживает внимания тот факт, что в большинстве моноядерных [159-160] и биядерных [161] медьсодержащих энзимов атом металла координируется только по донорным атомам серы (тиоэфир или тионат) и

атомам азота (обычно имидазолу). Такие медьсодержащие ферменты способны взаимодействовать с кислородом [162].

В статье [163] были сформулированы следующие структурные требования к лиганду, способному быть донором электрона в реакциях самопроизвольного восстановления: (1) би- или тетрадентатные лиганды должны быть достаточно конформационно гибкими для образования тетраэдрического окружения иона меди; (2) наличие в составе лиганда донорных атомов; (3) наличие в неорганической соли ненуклеофильного противоиона; (4) растворитель должен содержать нитрильную группу [164].

Таким образом, данные, полученные различными методами, свидетельствуют о том, что в медных комплексах лигандов **19-21** происходит внутримолекулярное восстановление меди (II) до меди (I).

3.7. Разработка элементов электрических сенсоров для определения газов

Полупроводники SnO₂ и ZnO широко известны благодаря своим превосходным газосенсорным характеристикам. Одними из наиболее существенных недостатков известных полупроводниковых газовых сенсоров являются относительно высокие рабочая температура и потребляемая мощность, которые ограничивают их использование в миниатюрных газоанализаторах. В последнее время было опубликовано несколько работ, посвященных использованию фотоактивации для повышения чувствительности металлооксидных полупроводников по отношению к газу. Большинство публикаций посвящено изучению свойств металлооксидных полупроводниковых сенсоров под действием УФ-облучения [165-171].

Для разработки новых органо-неорганических композитов на основе SnO₂ и ZnO, способных к фотоактивации видимым светом, нами были синтезированы производные 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **14**, **15**, **17**, **18** (схема 5, таблица 1), а также тетрагидрофурановое производное **36** (схема 10), содержащее тиофеновые фрагменты в качестве заместителя или сопряженного спейсера, а также проанализировано влияние модификации органическим компонентом **36** на газосенсорные характеристики оксидов металлов.

Производные тетрагидрофурана (ТТФ), содержащие ароматические заместители [172, 173] и димеры, в которых фрагменты ТТФ связаны посредством различных ароматических сопряженных спейсеров [174, 175] были успешно использованы для

создания высокопроводящих твёрдых тел [176, 177]. Такое строение производных ТТФ обусловлено необходимостью достижения подвижности электронов и нахождения положения максимума спектра поглощения в видимом оптическом диапазоне.

3.7.1. Исследование оптических и электрохимических характеристик лигандов 14, 15, 17, 18, 36

Все лиганды, исследуемые в данном разделе, построены по донорно-акцепторному принципу, где донорной частью является фениловый, тиофеновый или ТТФ фрагмент, а акцепторной частью – фрагмент имидазофенантролина или пиридина. Кроме того, в лиганде **36** π -мостик между ТТФ и пиридином был введён для обеспечения эффективного внутримолекулярного переноса заряда и смещения максимума спектра поглощения в область более длинных волн.

Чем сильнее донорная и/или акцепторная группа, тем меньше разница в энергии между основным и возбуждённым состояниями, и тем больше максимум спектра поглощения сдвинут в длинноволновую область.

Все соединения демонстрируют интенсивную полосу поглощения в видимом диапазоне и полосы флуоресценции различной интенсивности (таблица 9).

Таблица 9. Оптические характеристики красителей **14, 15, 17, 18, 36**.

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$	$\lambda_{\max}^{\text{fl}}$	Φ^{fl} , %
14	283	436	10.7
15	378	444	29.3
17	385	446	27.3
18	275	417	11.7
36	430	510	< 1

Все соединения были исследованы на стеклоуглеродном (СУ), Au и Pt-электродах методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в безводном CH_3CN в присутствии 0.1M Bu_4NClO_4 или Bu_4NBF_4 в качестве индифферентного фонового электролита. Значения потенциалов первых пиков редокс-процессов представлены в таблице 10, вольтамперные кривые приведены в ПРИЛОЖЕНИИ (рис. П67-П75).

Все соединения содержат имидазольный фрагмент, а в лигандах **14, 15, 17** помимо этого также содержится тиофен; вероятно, именно на этих фрагментах в большей степени локализована ВЗМО. Поэтому процесс одноэлектронного окисления с образованием катион-радикала преимущественно локализуется на данном фрагменте. На аноде

наблюдалось образование низкопроводящей плёнки, что, очевидно, является результатом электрополимеризации с участием имидазольного фрагмента. Механизм электрополимеризации ранее был предложен для пиррола [178, 179], а впоследствии доказан для производных имидазола. Согласно этому механизму, одноэлектронное окисление приводит к образованию катион-радикала. Сдвигание двух катион-радикалов и потеря двух протонов дает димер, который превращается в нейтральную молекулу. Этот димер подвергается дальнейшему окислению и объединяется с еще одним мономерным катион-радикалом с образованием нового дикатиона и т.д. Комбинация мономерных катион-радикалов с олигомерными катион-радикалами с последующим элиминированием протонов продолжается и цепь полимера растет. Таким образом, полимеризация происходит через атомы азота [180, 181].

На СУ-электроде все вольтамперограммы фиксировали на очищенной поверхности, однако ЦВА-кривые не были идентичны, потенциалы наблюдаемых пиков в повторных сканированиях не совпадали. Применение Pt-электрода не привело к улучшению ситуации. Очевидно, на данных электродах молекулы ориентированы к поверхности электрода именно имидазольным (наиболее донорным) фрагментом, что приводит к очень быстрому процессу электрополимеризации и образованию на поверхности плёнки полимера. Данных осложнений для анодных процессов, в некоторой мере, удалось избежать при использовании Au-электрода. Как известно, атом серы имеет большое сродство к золоту, что приводит к изменению ориентации серосодержащих молекул на Au-электроде по сравнению с СУ и Pt-электродами. Очевидно, ориентация молекулы атомами серы к поверхности золотого электрода замедляет процесс полимеризации и позволяет получить вольтамперограммы с воспроизводимыми потенциалами пиков. Замена фенильного заместителя на тиофеновый и дальнейшее добавление тиофенового фрагмента привело к понижению потенциала окисления (т.е. более лёгкое окисление) и, соответственно, понижению энергии ВЗМО, рассчитанной из электрохимических данных.

Однако Au-электрод оказался совершенно непригодным для исследования процессов восстановления данных соединений, так как ориентация молекулы атомами серы на поверхности золотого электрода приводила к быстрой анион-радикальной полимеризации по тиофеновому фрагменту и образованию полупроводящей плёнки на электроде.

Полупроводящие плёнки образуются на катоде из полисопряжённых систем и данные свойства обусловлены полисопряжённой структурой полимера [182]. Очевидно,

пятичленное тиофеновое кольцо входит в состав полимера в качестве структурного элемента. Низкая растворимость соединений и процесс полимеризации отрицательно сказывались на качестве регистрируемых вольтамперограмм. Для всех соединений наблюдались адсорбционные предпики. Однако воспроизводимые потенциалы катодных процессов удалось получить на СУ-электроде, на котором, очевидно, молекулы ориентируются акцепторным фенантролиновым фрагментом к отрицательно заряженной поверхности электрода, что замедляет процесс электрополимеризации (т.к. тиофеновый фрагмент не находится в соприкосновении с катодом). Потенциалы катодных пиков сдвигаются в катодную область при замене фенильного заместителя на тиофеновый, битиофеновый и т.д. Таким образом, в ряду **18**→**14**→**15**→**17**, происходит сдвиг катодных и анодных потенциалов в катодную сторону, что означает облегчение процесса окисления и затруднение процесса восстановления. Данный факт свидетельствует об увеличении донорных свойств заместителей в имидазольном цикле в этом ряду.

На цикловольтамперограмме соединения **36** наблюдаются три пика. Первые два – одноэлектронные и обратимые (0.40/0.32 и 0.82/0.73), соответствующие постадийному окислению ТТФ фрагмента молекулы **36** до катион-радикала на первой стадии и до дикатиона на второй. Третий пик окисления (1.19 В) соответствует окислению одного из тиофеновых фрагментов молекулы **36**.

В катодной области два широких пика (-1.66 и -1.80 В) относятся к восстановлению пиридинового и тиофенового фрагментов с образованием стабильных анион и дианион радикалов в ходе процесса [53-55].

Таблица 10. Потенциалы окисления ($E_{ок}$) и восстановления ($E_{восст}$) соединений **14**, **15**, **17**, **18**, измеренные методом ЦВА (отн. Ag|AgCl|KCl нас.) на СУ (восстановление **14**, **15**, **17**, **18**), Au (окисление **14**, **15**, **17**, **18**) или Pt (восстановление и окисление **36**) электродах в CH_3CN в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 (**14**, **15**, **17**, **18**) или Bu_4NBF_4 (**36**).

Соединение	$E_{восст}$, В	$E_{ок}$, В	$E_{ВЗМО}$	$E_{НСМО}$
18	-1.23	1.22	-5.95	-3.50
14	-1.30	1.04	-5.77	-3.43
15	-1.39	0.93	-5.66	-3.34
17	-1.46	0.89	-5.62	-3.27
36	-1.66	0.40/0.32	-5.09	-3.07

Значения $E_{ВЗМО}$ и $E_{НСМО}$ были рассчитаны по следующим формулам [179, 180]:

$$E_{ВЗМО} = -4.73 \text{ В} - E_{ок}$$

$$E_{НСМО} = -4.73 \text{ В} - E_{восст}$$

Известно, что энергии зоны проводимости (E_C) полупроводниковых оксидов SnO₂ и ZnO составляют -3.6 и -4.2 эВ соответственно, поэтому их зона проводимости находится между энергетическими уровнями ВЗМО и НСМО изучаемых лигандов. Такое взаимное расположение энергетических уровней даёт возможность электрону переходить с НСМО молекулы в зону проводимости матрицы полупроводника. Наряду с интенсивным поглощением в видимом оптическом диапазоне, это даёт возможность использовать лиганды **14**, **15**, **17**, **18**, **36** в качестве модификаторов поверхности полупроводниковых оксидов для создания элементов электрических сенсоров.

Производное ТТФ **36** содержит в своём составе сильный донорный фрагмент тетрагидрофульвалена, обладает подвижной электронной системой и демонстрирует низкое значение квантового выхода флуоресценции, поэтому оно было выбрано для разработки новых органо-неорганических композитов на основе SnO₂ и ZnO, способных к фотоактивации видимым светом. Исследование проводилось на Химическом Факультете МГУ в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов под руководством профессора Гаськова А.М.

3.7.2. Приготовление и характеристика образцов

Рентгенограммы нанокристаллических порошков SnO₂ демонстрируют отражения тетрагональной касситеритовой фазы для всех образцов. Прокаливание гидроксикарбоната цинка при 300-700°C приводит к образованию вюрцитной ZnO фазы. Увеличение температуры прокаливания ($T_{\text{прок.}}$) приводит к росту размеров кристаллических зёрен оксидов металлов (d_{PCA}) и уменьшению удельной площади поверхности $S_{\text{пов}}$ (таблица 11).

Таблица 11. Характеристика образцов полупроводниковых оксидов.

Образец	SnO ₂ -300	SnO ₂ -700	ZnO-300	ZnO-700
$T_{\text{прок.}}, \text{ }^\circ\text{C}$	300	700	300	700
$d_{\text{PCA}}, \text{ нм}$	4 ± 1	32 ± 3	20 ± 2	59 ± 6
$S_{\text{пов}}, \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$	120	6	30	5

Для приготовления гибридного материала, раствор **36** в ацетонитриле по каплям добавляли на поверхность плёнки оксидов металлов, после чего сенсibilизированные плёнки высушивали на воздухе при комнатной температуре.

3.7.3. Газосенсорные свойства по отношению к NO₂

Рисунок 43 демонстрирует электронную проводимость при комнатной температуре модифицированного образца на основе ZnO при облучении голубым светом ($\lambda_{\text{макс}} = 475$ нм) и периодическим контактом с NO₂ (2 ppm в сухом воздухе). Похожее поведение наблюдается и для не модифицированных образцов ZnO. Проводимость чувствительного слоя снижается в присутствии NO₂ и увеличивается до исходного значения в чистом воздухе. Такое уменьшение проводимости вызвано адсорбцией акцепторного газа с высоким сродством к электрону (сродство к электрону молекулы NO₂ составляет 2.27 эВ [183], что значительно выше, чем для молекулы кислорода 0.44 эВ [184]):



где $\text{NO}_{2(\text{газ})}$ – молекула диоксида азота в окружающей среде; e^{-} – электрон, который может достичь поверхности, что означает обладание им достаточной энергии для преодоления электрического поля, образующегося в результате того, что поверхность заряжается отрицательно; S – незанятое место для хемосорбции NO₂; $\text{NO}_{2(\text{адс})}^{-}$ – хемосорбированные частицы NO₂. Важно отметить, что в темноте при комнатной температуре поглощение NO₂ на поверхности полупроводниковых оксидов необратимо и сенсорная проводимость не восстанавливается до своего первоначального значения.

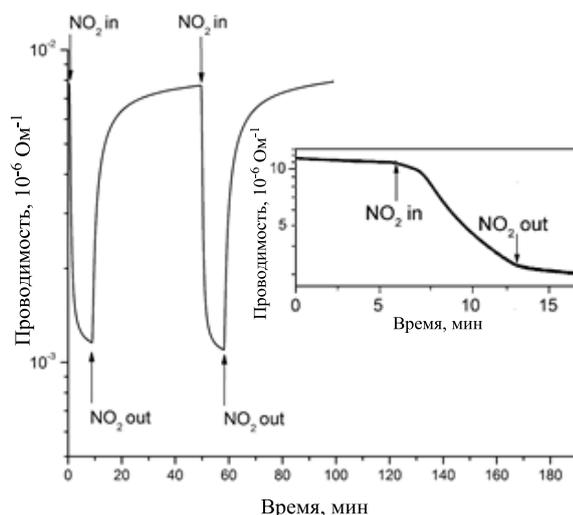


Рисунок 43. Электронная проводимость при комнатной температуре образца, сенсibilизированного лигандом **36** на основе ZnO-300 при облучении голубым светом ($\lambda_{\text{макс}} = 475$ нм) и периодическом контакте с NO₂ (2 ppm в сухом воздухе). Вставка: электронная проводимость при комнатной температуре образца, сенсibilизированного лигандом **36** на основе ZnO-300 при контакте с NO₂ в темноте.

Мы полагаем, что роль облучения в образовании сенсора по отношению к NO₂ такая же, как и в случае кислородоконтролируемой фотопроводимости [185]. Энергия

света, используемая в данной работе, составляет примерно 2.6 эВ, что меньше, чем ширина запрещённой зоны SnO₂ и ZnO (3.6 и 3.4 эВ соответственно). Тем не менее, ранее сообщалось, что даже если энергия света меньше, чем ширина запрещённой зоны, такой свет может вызывать фотодесорбцию акцепторных частиц из-за наличия разрешённого энергетического уровня в запрещённой зоне [186]. В этом случае реализуется следующий механизм генерации дырок: фотодырки генерируются фотоиндуцированным переносом электрона от ионизированных примесных уровней в зону проводимости, за которым следует возбуждение электронов с валентной зоны на пустые акцепторные уровни. Этот механизм является непрямым и зависит как от концентрации акцептора, так и от температуры. Энергия такого перехода должна быть значительно меньше, чем энергия возбуждения из валентной зоны в зону проводимости и соответствующая пороговая энергия равна $E_g - E_a$, где E_a – энергия ионизации акцептора [187]. Так, фотовозбуждённая дырка может рекомбинировать с электронами, захваченными хемосорбированным $NO_{2(adс)}^-$:



Динамическое равновесие между процессами (1) и (2) определяет значение сенсорной проводимости в присутствии молекул NO₂ при облучении голубым светом.

Рисунок 44 отображает сигнал сенсора по отношению к 2 ppm NO₂ в сухом воздухе для 36-сенсibilизированных полупроводниковых оксидов и для чистых оксидов. Для чистых оксидов сигнал сенсора коррелирует с удельной площадью поверхности полупроводникового оксида и увеличивается в ряду ZnO-700 < SnO₂-700 < ZnO-300 < SnO₂-300.

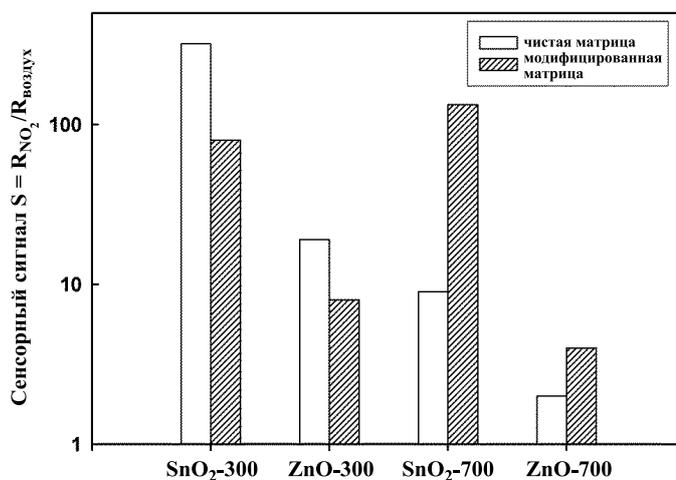


Рисунок 44. Сигнал сенсора $G_{возд} / G_{NO_2}$ по отношению к 2 ppm NO₂ в сухом воздухе для чистых оксидов и 36-сенсibilизированных полупроводниковых оксидов.

Для высокодисперсных образцов модификация с помощью **36** приводит к снижению сигнала сенсора. Это означает, что перенос возбуждённого светом электрона от **36** в зону проводимости полупроводникового оксида отсутствует. Рисунок 45 иллюстрирует схему взаимного расположения энергетических уровней **36** и полупроводниковых оксидов SnO₂ и ZnO. Важно отметить, что положения валентной зоны (E_V) и зоны проводимости (E_C) соответствуют зонной структуре объёмного полупроводника. Тем не менее, взаимодействие кислорода воздуха с поверхностью оксидов-полупроводников n-типа приводит к образованию молекулярно и атомно хемосорбированных частиц $O_{2(ad)}^-$, $O_{(ad)}^-$, $O_{(ad)}^{2-}$ [188]:



где $O_{2(gaz)}$ – молекула кислорода в окружающей среде. Этот процесс приводит к образованию обеднённого электронами слоя возле поверхности кристаллических зёрен полупроводника и вызывает искривление зоны проводимости (E_C) и валентной зоны (E_V). Наконец, мы можем предполагать, что для высокодисперсных полупроводниковых оксидов реальное положение E_C выше, чем НСМО у **36**. В этих условиях перенос возбуждённого светом электрона с **36** в зону проводимости полупроводникового оксида невозможен. Поскольку часть поверхности полупроводникового оксида занята молекулами **36**, последние могут блокировать место адсорбции NO₂, что приводит к уменьшению сигнала сенсора для **36**-модифицированных SnO₂-300 и ZnO-300 по сравнению с чистыми матрицами.

Приблизительная количественная оценка величины искривления зоны проводимости может быть сделана на основе температурной зависимости сопротивления образцов R . Для керамических образцов SnO₂, схожих с теми, что были использованы в настоящем исследовании, проводимость имеет активационный характер в температурном интервале 25-300°C [189]. Активационный характер проводимости в нанокристаллическом SnO₂ обусловлен активацией на порог подвижности [190]. В этом случае, соответствующие энергии определяются путём модуляции зонного рельефа, который зависит от высоты барьера на границах зёрен (изгиба зоны). Значение энергии активации E_A , рассчитанное по формуле $R \propto \exp(E_A/kT)$, составило 1.18 эВ для образца с размерами кристаллических зёрен $d_{PCA} = 3$ нм. Этот расчёт показывает, что реальное положение E_C действительно выше, чем НСМО лиганда **36**.

Напротив, модификация образцов SnO₂-700 и ZnO-700 с помощью **36** приводит к росту сигнала сенсора по отношению к NO₂ (рис. 44). Процесс высокотемпературной

обработки приводит к изменению поверхности, о чём свидетельствует снижение разупорядоченности поверхности или шлифовка зёрен. Оба механизма уменьшают число мест адсорбции кислорода по сравнению со случаем небольших нанозёрен без или с низкотемпературной обработкой [191]. Этот эффект определяет минимальное искривление зоны вблизи поверхности полупроводникового оксида, которое даёт возможность электрону переходить с НСМО молекулы **36** в зону проводимости матрицы полупроводника. В результате, отклик сенсора по отношению к NO_2 усиливается благодаря увеличению концентрации электронов, обладающих достаточной энергией для преодоления барьера, созданного отрицательно заряженной поверхностью, и способных участвовать в реакции (1).

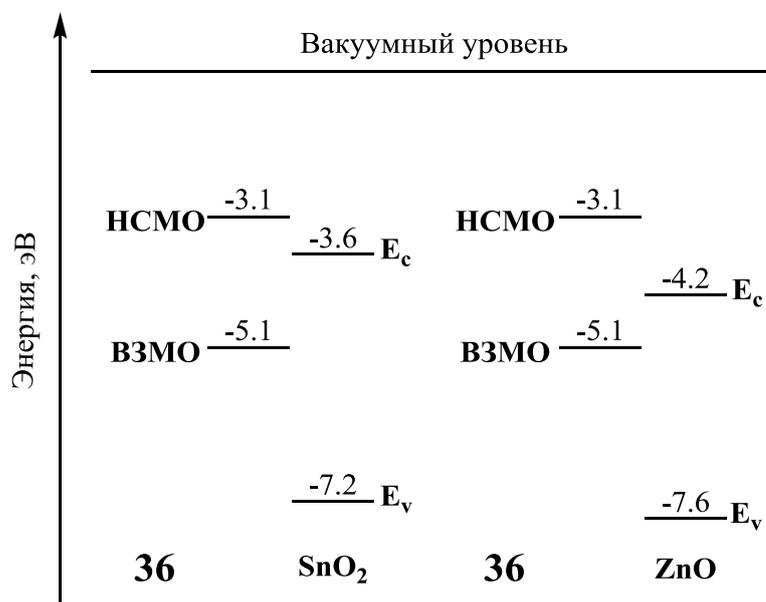


Рисунок 45. Схема взаимного расположения энергетических уровней молекулы **36** и полупроводниковых оксидов SnO_2 и ZnO .

Сравнение электронной проводимости (G^*) чистого и модифицированных полупроводниковых оксидов металлов без воздействия и под воздействием фотоактивации светом с разной длиной волны представлено в таблице 12. Результаты свидетельствуют о том, что максимальный эффект наблюдается для образцов SnO_2 -700 и ZnO -700 при облучении светом с длиной волны 475 нм, которая находится в регионе максимума спектра поглощения **36** (таблица 12). Результаты согласуются с предположением о переходе электрона с НСМО молекулы **36** в зону проводимости полупроводниковой матрицы в процессе фотооблучения.

Таблица 12. Изменение фотопроводимости ($G^* = G_{\text{после облучения}}/G_{\text{в темноте}}$) исходных и модифицированных оксидов металлов при комнатной температуре при фотооблучении.

Образец	G^* (при 535 нм, 1,0 мВт/см ²)	G^* (при 475 нм, 2,9 мВт/см ²)	G^* (при 380 нм, 0,5 мВт/см ²)
SnO ₂ - 300	8.3±0.18	23±0.3	47±0.19
SnO ₂ - 300 – 36	1.2±0.04	7.9±0.06	2.3±0.05
SnO ₂ -700	4.6±0.04	1100±0.85	48±0.12
SnO ₂ - 700 – 36	6.8±0.19	21300±3.8	420±7.10
ZnO- 300	40±8	2000±370	80±33
ZnO- 300 – 36	1.2±0.03	180±0.02	43±0.46
ZnO-700	8.6±0.86	160±0.43	250±0.55
ZnO- 700 – 36	8.0±7.2	3000±60	400±70

Таким образом, нами был получен новый органо-неорганический композит на основе SnO₂ и ZnO, сенсibilизированный производным ТТФ **36**, а также изучены его газосенсорные характеристики. Производное **36** обладает подвижной электронной системой и демонстрирует интенсивное поглощение в видимом оптическом диапазоне. Благодаря этим характеристикам и подходящему взаимному расположению энергетических уровней в молекуле **36** и полупроводниковых оксидах SnO₂ и ZnO, мы наблюдали усиление сигнала сенсора по отношению к NO₂ под действием облучения светом для модифицированных оксидов металлов.

4. Экспериментальная часть

4.1. Исходные реагенты и методы анализа и очистки веществ

2-метилбензотиазол, метил п-толуолсульфонат, хлорная кислота, 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин (**3**, схема 2), хлорокись фосфора, ацетат натрия, сульфат натрия, сульфат магния, пиридин, 5-бромтиофен-2-карбальдегид (**6**, схема 3), 1,4,7,10-тетраокса-13-азацклопентадекан (**7**, схема 3), п-толуолсульфо кислота, алюмогидрид лития, трет-бутилат калия, гидрид натрия, н-бутиллитий, трибутил(хлор)станнан, бис(добензилиденацетон)палладий, дихлорид [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]паладия, гидробромид трифенилфосфина, карбонат натрия, 2-аминобензотиол (**12**, схема 4), битиофен, ацетат аммония, ацетат калия, уксусная кислота, гидроксид аммония, бис(пинаколато)дибор, тиофен-2-карбальдегид, бензальдегид, 4-(диметиламино)бензальдегид, растворители (бензол, диэтиловый эфир, этилацетат, ацетонитрил, ТГФ, ДМФА, метанол, гексан, хлороформ, этанол, толуол, дихлорметан, ДМСО, н-бутиловый спирт) коммерчески доступны (Aldrich, Merck, Экос-1) и использовались без дополнительной очистки. Использованные растворители в случае необходимости очищали и абсолютировали в соответствии со стандартными методиками.

4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азацклопентадекан-13-ил)бензальдегид, 4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азацклопентадекан-10-ил)бензальдегид были синтезированы ранее в нашей лаборатории.

По описанным в литературе методикам были получены: 2,2'-битиофен-5-карбальдегид из 2,2'-битиофена [192], 2-(2,2'-битиофен-5-ил)-1,3-бензотиазол (**44**) из 2,2'-битиофен-5-карбальдегид и 2-аминобензотиол [193], диэтил (пиридин-4-илметил)фосфонат [194], хлорид 4-гидроксиметилпиридиния [195], 2-(тиофен-2-ил)-1,3-диоксолан [196], трибутил[5-(1,3-диоксола-2-ил)тиофен-2-ил]станнан [197], 2-(1,3-дитиол-2-илиден)-1,3-дитиол-4-карбальдегид [198], 4-{(E)-2-[16-(5-{(E)-2-[2-(1,3-дитиол-2-илиден)-1,3-дитиол-4-ил]этенил}тиофен-2-ил)-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил]этенил}пиридин (**36**) [121].

Соли $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ коммерчески доступны (Aldrich) и использовались без дополнительной очистки.

Строение полученных соединений было доказано с использованием спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, а также подтверждено данными элементного анализа.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Avance 400, рабочая частота 400 MHz и 100 MHz (с использованием методики APT) соответственно, внутренний стандарт – ГМДС, растворители – CDCl_3 , CD_3CN , DMSO-d_6 . Химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия определялись с точностью до 0.01 ppm и 0.1 Hz соответственно.

Масс-спектры снимали на приборе Agilent 1100 Series LC/MSD trap в режиме детекции положительно заряженных ионов. Использовалось прямое введение анализируемого раствора. Скорость потока газа-осушителя 11 л/м. Температура осушающего газа 150-250°C. Давление газа 60 psi. Перенапряжение на игле небулайзера 2-3 кВ.

Масс-спектры МАЛДИ регистрировали на приборе Autoflex II компании Bruker (разрешение FWHM 18000), оборудованном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм и времяпролетным масс-анализатором, работающим в рефлекторном режиме. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Образцы наносили на подложку из полированной стали. Запись спектров производили в режиме положительных ионов. Результирующий спектр представлял собой сумму 300 спектров, полученных в разных точках образца.

Элементный анализ сделан в Институте Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

Температуры плавления измеряли на приборе «Mel-temp II».

Контроль реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках DC-AlufolienKieselgel 60 F254 и DC-AlufolienAluminiumoxid 60 F254neutral (Тип E). Колоночная хроматография осуществлялась с использованием Kieselgel 60 (0.0063-0.100 mm), Kieselgel 60 (0.0063-0.200mm), Aluminiumoxide 150 basic (type T) (0.0063-0.200mm) Aluminiumoxide 90 active, neutral (activity 1) (0.0063-0.200mm).

4.2. Исследование свойств полученных соединений и их комплексов

4.2.1. Спектроскопические измерения

Спектры поглощения в УФ-видимой области были записаны на спектрофотометрах Varian Cary-100 и Avantes AvaSpec-2048. Спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре ФЛЮОР-02-Панорама при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Квантовые выходы флуоресценции лиганда и комплексов в ацетонитриле были определены при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ относительно растворов:

1) бисульфата хинина в 0.5 М H_2SO_4 в качестве стандарта ($\phi_f=0.546$) при длине волны возбуждения 360 нм;

2) родамина-101 в этиловом спирте в качестве стандарта ($\varphi_r=1$) при длине волны возбуждения 530 нм;

3) кумарина-6 в этиловом спирте в качестве стандарта ($\varphi_r=0.78$) при длине волны возбуждения 430 нм;

Квантовые выходы флуоресценции рассчитывали по формуле [199]:

$$\varphi_x = \varphi_s (A_x / A_s) \left[(1 - 10^{-D_s}) / (1 - 10^{-D_x}) \right] (n_x^2 / n_s^2)$$

Где n_x – показатель преломления растворителя, в котором проводились измерения, а n_s – показатель преломления раствора стандарта, $A = \int I_F(\lambda) d\lambda$ – интегральная интенсивность излучения, D – оптическая плотность раствора на длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}}$.

4.2.2. Методика титрования

Для измерения констант устойчивости комплексов лиганда с металлами использовали метод спектрофотометрического титрования при $20 \pm 1^\circ\text{C}$, варьируя концентрацию перхлората магния при постоянной концентрации лиганда. Известный объём раствора лиганда в ацетонитриле наливали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объёма добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората магния. После каждого добавления записывали спектры поглощения растворов. Титрование прекращали по возможности, когда при дальнейшем добавлении соли магния спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы «SPECFIT 32».

4.2.3. Электрохимические измерения

Для электрохимических исследований использовали потенциостаты IPC-Pro M и PI-50-1.1. Рабочим электродом служили стеклоуглеродный ($d = 2$ мм), платиновый ($d = 3$ мм) или золотой ($d = 2$ мм) диски, фоновый электролит – 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 или Bu_4NBF_4 (Fluka) в безводном CH_3CN или ДМФА, электрод сравнения – $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}(\text{нас.})$, вспомогательный электрод – платиновая пластина. 1 мМ раствор ферроцена с 0.1 М раствором ТВАР в соответствующем растворителе использовались в процессе калибровки. Поверхность рабочих электродов полировалась порошком оксида алюминия с размером частиц менее 10 микрон (SIGMA-ALDRICH) При исследовании

методом ЦВА скорость развертки потенциала 200 мВ/с, при исследовании методом ВДЭ – 20 мВ/с. Потенциалы приведены с учетом iR - компенсации. Число переносимых электронов в редокс-процессах определялось сравнением величины предельного тока волны в опытах на ВДЭ с током одноэлектронного окисления ферроцена, взятого в равной концентрации. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона, образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Исследования проводились при температуре 22°C.

4.2.4. Определение фазового состава порошков

Определение фазового состава порошков проводили методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku 2500 D-max с использованием излучения $\text{Cu K}\alpha$ (длина волны 1,54051 Å). Размер кристаллических зерен (d_{PCD}) SnO_2 и ZnO оценивали из уширений наиболее интенсивных дифракционных пиков по формуле Шерера. Удельную площадь поверхности определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Chemisorb 2750 (Micromeritics).

4.2.5. Исследование сенсорных свойств

Исследование сенсорных свойств материалов проводили *in situ* методом измерения электропроводности на постоянном токе в режиме стабилизированного напряжения ($U = 3 \text{ В}$) в проточной ячейке объемом 100 мл. В качестве источников газов использовали баллоны с воздухом (поверочный нулевой газ) и поверочной газовой смесью, содержащей 2 ppm NO_2 в воздухе. Газовые смеси с заданным содержанием NO_2 получали смешением указанных газов с использованием электронных расходомеров Bronkhorst. Скорость потока газовой смеси поддерживали постоянной 100 мл/мин с точностью ± 0.5 мл/мин. В качестве источников излучения использовали полупроводниковый диод с $\lambda_{\text{макс}} = 475 \text{ нм}$ (синий), где $\lambda_{\text{макс}}$ – длина волны, соответствующая максимуму кривой интенсивности излучения диода.

Сенсорный сигнал был рассчитан как отношение $G_{\text{возд}} / G_{\text{NO}_2}$, где $G_{\text{возд}}$ это проводимость сенсора в чистом воздухе, G_{NO_2} – проводимость образца в присутствии NO_2 .

Фотопроводимость образцов исследовалась в ячейке, закрытой от фонового света. В качестве источника излучения использовались миниатюрные светодиоды с длинами волн $\lambda_{\text{макс}} = 535 \text{ нм}$ (1.0 мВт/см², зелёный), $\lambda_{\text{макс}} = 475 \text{ нм}$ (2.9 мВт/см², синий) и $\lambda_{\text{макс}} = 380 \text{ нм}$ (0.5 мВт/см², УФ). Фотопроводимость регистрировалась как изменение проводимости

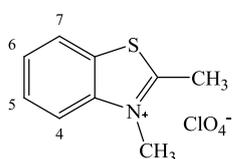
образца под действием облучения с использованием электрометра Keithley 6517.

Фотопроводимость G^* рассчитывалась как отношение проводимостей $G^* = \frac{G(\lambda)}{G_0}$,

где $G(\lambda)$ – это проводимость плёнки после 3 часов облучения светом с соответствующей длиной волны λ , а G_0 – проводимость плёнки в темноте.

4.3. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5)

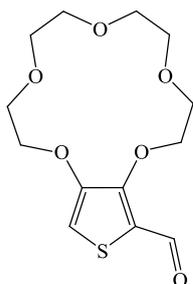
4.3.1. Синтез перхлората 2,3-диметил-1,3-бензотиазол-3-ия (2)



К 2.41 г (16 ммоль) 2-метилбензотиазола (1) добавили 2.98 г (16 ммоль) CH_3OTs и перемешивали 30 минут при температуре 120°C . Охладили до комнатной температуры, полученный осадок залили бензолом и измельчили до состояния взвеси. Довели до кипения, отфильтровали горячий раствор. После сушки на роторе получили 4,6 г (13.7 ммоль) серо-голубого осадка. Выход 86%. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ ; м.д., J/Гц): 2.31 (с, 3H, CH_3Ts), 3.07 (с, 3H, CH_3), 4.13 (с, 3H, N^+CH_3), 7.11 (д, 2H, $^3\text{J}=7.8$, H(Ts)), 7.56 (д, 2H, $^3\text{J}=8.0$, H(Ts)), 7.78 (м, 1H), 7.88 (м, 1H) H(5,6), 8.06 (д, 1H, $^3\text{J}=8.6$), 8.22 (д, 1H, $^3\text{J}=8.2$) H(4,7).

Растворили 4.6 г (13.7 ммоль) тозилата в минимальном количестве метанола. Добавили 3 капли хлорной кислоты. Отфильтровали выпавший светлый осадок. Получили 3.62 г (13.7 ммоль) перхлората (2). Выход 100%. В спектре пропали пики, соответствующие TsO^- .

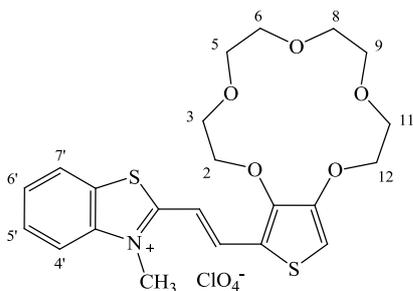
4.3.2. Синтез 2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-карбальдегида (4)



В раствор 45 мг (0.62 ммоль) ДМФА и 150 мг (0.55 ммоль) краун-эфира (3) в CH_2Cl_2 добавили при 0°C и перемешивании 95 мг (0.62 ммоль) POCl_3 . Убрали охлаждение, довели до комнатной температуры и кипятили 5 часов. Затем охладили до комнатной температуры, гидролизовали 2.5 мл NaOAc 20 минут. Прилили CH_2Cl_2 и воду. Отделили органический слой, трижды экстрагировали водную фазу CH_2Cl_2 , промыли органическую

фазу водой. Высушили над прок. Na_2SO_4 . После упаривания растворителя, перекристаллизовали темно-коричневую смолу из н-гексана. Получили 45 мг (0.15 ммоль) соединения (4) в виде желто-оранжевых кристаллов. Выход 27%, $t_{\text{пл}}=98^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CHCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 3.68 (м, 6H), 3.74 (м, 2H), 3.85 (м, 2H), 4.14 (м, 2H) (CH_2O), 3.93 (т, 2H, $^3\text{J}=5.5$), 4.48 (т, 2H, $^3\text{J}=5.5$) (CH_2OTh), 6.64 (с, 1H, H(Th)), 9.97 (с, 1H) (CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CHCl_3 , δ , м.д.), (APT): 68.97, 69.97, 70.07, 70.19, 70.45, 71.01, 71.14, 73.47 [CH_2O], 107.70 [$\text{CH}(\text{Th})$], 181.66 [CHO], 124.53, 149.10. 153.60 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 51.54; H, 6.01. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{S}$. Вычислено (%): C, 51.64; H, 6.00.

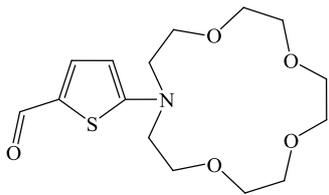
4.3.3. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксациклопентадецин-14-ил)винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (5)



К 41 мг (0.16 ммоль) соединения (2) добавили 47 мг (0.16 ммоль) соединения (4), 2 мл этилового спирта и 0.07 мл пиридина. Кипятили при перемешивании 30 часов. Образовался тёмно-коричневый раствор с осадком. Осадок отфильтровали, перекристаллизовали из метанола. После высушивания на роторном испарителе, получили 47 мг (0.086 ммоль) коричневого целевого продукта. Выход 55%, $t_{\text{пл}}=60-63^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ ; м.д., J/Гц): 3.61(м, 6H), 3.68 (м, 2H), 3.79 (м, 2H), 4.18 (м, 2H) (CH_2O), 3.93 (т, 2H, $^3\text{J}=5.3$), 4.49 (т, 2H, $^3\text{J}=5.5$) H(2,12), 4.14 (с, 3H, N^+CH_3), 6.91 (с, 1H, H(Th)), 7.34 (д, 1H, $^3\text{J}=15.5$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.74 (м, 1H), 7.83 (м, 1H) H(5',6'), 7.97 (д, 1H, $^3\text{J}=8.4$), 8.16 (д, 1H, $^3\text{J}=8.0$) H(4',7'), 8.04 (д, 1H, $^3\text{J}=15.5$ $\text{CH}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ ; м.д.), (APT): 36.48 [CH_3], 68.76, 69.85, 70.18, 70.60, 71.05, 73.91 [CH_2O], 107.56, 109.47, 116.76, 124.21, 129.06, 130.17, 139.37 [CH], 95.14, 128.17, 138.19, 141.52, 169.52, 173.62 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 48.13; H, 4.80; N, 2.63. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{ClNO}_9\text{S}_2$. Вычислено (%): C, 48.22; H, 4.75; N, 2.56. ESI-масс, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 448 [M] $^+$ (100).

4.4. Синтез перхлората 3-метил-2-[(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил]-1,3-бензотиазол-3-ия (9)

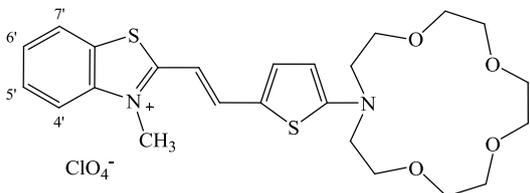
4.4.1. Синтез 5-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадекан-13-ил)тиофен-2-карбальдегида (8)



К 0.728 г (3.8 ммоль) 5-бромтиофен-2-карбальдегида **6** добавили 1.647 г (7.6 ммоль) 1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекана **7** и 25 мг TsOH. Сплавляли в атмосфере аргона 28 часов. Охладили до комнатной температуры, добавили CH_2Cl_2 и воду.

Отделили органический слой, водный трижды экстрагировали CH_2Cl_2 , органическую фазу промыли водой. Высушили прок. Na_2SO_4 . После отгонки растворителя колоночной хроматографией (Al_2O_3 , элюэнт гексан : этилацетат 1:1) выделили 0.88 г (2.67 ммоль) соединения (**8**) в виде коричневого порошка. Выход 71%, $t_{\text{пл}}=82-84^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 3.62 (м, 7H), 3.65 (м, 9H) (CH_2O), 3.80 (т, 4H, $^3\text{J}=6.1$, CH_2N), 5.98 (д, 1H, $^3\text{J}=4.5$, H(Th)), 7.45 (д, 1H, $^3\text{J}=4.5$, H(Th)), 9.48 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ ; м.д.), (APT): 55.77 [CH_2N], 67.61, 69.96, 70.35, 71.14 [CH_2O], 179.99 [CHO], 103.18, 126.11 [CH], 140.38, 166.54 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 54.69; H, 7.01; N, 4.26; S, 9.57. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}$. Вычислено (%): C, 54.69; H, 7.04; N, 4.25; S, 9.73.

4.4.2. Синтез перхлората 3-метил-2-{(E)-2-[5-(1,4,7,10-тетраоксо-13-азациклопентадекан-13-ил)-2-тиенил]винил}-1,3-бензотиазол-3-ия (**9**)

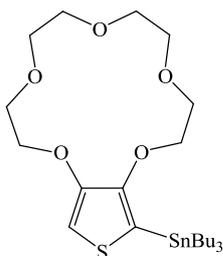


К 50 мг (0.152 ммоль) соединения (**8**) добавили 40 мг (0.152 ммоль) соединения (**2**), 2 мл этилового спирта и 0.07 мл пиридина. Кипятили при перемешивании 30 часов. Из малиново-

фиолетовый реакционной смеси выделили осадок, промыли его горячим бензолом. После высушивания на роторе, получили 63 мг (0.109 ммоль) целевого продукта в виде фиолетового порошка (**9**). Выход 72%. $t_{\text{пл}}=196-198^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CD_3CN , δ ; м.д., J/Гц): 3.58 (с, 4H), 3.63 (м, 4H), 3.66 (м, 4H), 3.78 (м, 4H) (CH_2O), 3.88 (м, 4H) (CH_2N), 3.90 (с, 3H) (CH_3), 6.44 (д, 1H, $^3\text{J}=4.1$, H(Th)), 6.46 (д, 1H, $^3\text{J}=16.4$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.51 (м, 1H), 7.62 (м, 1H) H ($5',6'$), 7.65 (д, 1H, $^3\text{J}=4.1$, H(Th)), 7.67 (д, 1H, $^3\text{J}=5.5$), 7.91 (д, 2H, $^3\text{J}=5.9$) H ($4',7'$), 7.92 (д, 1H, $^3\text{J}=16.4$, $\text{CH}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C (CD_3CN , δ , м.д.), (APT): 35.18 [CH_3], 57.33 [CH_2N], 68.48, 70.53, 71.22, 71.47 [CH_2O], 79.16, 99.34, 115.14, 118.10, 118.54, 123.93, 127.31, 129.47 [CH], 126.84, 142.84, 143.12, 169.55, 171.64 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 49.98; H, 5.37; N, 4.80. $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_8\text{S}_2$. Вычислено (%): C, 50.12; H, 5.43; N, 4.87. ESI-масс, m/z ($\text{I}_{\text{отн}}$, (%)): 475 [M^+] (100).

4.5. Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3- бензотиазола (13)

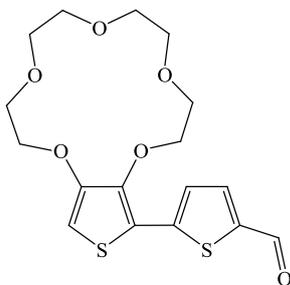
4.5.1. Синтез трибутил(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)станнана (10)



К раствору 1.0 г (3.65 ммоль) тиофена (3) в 13 мл ТГФ при перемешивании и температуре -78°C в токе аргона добавили по каплям 1.5 мл (3.65 ммоль) *n*-BuLi (2.5 M). Перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Охладили реакционную смесь до -60°C и добавили по каплям при перемешивании 1 мл (3.65 ммоль) Bu_3SnCl .

Нагрели до комнатной температуры, кипятили с обратным холодильником 1 час. Снова остудили до комнатной температуры, добавили хлороформ и воду. Отделили органический слой, трижды экстрагировали водную фазу хлороформом. Высушили над прок. Na_2SO_4 . После отгонки растворителя получили 3 г коричневой жидкости. Колоночной хроматографией (SiO_2 , элюэнт бензол : этилацетат 1:5) выделили 0.64 г (1.14 ммоль) продукта (10). Выход 31%. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Ря: 0.87 (т, 9H, $^3\text{J}=7.3$, CH_3), 1.07 (м, 6H, CH_2), 1.32 (м, 6H, CH_2), 1.53 (м, 6H, CH_2), 3.71 (м, 8H), 3.87 (м, 4H), 4.11 (м, 4H) (CH_2O), 6.41 (с, 1H, H(Th)). Найдено (%): C, 51.22; H, 7.90. $\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_5\text{SSn}$. Вычислено (%): C, 51.17; H, 7.87.

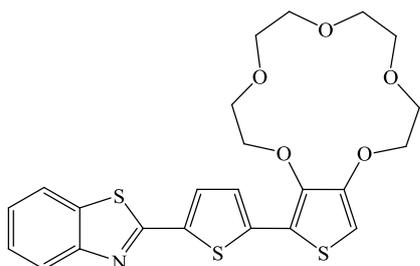
4.5.2. Синтез 5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4- b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)тиофен-2-карбальдегида (11)



В трёхгорлой колбе смешали 204 мг (1.066 ммоль) 5-бромтиофен-2-карбальдегида (6), 500 мг (0.888 ммоль) соединения (10), 26 мг (0.044 ммоль) катализатора $\text{Pd}(\text{dba})_2$ и 20 мл ДМФА. Дегазировали реакционную смесь 3 раза. Перемешивали 21 час при температуре 90°C . После окончания реакции отогнали ДМФА на роторном испарителе при 80°C , добавили воду и хлороформ. Отделили органический слой, водную фазу экстрагировали хлороформом, органические вытяжки

промыли водой. Высушили над прок. Na_2SO_4 . Отфильтровали осушитель, отогнали растворитель. Колоночной хроматографией (SiO_2 , элюэнт бензол : этилацетат 1:5) выделили 268 мг (0.70 ммоль) соединения (**11**). Выход 79%, $t_{\text{пл}} = 71-73^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 3.71 (м, 8H), 3.87 (м, 2H), 4.11 (м, 2H) (CH_2O), 3.98 (т, 2H, $^3J=5.6$), 4.35 (т, 2H, $^3J=5.5$) (CH_2OTh), 6.19 (с, 1H, H(Th)), 7.24 (д, 1H, $^3J=4.0$, H(Th)), 7.63 (д, 1H, $^3J=4.0$, H(Th)), 9.86 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д.), (APT): 69.13, 69.61, 70.11, 70.29, 70.47, 71.08, 71.15, 72.32 [CH_2O], 96.97 [CHO], 123.31, 136.51, 182.88 [CH], 119.04, 141.47, 144.58, 144.78, 149.98 ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено (%): C, 53.06; H, 5.22, S, 16.61. $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}_2$. Вычислено (%): C, 53.11; H, 5.24, S, 16.68.

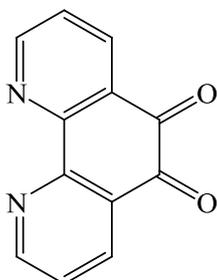
4.5.3. Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро тиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1,3-бензотиазола (**13**)



К раствору 63 мг (0.163 ммоль) соединения (**11**) в 6 мл ДМСО добавили 25 мкл (0.23 ммоль) 2-аминобензотиола (**12**) и перемешивали 2 часа при 120°C в атмосфере аргона. Отогнали ДМСО на роторном испарителе при 90°C . Добавили воду и хлороформ. Отделили органический слой, экстрагировали водную фазу хлороформом, органические вытяжки промыли водой. Высушили над прок. Na_2SO_4 . После упаривания растворителя колоночной хроматографией (SiO_2 , элюэнт гексан : этилацетат 1:1) выделили 58 мг (0.12 ммоль) соединения (**13**) в виде жёлтого медленно кристаллизующегося масла. Выход 73%, $t_{\text{пл}} = 105-108^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 3.72 (м, 6H), 3.80 (м, 2H), 3.88 (м, 2H), 4.13 (м, 2H) (CH_2O), 4.02 (т, 2H, $^3J=5.47$), 4.35 (т, 2H, $^3J=5.48$) H(2,12), 6.11 (с, 1H, H(Th)), 7.20 (д, 1H, $^3J=4.1$, H(Th)), 7.34 (м, 1H), 7.45 (м, 1H) H(5',6'), 7.53 (д, 1H, $^3J=4.1$, H(Th)), 7.82 (д, 1H, $^3J=7.82$), 8.00 (д, 1H, $^3J=8.22$) H(4',7'). Спектр ЯМР ^{13}C (APT) (CD_3CN , δ , м.д.): 69.15, 69.44, 70.09, 70.31, 70.48, 70.96, 71.17, 72.32 [CH_2O], 95.25, 121.34, 122.77, 123.52, 125.02, 126.35, 128.54 [CH], 119.66, 134.63, 135.41, 138.88, 143.30, 149.89, 153.79, 161.31 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 56.49; H, 4.75, N, 2.79. $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}_3$. Вычислено (%): C, 56.42; H, 4.73, N, 2.86. ESI-масс, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 512 [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$ (100).

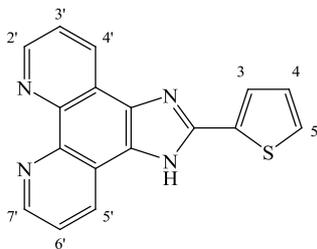
4.6. Синтез производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина 14-21, 24, 27

4.6.1. Синтез 1,10-фенантролин-5,6-диона (**23**)



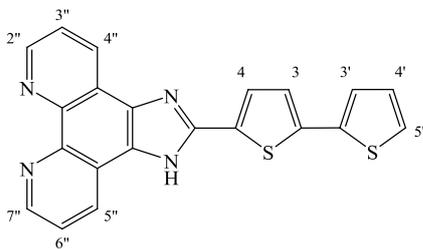
К смеси 1 г (5.55 ммоль) 1,10-фенантролина **22** и 1.32 г (11.1 ммоль) КВг добавили по каплям охлаждённую до 0°C смесь 10 мл конц. H₂SO₄ и 5 мл конц. HNO₃. Нагрели реакционную смесь до 150°C и перемешивали 7 часов. Реакционную смесь вылили в дроблёный лёд, нейтрализовали разбавленным раствором NaOH до pH~6. Выпавший жёлтый осадок отфильтровали и промыли диэтиловым эфиром. Водный раствор экстрагировали хлороформом, сушили органические вытяжки над прок. MgSO₄. После упаривания отфильтрованного раствора на роторном испарителе и объединения продукта с полученным ранее осадком, было выделено 984 мг (4.68 ммоль) целевого продукта (**23**) в виде ярко-жёлтого порошка. Выход 85%, т.пл. 253-255°C (т. пл. лит. 254-256°C [200]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ; м.д., J/Гц): 7.60 (дд, 2H, ³J=4.7, ³J=7.9), 8.52 (дд, 2H, ³J=1.9, ³J=7.9), 9.13 (дд, 2H, ³J=1.8, ³J=4.7).

4.6.2. Синтез 2-(2-тиенил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10] фенантролина (**14**)



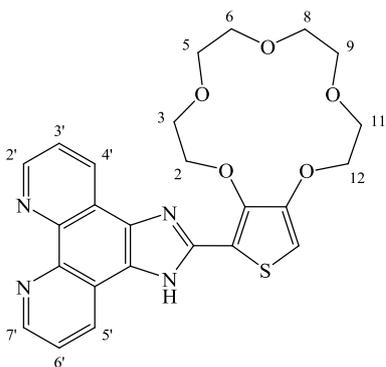
К раствору 10 мг (0.089 ммоль) тиофен-2-карбальдегида в 1.5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 16 мг (0.074 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 143 мг (1.85 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 4 часа. Реакционная смесь красно-оранжевого цвета. Добавили водный раствор NH₄OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и диэтиловым эфиром, сушили на роторном испарителе при 75°C 1 час. Получили 20 мг (0.066 ммоль) розового осадка. Выход 89%. %, т.пл. > 300°C (т. пл. лит. 320°C [68, 201]). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ; м.д., J/Гц): 7.30 (м, 1H, H(5)), 7.76 (д, 1H, ³J=5.3, H(4)), 7.83 (м, 2H) H(3',6'), 7.92 (д, 1H, ³J=3.3, H(3)), 8.86 (м, 2H), 9.02 (м, 2H) H(2',4',5',7'). ESI-масс, m/z (I_{отн.}, (%)): 302 [M]⁺ (100).

4.6.3. Синтез 2-(2,2'-бифиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (15)



К раствору 40 мг (0.206 ммоль) 2,2'-бифиофен-5-карбальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 43 мг (0.206 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 333 мг (4.33 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 7 часов. Реакционная смесь красно-оранжевого цвета. Добавили водный раствор NH_4OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и диэтиловым эфиром, сушили на роторном испарителе при 75°C 1 час. Получили 61 мг (0.159 ммоль) оранжевого осадка. Выход 77%, т.пл. т.пл. > 300°C (т. пл. лит. 320°C [68]). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.16 (м, 1H, H(4')), 7.45 (д, 1H, $^3\text{J}=3.9$, H(3, 4)), 7.48 (д, 1H, $^3\text{J}=3.4$, H(3')), 7.60 (д, 1H, $^3\text{J}=5.1$, H(5')), 7.79-7.88 (м, 2H, H(3'', 6'')), 7.85 (д, 1H, $^3\text{J}=3.9$, H(3,4)), 8.85 (м, 2H) H(4'', 5''), 9.03 (м, 2H) H(2'', 7''), 13.94 (с, 1H, NH). ESI-масс, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 384 $[\text{M}]^+$ (100).

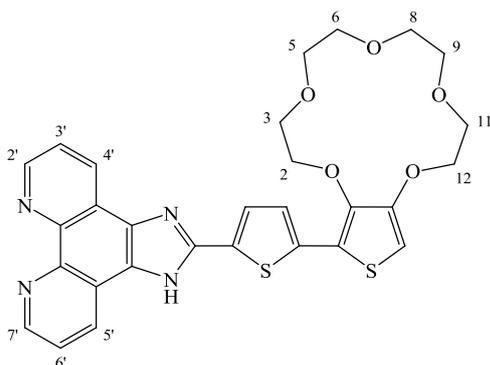
4.6.4. Синтез 2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидротиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (16)



К раствору 14 мг (0.045 ммоль) альдегида **3** в 1 мл ледяной уксусной кислоты добавили 8 мг (0.038 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 72 мг (0.9 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 4 часа. Реакционная смесь красно-коричневого цвета. Добавили водный раствор NH_4OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и диэтиловым эфиром, сушили на роторном испарителе при 75°C 1 час. Получили 7 мг (0.015 ммоль) оранжевого осадка. Выход 40%, $t_{\text{пл}}=184-186^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 3.60 (м, 8H), 3.79 (м, 2H), 4.19 (м, 2H) (CH_2O), 3.93 (т, 2H, $^3\text{J}=5.7$), 4.39 (т, 2H, $^3\text{J}=5.7$) H(2,12), 6.84 (с, 1H, H(Th)), 7.81 (м, 2H) H(3',6'), 8.84 (м, 2H), 9.02 (д, 2H, $^3\text{J}=4.2$) H(2',4',5',7'). Спектр ЯМР ^{13}C (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 68.14, 69.33, 69.41, 69.64, 70.03, 70.60, 72.46, 79.21 [CCH_2O], 99.54, 123.20, 129.95, 147.74 [CH], 115.15, 121.48, 143.51, 144.67, 145.01, 148.91 [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено (%): C, 60.92; H, 4.89; N,

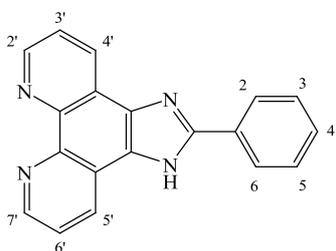
11.41, S, 6.53 C₂₅H₂₄N₄SO₅. Вычислено (%): C, 60.96; H, 4.91, N, 11.37, S 6.51. ESI-масс, m/z (I_{отн}, (%)): 493 [M]⁺ (100).

4.6.5. Синтез 2-[5-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидроотиено[3,4-b][1,4,7,10,13]пентаоксоциклопентадецин-14-ил)-2-тиенил]-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (17)



К раствору 67 мг (0.174 ммоль) альдегида **11** в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 44 мг (0.21 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 282 мг (3.7 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 8 часов. Раствор красно-коричневого цвета. Обработали реакционную смесь так же, как описано в предыдущей методике. Получили 99 мг (0.17 ммоль) красно-коричневого осадка. Выход 99%, t_{пл}=195-197°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ, м.д., J/Гц): 3.60 (м, 8H), 3.78 (м, 2H), 4.13 (м, 2H) (CH₂O), 3.97 (т, 2H, ³J=5.7), 4.28 (т, 2H, ³J=5.5) H(2, 12), 6.64 (с, 1H, H(Th)), 7.36 (д, 1H, ³J=3.9, H(Th)), 7.83 (д, 1H, ³J=3.9 H(Th)), 7.83 (м, 2H, H(3', 6')), 8.83 (д, 1H, ³J=8.3), 8.89 (д, 1H, ³J=8.1), 9.03 (м, 2H) H(2', 4', 5', 7'). Спектр ЯМР ¹³C (APT) (DMSO-d₆, δ, м.д.): 68.19, 69.26, 69.58, 69.73, 70.01, 70.60, 71.88 [CH₂O], 96.15, 123.24, 123.76, 126.18, 129.62, 147.84 [CH], 118.59, 131.67, 135.73, 142.63, 143.56, 146.00, 149.23 [C_{четв}]. Найдено (%): C, 60.69; H, 4.59; N, 9.67, S, 11.21 C₂₉H₂₆N₄S₂O₅. Вычислено (%): C, 60.61; H, 4.56, N, 9.75, S 11.16. ESI-масс, m/z (I_{отн}, (%)): 575 [M]⁺ (100).

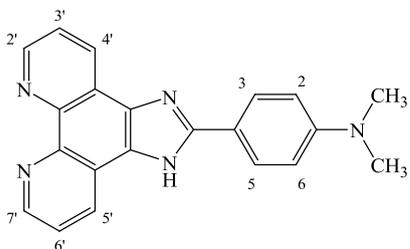
4.6.6. Синтез 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (18)



К раствору 50 мг (0.471 ммоль) бензальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 83 мг (0.393 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 756 мг (9.8 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 4 часа. Раствор красно-оранжевого цвета. Добавили водный раствор NH₄OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали на мелкопористом фильтре, промыли водой и диэтиловым эфиром. Осадок сушили на роторе при 75°C 1 час. Получили 99 мг (0.332 ммоль) желтого осадка. Выход 85%, т.пл. > 300°C (т. пл. лит. 310°C [201]). Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ; м.д., J/Гц): 7.52 (д, 1H, ³J=7.6, H(4)), 7.62 (дд, 2H, ³J=7.6, ³J=7.4, H(3, 5)), 7.83 (дд, 2H,

$^3J=7.9$, $^3J=4.3$, H(3', 6')), 8.29 (д, 2H, $^3J=7.3$ H(2, 6)), 8.93 (д, 2H, $^3J=7.2$, H(4', 5')), 9.03 (д, 2H, $^3J=4.2$) H(2', 7')).

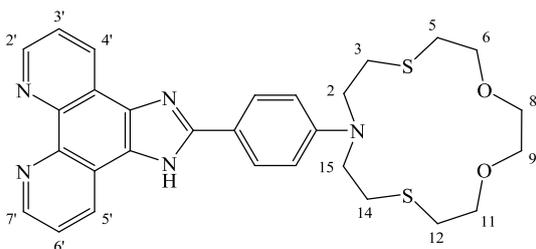
4.6.7. Синтез 4-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-N,N-диметиланилина (19)



К раствору 75 мг (0.5 ммоль) 4-(диметиламино)бензальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 105 мг (0.5 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 810 мг (10.5 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 6 часов. Раствор тёмно-красного цвета.

Добавили водный раствор NH_4OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали на мелкопористом фильтре, промыли водой и диэтиловым эфиром. Осадок сушили на роторе при 75°C 1 час. Получили 129 мг (0.38 ммоль) светло-бежевого осадка. Выход 76%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 3.03 (с, 6H), 6.91 (д, 2H, $^3J=9.1$, H(2, 6)), 7.78-7.85 (м, 2H, H(3', 6')), 8.13 (д, 2H, $^3J=8.9$, H(3, 5)), 8.90 (д, 1H, $^3J=8.1$), 8.94 (д, 1H, $^3J=8.3$) H(4', 5'), 9.01 (м, 2H, H(2', 7')), 13.43 (с, 1H, NH).

4.6.8. Синтез 2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)фенил]-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (20)

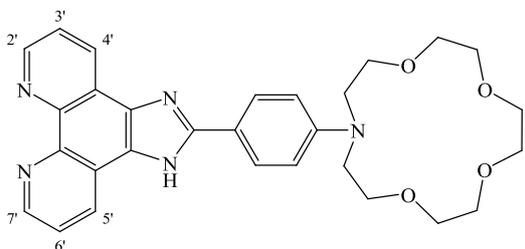


К раствору 60 мг (0.169 ммоль) 4-(азадитиакраун-эфир)бензальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 43 мг (0.203 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 274 мг (3.5 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 8 часов.

Раствор оранжевого цвета. Добавили водный раствор NH_4OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок отфильтровали на мелкопористом фильтре, промыли водой и диэтиловым эфиром. Осадок сушили на роторе при 75°C 1 час. Получили 67 мг (0.123 ммоль) оранжевого осадка. Выход 73%, $t_{\text{пл}}=143-146^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 3.51 (с, 4H, H(8, 9)), 3.58 (м, 8H), 3.69 (м, 8H) H(2, 3, 5, 6, 11, 12, 14, 15), 6.81 (д, 2H, $^3J=8.4$), 8.09 (д, 2H, $^3J=8.4$) H(Ph), 7.80 (м, 2H, H(3', 6')), 8.90 (д, 2H, $^3J=7.0$), 9.00 (м, 2H) H(2', 4', 5', 7'). Спектр ЯМР ^{13}C (APT) (DMSO-d_6 , δ , м.д.): 29.08, 30.72, 51.22, 70.02, 72.91 [CH_2], 111.51, 123.04, 123.25, 127.82, 129.38, 129.60, 147.50 [CH], 117.40, 143.07, 143.46, 147.87, 151.64

[C_{четв}]. Найдено (%): C, 63.83; H, 5.73; N, 12.83, S, 11.75 C₂₉H₃₁N₅S₂O₂. Вычислено (%): C, 63.85; H, 5.66, N, 12.31, S 11.70. ESI-масс, m/z (I_{отн}, (%)): 546 [M]⁺ (100).

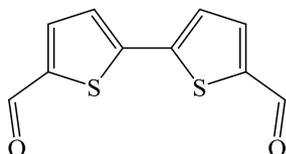
4.6.9. Синтез 2-[4-(1,4,7,10-тетраокса-13-азациклопентадекан-13-ил)фенил]-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (21)



К раствору 70 мг (0.216 ммоль) 4-(азакраун-эфир)бензальдегида в 5 мл ледяной уксусной кислоты добавили 46 мг (0.216 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** и 350 мг (4.55 ммоль) ацетата аммония. Кипятили 8 часов. Раствор тёмно-оранжевого цвета. Обработали реакционную смесь так же, как описано в предыдущей методике. Получили 52 мг (0.1 ммоль) коричневого осадка. Выход 46%, t_{пл}=130-133°C. Спектр ЯМР ¹H (DMSO-d₆, δ; м.д., J/Гц): 3.52 (с, 4H), 3.57 (м, 8H), 3.70 (м, 8H) (CH₂O, CH₂N), 6.85 (д, 2H, ³J=8.4), 8.08 (д, 2H, ³J=8.4) H(Ph), 7.81 (м, 2H, H(3', 6')), 8.90 (д, 2H, ³J=7.0), 9.00 (м, 2H) H(2', 4', 5', 7'). Спектр ЯМР ¹³C (APT) (DMSO-d₆, δ, м.д.): 52.41 [C_{H2}N], 68.30, 69.51, 69.99, 70.77 [C_{H2}O], 111.70, 123.55, 128.07, 129.91, 147.79 [CH], 117.45, 143.67, 148.98, 152.21, 172.84 [C_{четв}]. Найдено (%): C, 67.90; H, 6.11; N, 13.68 C₂₉H₃₁N₅O₄. Вычислено (%): C, 67.82; H, 6.08, N, 13.64. ESI-масс, m/z (I_{отн}, (%)): 514 [M]⁺ (100).

4.6.10. Синтез 5'-(1H-имидазо [4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-битиофен-5-карбальдегида (24) и 2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина) (27)

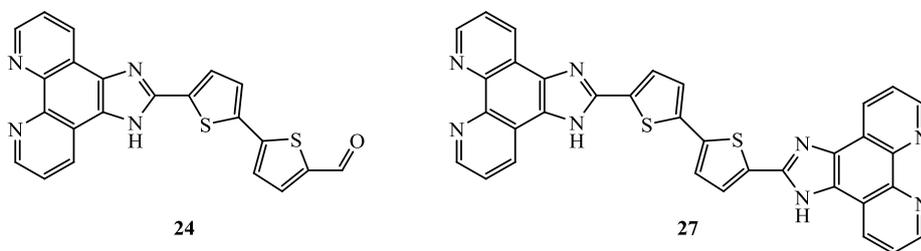
4.6.10.1. Синтез 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбальдегида (26)



Раствор 1 г (5.23 ммоль) 5-бром-2-карбальдегида (**7**) и 1.463 г (5.76 ммоль) бис(пинаколато)дибора в 50 мл ДМФА дегазировали 3 раза, заполнили колбу аргоном, добавили в токе аргона 1.537 г (15.69 ммоль) ацетата калия и 128 мг (0.157 ммоль) PdCl₂(dppf) в качестве катализатора. Реакционную смесь ещё раз дегазировали, после чего перемешивали 2 часа при 90°C. Охладили до комнатной температуры, в токе аргона добавили 2 г (10.46 ммоль) 5-бром-2-карбальдегида (**7**), 128 мг (0.1569 ммоль) PdCl₂(dppf) и 2.77 г (26.15 ммоль) Na₂CO₃·H₂O и

перемешивали при 90°C ещё 7 часов. Затем реакционную смесь упарили досуха, растворили в хлороформе, промыли водой и сушили над прок. MgSO₄. Растворитель упарили на роторном испарителе, получили темно-коричневый осадок. После кипячения его в 35 мл ацетонитрила с последующей фильтрацией выделили 783 мг (3.52 ммоль) целевого продукта (**26**) в виде тёмно-коричневого порошка. Выход 67%, т.пл. 211-213°C (т. пл. лит. 212-214°C [202]). Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ; м.д., J/Гц): 7.43 (д, 2H, ³J = 3.9), 7.73 (д, 2H, ³J = 3.9) H(Th), 9.93 (с, 2H, CHO). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м. д.): 126.47, 136.92 (C_{трет.}), 143.84, 144.81 (C_{четв.}), 182.55 (CHO).

4.6.10.2. Синтез 5'-(1H-имидазо [4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-битиофен-5-карбальдегида (**24**) и 2,2'-(2,2'-битиен-5,5'-диил)бис(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина) (**27**)

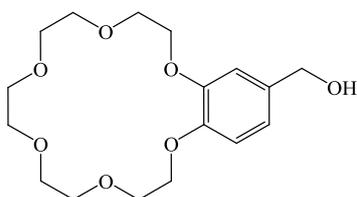


Смесь 400 мг (1.8 ммоль) диальдегида (**26**) и 2.4 г (31 ммоль) ацетата аммония в 40 мл ледяной уксусной кислоты нагрели до 75°C, маленькими порциями в течение 5 минут добавили 126 мг (0.6 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона (**23**), нагрели до кипения, кипятили 30 минут, после чего добавили ещё 126 мг (0.6 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона, кипятили ещё 30 минут, после чего добавили оставшиеся 126 мг (0.6 ммоль) 1,10-фенантролин-5,6-диона. После добавления всего количества 1,10-фенантролин-5,6-диона кипятили реакционную смесь при перемешивании 2 часа, после чего упарили уксусную кислоту досуха, нейтрализовали 25% раствором NaOH до pH~8-9. Выпавший тёмно-коричневый осадок отфильтровали, промыли водой, метанолом и этилацетатом. Полученный осадок кипятили в большом количестве этилового спирта. Фильтрацией горячего раствора выделили 217 мг (0.36 ммоль) сдвоенного продукта (**27**) в виде коричневого порошка, выход 40%, т.пл.>300°C. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆, δ; м.д., J/Гц): 7.65 (д, 2H, ³J=3.9, H(Th)), 7.84 (дд, 2H, ³J=4.2, ³J=8.1), 7.89 (дд, 2H, ³J=4.3, ³J=8.4) H(Phen)), 7.92 (д, 2H, ³J=3.8, H(Th)), 8.88 (м, 4H), 9.06 (м, 4H) H(Phen). Из-за низкой растворимости продукта охарактеризовать его с помощью спектра ЯМР ¹³C не удалось. MALDI-MS m/z: 602 [M]⁺, 625 [M+Na]⁺. Найдено (%): C, 67.89; H, 3.14; N, 18.41. C₃₄H₁₈N₈S₂. Вычислено (%): C, 67.76; H, 3.01; N, 18.59. Этанольный маточник упарили и

кипятили в 50 мл хлороформа. Фильтрованием выделили 267 мг (0.65 ммоль) целевого продукта (**24**) в виде красно-коричневого порошка, выход 36%, т.пл. >300°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.53 (д, 1H, $^3J = 3.9$), 7.55 (д, 1H, $^3J=3.8$), 7.58 (д, 1H, $^3J=3.8$) H(Th), 7.63 (дд, 2H, $^3J=4.3$, $^3J=8.1$, H(Phen)), 7.99 (д, 1H, $^3J=4.0$, H(Th)), 8.75 (дд, 2H, $^3J=1.8$, $^3J=8.1$), 8.79 (дд, 2H, $^3J=1.8$, $^3J=4.3$) H(Phen), 9.87 (с, 1H, CHO). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 123.15, 123.94, 124.87, 128.53, 130.14, 140.29, 146.11 ($\text{C}_{\text{трет}}$), 125.93, 133.09, 138.71, 141.16, 143.65, 147.99 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 185.12 (CHO). MALDI-MS m/z: 412 $[\text{M}]^+$, 435 $[\text{M}+\text{Na}]^+$. Найдено (%): C, 63.91; H, 3.09; N, 13.75. $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}_2$. Вычислено (%): C, 64.06; H, 2.93; N, 13.58. Упариванием хлороформа из маточного раствора выделили 124 мг непрореагировавшего диальдегида **26**.

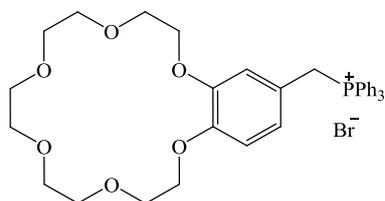
4.7. Синтез бромид (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (**32**)

4.7.1. Синтез (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметанола (**30**))



К суспензии 200 мг (5.26 ммоль) LiAlH_4 в 15 мл ТГФ при 60°C по каплям добавили раствор 1 г (2.94 ммоль) альдегида (**28**) в 25 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 2 часа. Охладили до комнатной температуры, медленно по каплям добавили водный раствор ТГФ, затем воду. После окончания выделения водорода, нейтрализовали реакционную смесь разбавленным раствором соляной кислоты. Экстрагировали водную фракцию CH_2Cl_2 3 раза, объединённые органические вытяжки промыли насыщенным водным раствором NaCl и сушили над прок. MgSO_4 . Растворитель упарили на роторном испарителе, получили 815 мг (2.38 ммоль) спирта (**30**) в виде белого порошка. Выход 81%, т.пл. 57-59°C (т.пл. лит. = 59-60°C [203]). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 3.68 (с, 4H), 3.71 (м, 4H), 3.77 (м, 4H), 3.92 (м, 4H), 4.15 (м, 4H) (CH_2O), 4.59 (с, 2H, CH_2OH), 6.85 (м, 2H), 6.91 (м, 1H) (H(Ar)). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ ; м.д.): 64.99 (CH_2OH), 68.59, 68.94, 69.33, 70.52, 70.71 (CH_2O), 112.00, 115.58, 121.26 ($\text{C}_{\text{трет}}$), 137.29, 148.14, 149.12 ($\text{C}_{\text{четв}}$).

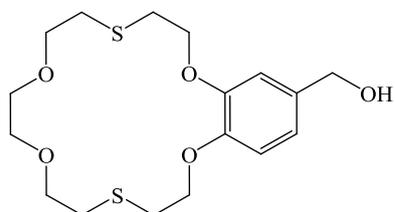
4.7.2. Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (32)



Смесь 413 мг (1.21 ммоль) спирта (30) и 828 мг (2.41 ммоль) $\text{Ph}_3\text{P}\cdot\text{HBr}$ в 20 мл CHCl_3 кипятили при перемешивании 1 час. Охладили до комнатной температуры, промыли насыщенным водным раствором NaHCO_3 , сушили над прок. MgSO_4 . Профильтрованный раствор упарили на роторном испарителе, растворили в 2 мл CHCl_3 , добавили 20 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром и высушили на фильтре. Получили 361 мг (0.61 ммоль) продукта (32) в виде белого порошка. Выход 51%, т.пл. 188-190°C. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 3.68 (с, 4H), 3.71 (м, 6H), 3.76 (м, 4H), 3.85 (м, 2H), 3.90 (м, 2H), 4.07 (м, 2H) (CH_2O), 5.31 (д, 2H, $^3\text{J}=13.7$, CH_2P), 6.51 (м, 1H), 6.61 (д, 1H, $^3\text{J}=8.3$), 6.91 (м, 1H) ($\text{H}(\text{Ar})$), 7.64 (м, 6H), 7.75 (м, 9H) $\text{H}(\text{Ph})$. Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 30.16 (д, $^1\text{J}=46.1$, CH_2P), 68.37, 68.57, 69.26, 70.28, 70.44 (CH_2O), 113.10, 116.38, 123.82, 130.02, 134.28, 134.76 ($\text{C}_{\text{трет}}$), 119.12, 148.45, 148.54 ($\text{C}_{\text{четв}}$), 117.68 (д, $^1\text{J}=85.5$, $\text{C}_{\text{четв}}(\text{Ar})\text{P}$). Спектр ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м.д.): 22.53 (с). MALDI-MS m/z: 588 $[\text{M}]^+$, 611 $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 627 $[\text{M}+\text{K}]^+$. Найдено (%): C, 63.21; H, 6.19. $\text{C}_{35}\text{H}_{40}\text{BrO}_6\text{P}$. Вычислено (%): C, 62.96; H, 6.05.

4.8. Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (33)

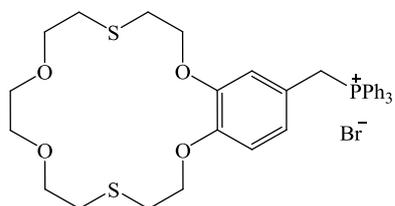
4.8.1. Синтез (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметанола (31)



К суспензии 160 мг (4.21 ммоль) LiAlH_4 в 10 мл ТГФ при 60°C по каплям добавили раствор 600 мг (1.61 ммоль) альдегида (29) в 15 мл ТГФ. Реакционную смесь кипятили при перемешивании 2 часа. Охладили до комнатной температуры, по каплям добавили водный раствор ТГФ, затем воду. После окончания выделения водорода, нейтрализовали реакционную смесь разбавленным раствором соляной кислоты. Экстрагировали водную фракцию CH_2Cl_2 3 раза, объединённые органические вытяжки промыли насыщенным водным раствором NaCl и сушили над

прок. MgSO₄. Профильтрованный раствор упарили на роторном испарителе, получили 557 мг (1.49 ммоль) спирта (**31**) в виде молочно-белого порошка. Выход 92%, т.пл. 95-98°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ; м.д., J/Гц): 2.95 (м, 4H), 3.11 (м, 4H) (CH₂S), 3.62 (с, 4H), 3.74 (м, 4H), 4.19 (м, 4H) (CH₂O), 4.61 (с, 2H, CH₂), 6.82 (д, 1H, ³J=8.1), 6.88 (м, 2H) (H(Ar)). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д.): 30.98, 31.54 (CH₂S), 65.21 (CH₂OH), 69.64, 70.30, 72.28 (CH₂O), 111.52, 112.24, 119.51 (C_{трет}), 133.76, 147.76, 148.35 (C_{четв}). MALDI-MS m/z: 375 [M]⁺, 398 [M+Na]⁺, 414 [M+K]⁺. Найдено (%): C, 54.39; H, 6.86. C₁₇H₂₆O₅S₂. Вычислено (%): C, 54.52; H, 7.00

4.8.2. Синтез бромида (2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16,4,13-бензотетраоксадитиациклооктадецин-18-илметил)(трифенил)фосфония (**33**)



Смешали 386 мг (1.03 ммоль) спирта (**31**) и 707 мг (2.06 ммоль) Ph₃P·HBr в 20 мл CHCl₃. Кипятили реакционную смесь при перемешивании 1 час. Охладили до комнатной температуры, промыли насыщенным водным раствором NaHCO₃, сушили над прок. MgSO₄. Профильтрованный раствор упарили на роторном испарителе, растворили в 2 мл CHCl₃, добавили 20 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровали, промыли эфиром и высушили на фильтре. Получили 338 мг (0.55 ммоль) продукта (**33**) в виде белого порошка. Выход 53%, т.пл. 83-85°C. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ; м.д., J/Гц): 2.92 (м, 4H), 3.11 (м, 4H) (CH₂S), 3.60 (с, 4H), 3.69 (м, 2H), 3.74 (м, 2H), 3.80 (м, 2H), 4.08 (м, 2H) (CH₂O), 5.28 (д, 2H, ³J=13.7, CH₂P), 6.59 (м, 2H), 6.71 (м, 1H) (H(Ar)), 7.65 (м, 6H), 7.74 (м, 9H) H(Ph). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ, м.д., J/Гц): 30.68, 31.40, 31.48 (CH₂S), 30.29 (д, ¹J=46.4, CH₂P), 69.04, 69.62, 70.04, 71.74, 72.35 (CH₂O), 111.95, 115.21, 123.81, 130.04, 134.32, 134.87 (C_{трет}), 118.83, 147.85, 147.98 (C_{четв}), 117.61 (д, ¹J=85.5, C_{четв}(Ar)P). MALDI-MS m/z: 620 [M]⁺, 643 [M+Na]⁺, 659 [M+K]⁺. Найдено (%): C, 60.23; H, 5.98. C₃₅H₄₀BrO₄PS₂. Вычислено (%): C, 60.08; H, 5.77.

4.9. Синтез нанокристаллических полупроводниковых матриц ZnO и SnO₂

Нанокристаллический оксид цинка (ZnO) был синтезирован методом осаждения [204]. Раствор Zn(CH₃COO)₂ медленно добавляли при перемешивании к раствору NH₄HCO₃ при 60°C. После выдерживания реакционной смеси в течение 1 часа при комнатной температуре, осадок Zn_x(OH)_{2y}(CO₃)_{x-y}·nH₂O (белый порошок) центрифугировали, промыли 5 раз деионизированной водой для удаления остаточных

ионов и сушили при 50°C 24 часа. Порошок ZnO готовили путём отжига гидрокарбоната при 300°C и 700°C в течение 24 часов на воздухе.

Нанокристаллический диоксид олова (SnO₂) был приготовлен обычным гидролизом хлорида олова (IV) [205]. К раствору SnCl₄·5H₂O в деионизированной воде при перемешивании добавляли 25% водный раствор аммиака до полного осаждения α-оловянной кислоты. Образовавшийся гель центрифугировали, промывали деионизированной водой до исчезновения хлорид-ионов (тест AgNO₃) и сушили при 80°C 24 часа. Продукт измельчали и отжигали на воздухе при 300°C и 700°C в течение 24 часов.

Для газосенсорных измерений порошки нанокристаллических оксидов смешивали с носителем (α-терпинеолом в этаноле) и хранили в форме толстых плёнок на функциональных подложках. Толстые плёнки высушивали при 30°C в течение 24 часов и спекали при 300°C на протяжении 10 часов на воздухе. Для получения сенсibilизированных образцов 0.1 µl 10% раствора лиганда **36** в ацетонитриле наносили на поверхность толстых плёнок, после чего сенсibilизированные плёнки высушивали при комнатной температуре в течение 24 часов.

5. Выводы

1. Впервые осуществлен синтез новых моно- и дитопных лигандов на основе краунсодержащих полигетероциклических производных, отличающихся как составом краун-эфирного, так и гетероциклического фрагментов. Показано, что данные лиганды демонстрируют оптический и электрохимический отклик на комплексообразование с катионами металлов.
2. На примере краунсодержащих стироловых красителей установлено, что введение в состав хромофорной цепи тиофенового фрагмента приводит к понижению способности к комплексообразованию.
3. Предложена структура краунсодержащего бензотиазольного красителя с фрагментами тиофена, демонстрирующего характеристики мультипараметрического сенсора.
4. Впервые получены смешанные Zn(II)–Ca(II) комплексы на основе азакраунсодержащего имидазофенантролина. Показано, что для Ca(II) предпочтительным местом координации является гетероциклический фенантролиновый фрагмент.
5. Впервые обнаружен перенос электрона в имидазофенантролиновых комплексах меди (II), что приводит к самопроизвольному восстановлению катионов меди (II) до меди (I).
6. Показано, что краситель, содержащий тетрагидрофульваленовый фрагмент в составе газового сенсорного элемента, обеспечивает работу газового сенсора при комнатной температуре при облучении видимым светом, при этом сохраняется селективность сенсорного элемента по отношению к молекулам NO₂.

6. Список литературы

1. Holliday B.J., Swager T.M. Conducting metallopolymers: the roles of molecular architecture and redox matching // *Chemical Communications*. – 2005. – № 1. – P. 23-36.
2. Rockel H., Huber J., Gleiter R., Schuhmann W. Synthesis of functionalized poly(dithienylpyrrole) derivatives and their application in amperometric biosensors // *Advanced Materials*. – 1994. – Vol. 6. – № 7-8. – P. 568-571.
3. Kumar A., Welsh D.M., Morvant M.C., Piroux F., Abboud K.A., Reynolds J.R. Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives as fast electrochromics with high-contrast ratios // *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10. – № 3. – P. 896-902.
4. Welsh D.M., Kumar A., Meijer E.W., Reynolds J.R. Enhanced contrast ratios and rapid switching in electrochromics based on poly(3,4-propylenedioxythiophene) derivatives // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 16. – P. 1379-1382.
5. de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunlaugsson T. Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches // *Chemical Reviews*. – 1997. – Vol. 97. – № 5. – P. 1515-1566.
6. Callan J.F., de Silva A.P., Magri D.C. Luminescent sensors and switches in the early 21st century *Supramolecular Analytical Chemistry* // *Tetrahedron*. – 2005. – Vol. 61. – № 36. – P. 8551-8588.
7. Anslyn E.V. *Supramolecular analytical chemistry* // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 72. – № 3. – P. 687-699.
8. Roncali J., Garreau R., Delabouglise D., Garnier F., Lemaire M. Modification of the structure and electrochemical properties of poly(thiophene) by ether groups // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1989. – № 11. – P. 679-681.
9. Shi L.H., Garnier F., Roncali J. Electroactivity of poly(thiophenes) containing oxyalkyl substituents // *Synthetic Metals*. – 1991. – Vol. 41. – № 1-2. – P. 547-550.
10. Lemaire M., Garreau R., Roncali J., Delabouglise D., Youssoufi H. K., Garnier, F. Design of poly(thiophene) containing oxyalkyl substituents // *New Journal of Chemistry*. – 1989. – № 13. – P. 863-871.
11. Roncali J., Shi L.H., Garnier F. Effects of environmental factors on the electrooptical properties of conjugated polymers containing oligo(oxyethylene) substituents // *Journal of Physic*. – 1991. – Vol. 95. – P. 8983-8989.
12. Shi L.H., Garnier F., Roncali J. Solid state ionochromic and solvatochromic effects in substituted conjugated polymers // *Solid State Communications*. – 1991. – Vol. 77. – № 10. – P. 811-815.

13. Roncali J., Li H.S., Garreau R., Garnier F., Lemaire M. Tuning of the aqueous electroactivity of poly(3-alkylthiophenes) by ether groups // *Synthetic Metals*. – 1990. – Vol. 36. – № 2. – P. 267-272.
14. McCullough R.D., Williams S.P. Toward tuning electrical and optical properties in conjugated polymers using side chains: highly conductive head-to-tail heteroatom-functionalized polythiophenes // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115. – № 24. – P. 11608-11609.
15. McCullough R.D., Williams S.P., Jayaraman M. Tuning electronic and photonic properties in conducting polymers with side-chains and by recipe: head-to-tail poly(3-substituted)thiophenes and random copolymers of head-to-tail poly(3-alkylthiophenes) // *Polymer Preprints*. – 1994. – Vol. 35 – № 1. – P. 190-191.
16. McCullough R.D., Williams S.P. A Dramatic conformational transformation of a regioregular polythiophene via a chemoselective, metal-ion assisted deconjugation // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7. – № 11. – P. 2001-2003.
17. Faïd K., Fréchette M., Ranger M., Mazerolle L., Lévesque I., Leclerc M., Chen T.-A., Rieke R.D. Chromic phenomena in regioregular and nonregioregular polythiophene derivatives // *Chemistry of Materials*. – 1995. – Vol. 7. – № 7. – P. 1390-1396.
18. Lévesque I., Leclerc M. Ionochromic effects in regioregular ether-substituted polythiophenes // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995. – № 22. – P. 2293-2294.
19. Lévesque I., Leclerc M. Ionochromic and thermochromic phenomena in aregioregular polythiophene derivative bearing oligo(oxyethylene) side chains // *Chemistry of Materials*. – 1996. – Vol. 8. – № 12. – P. 2843-2849.
20. Leclerc M., Fréchette M., Bergeron J.-Y., Ranger M., Lévesque I., Faïd K. Chromic phenomena in neutral polythiophene derivatives // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1996. – Vol. 197. – № 7. – P. 2077-2087.
21. Lévesque I., Leclerc M. Chromism in polythiophene derivatives // *Synthetic Metals*. – 1997. – Vol. 84. – № 1-3. – P. 203-204.
22. El Kassmi A., Heraud G., Buchner W., Fache F., Lemaire M. Aromatic nucleophilic substitution on thiophene rings // *Journal of Molecular Catalysis*. – 1992. – Vol. 72. – № 3. – P. 299-305.
23. Daoust, G., Leclerc M. Structure-property relationships in alkoxy-substituted polythiophenes // *Macromolecules*. – 1991. – Vol. 24. – № 2. – P. 455-459.

24. Lévesque I., Bazinet P., Roovers J. Optical properties and dual electrical and ionic conductivity in poly(3-methylhexa(oxyethylene)oxy-4-methylthiophene) // *Macromolecules*. – 2000. – Vol. 33. – № 8. – P. 2952-2957.
25. Lévesque I., Leclerc M. Novel Dual photochromism in polythiophene derivatives // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – № 15. – P. 4347-4352.
26. Bauerle P., Scheib St. Synthesis and characterization of thiophenes, oligothiophenes and polythiophenes with crown ether units in direct π -conjugation // *Acta Polymerica*. – 1995. – Vol. 46. – № 2. – P. 124-129.
27. Dallacker F., Mues V. Methylendioxyhetarene, 1. Zur darstellung von 3,4-methylendioxythiophen-, -furan- und pyrrol- abkömmlingen // *Chemische Berichte*. – 1975. – Vol. 108. – № 2. – P. 569-575.
28. Sone T., Sato K., Ohba Y. Synthesis and reductive desulfurization of crown ethers containing thiophene subunit. // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1989. – Vol. 62. – № 3. – P. 838-844.
29. Stille J.K. The palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organotin reagents with organic electrophiles // *Angewandte Chemie International Edition English*. – 1986. – Vol. 25. – № 6. – P. 508-524.
30. Izatt R.M., Bradshaw J.S., Nielsen S.A., Lamb J.D., Christensen J.J., Sen D. Thermodynamic and kinetic data for cation-macrocyclic interaction // *Chemical Review*. – 1985. – Vol. 85. – № 4. – P. 271-339.
31. McQuade D.T., Pullen A.E., Swager T.M. Conjugated Polymer-Based Chemical Sensors // *Chemical Reviews*. – 2000. – Vol. 100. – № 7. – P. 2537-2574.
32. Kim J., Yoon D., Lee S.H., Ko S., Lee Y-S., Zong K. An efficient synthesis of thiophene/pyrrol-fused crown ethers using Mitsunobu reaction for potential application to sensory electroactive polymers // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2006. – Vol. 27. – № 11. – P. 1910-1912.
33. Rimmel G., Bäuerle P. Molecular recognition properties of crown ether-functionalized oligothiophenes // *Synthetic Metals*. – 1999. – Vol. 102. – № 1-3. – P. 1323-1324.
34. Berlin A., Zotti G., Zecchin S., Schiavon G. EQCM analysis of alkali metal ion coordination properties of novel poly(thiophene)s 3,4-functionalized with crown-ether moieties // *Synthetic Metals*. – 2002. – Vol. 131. – № 1-3. – P. 149-160.
35. Miyazaki Y., Kanbara T., Osakada K., Yamamoto T., Kubota K. A New type of poly(thiophene-2,5-diyl) having a crown etheral subunit. Strong interaction of the subunit with

- cationic dopants to exhibit unique doping-undoping behavior // *Polymer Journal*. – 1994. – Vol. 26. – № 4. – P. 509-512.
36. Miyazaki Y., Yamamoto T. Polythiophene derivatives having crown-etheral subunit prepared by dehalogenation polycondensation with Ni(0)-complex // *Synthetic Metals*. – 1995. – Vol. 69. – № 1-3. – P. 317-318.
37. Yamamoto T., Omote M., Miyazaki Y., Kashiwazaki A., Lee B., Kanbara T., Osakada K., Inoue T., Kubota K. Poly(thiophene-2,5-diyl)s with a crown etheral subunit. Preparation, optical properties, and n-doped state stabilized against air // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – № 23. – P. 7158-7165.
38. Casanovas J., Zanuy D., Alemán C. Structural and electronic properties of crown ether functionalized oligothiophenes // *Macromolecules*. – 2008. – Vol. 41. – № 11. – P. 3919-3924.
39. Casanovas J., Alemán C. Comparative theoretical study of heterocyclic conducting oligomers: neutral and oxidized forms // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – Vol. 111. – № 12. – P. 4823-4830.
40. Casanovas J., Preat J., Zanuy D., Alemán C. Sensing abilities of crown ether functionalized polythiophenes // *Chemistry – A European Journal*. – 2009. – Vol. 15. – № 18. – P. 4676-4684.
41. Scheib S., Bauerle P. Synthesis and characterization of oligo- and crown ether-substituted polythiophenes – a comparative study // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – № 9. – P. 2139-2150.
42. Мизерев А.А., Луковская Е.В., Бобылева А.А., Федорова О.А., Федоров Ю.В., Анисимов А.В. Синтез, комплексообразование, оптические и электрохимические свойства олиготиофенов. // *Успехи в химии и химической технологии. Сборник научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева*. – 2010. – Вып. 24. – № 5. – С. 89-92.
43. Halfpenny J., Rooney P.B., Sloman Z.S. A facile route to a novel aza-crown ether incorporating three thiophene moieties // *Tetrahedron Letters*. – 2000. – Vol. 41. – № 32. – P. 6223-6226.
44. Blanchard P., Jousseme B., Frère P., Roncali J. 3- and 3,4-Bis(2-cyanoethylsulfanyl)thiophenes as building blocks for functionalized thiophene-based π -conjugated systems // *Journal of Organic Chemistry*. – 2002. – Vol. 67. – № 11. – P. 3961-3964.
45. Bäuerle P., Scheib S. Molecular Recognition of alkali ions by crown ether functionalized Poly(alkylthiophenes). // *Advanced Materials*. – 1993. – Vol. 5. – № 11. – P. 848-853.
46. Bäuerle P., Götz G., Hiller, M., Scheib S., Fischer T., Segelbacher U., Bennati M., Grupp A., Mehring M., Stoldt M., Seidel C., Geiger F., Schweizer H., Umbach E., Schmelzer M., Roth

- S., Egelhaaf H.J., Oelkrug D., Emele P., Port H. Design, synthesis and assembly of new thiophene-based molecular functional units with controlled properties // *Synthetic Metals*. – 1993. – Vol. 61. – № 1-2. – P. 71-79.
47. Bradshaw J.S., Izatt R.M., Bordunov A.V., Zhu C.Y., Hathaway J.K. *Comprehensive supramolecular chemistry* / Oxford: Pergamon, 1996. Vol. 1, Chapter 2.
48. Boldea A., Lévesque I., Leclerc M. Controlled ionochromism with polythiophenes bearing crown ether side chains // *Journal of Materials Chemistry*. – 1999. – № 9. – P. 2133-2138.
49. Si P., Chi Q., Li Z., Ulstrup J., Moller P.J., Mortensen J. Functional polythiophene nanoparticles: size-controlled electropolymerization and ion selective response // *Journal of American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129. – № 13. – P. 3888-3896.
50. Simionescu C.I., Cianga I., Ivanoiu M., Duca Al., Cocarla I., Grigoras M. Synthesis and electrochemical polymerization of some monomers with Schiff base or vinylene structures and thiophene moieties // *European Polymer Journal*. – 1999. – Vol. 35. – № 4. – P. 587-599.
51. Bernier S., Garreau S., Béra-Abérem M., Gravel C., Leclerc M. A Versatile approach to affinitychromic polythiophenes // *Journal of American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 42. – P. 12463-12468.
52. Lukovskaya E., Bobyleva A., Fedorova O., Fedorov Yu., Anisimov A., Didane Y., Brisset H., Fages F. Novel crown-containing 3-styryl derivatives of oligothiophenes: synthesis, structure, and optical and electrochemical characteristics // *Russian Chemical Bulletin*. – 2009. – Vol. 58. – № 7. – P. 1509-1515.
53. Lukovskaya E., Bobylyova A., Fedorova O., Fedorov Y., Kardashev S., Maksimov A., Anisimov A., Maurel F., Marmois E., Jonusauskas G., Didane Y., Brisset H., Fages F. Investigation of crown-containing styrylthiophene derivatives which are optically and electrochemically sensitive to the presence of metal cations // *Synthetic Metals*. – 2007. – Vol. 157. – № 22-23. – P.885–893.
54. Fedorova O., Lukovskaya E., Mizerev A., Fedorov Y., Bobylyova A., Maksimov A., Moiseeva A., Anisimov A., Jonusauskas G. Synthesis and multiparameter sensor properties of the crown-containing thiophene derivatives // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2010. – Vol. 23. – № 3. – P. 246-254.
55. Lukovskaya E.V., Bobyleva A.A., Mizerev A.A., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Moiseeva A.A., Anisimov A.V. A multiparametric sensor for cationic analysis // *Russian Journal of Physical Chemistry*. – 2010. – Vol. 84. – № 12. – P. 2088-2091.

56. Lukovskaya E., Bobylyova A., Fedorov Y., Maksimov A., Anisimov A., Fedorova O., Jonusauskas G., Fages F. Metal ion modulated torsion angle in a ditopic oligothiophene ligand: Toward supramolecular control of π -conjugation // *ChemPhysChem*. – 2010. – Vol. 11. – № 14. – P.3152-3160.
57. Clarke T.M., Gordon K.C., Kwok W.M., Phillips D.L., Officer D.L. Tuning from π, π^* to charge-transfer excited states in styryl-substituted terthiophenes: An ultrafast and steady-state emission study // *Journal of Physical Chemistry*. – 2006. – Vol. 110. – № 24. – P. 7696-7702.
58. Batista R.M.F., Oliveira E., Costa S.P., Lodeiro C., Raposo M.M.M. Synthesis and evaluation of bipendant-armed (oligo)thiophene crown ether derivatives as new chemical sensors // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – № 46. – P. 6575-6578.
59. Almeida S., Rivera E., Reyna-González J.M., Huerta G., Tapia F., Aguilar-Martínez M. Synthesis and characterization of novel polythiophenes bearing oligo(ethylene glycol) spacers and crown ethers // *Synthetic Metals*. – 2009. – Vol. 159. – № 12. – P. 1215-1223.
60. Leclerc M. Optical and electrochemical transducers based on functionalized conjugated polymers // *Advanced Materials*. – 1999. – Vol. 11. – № 18. – P. 1491-1498.
61. Pedras B., Fernandez L., Oliveira E., Rodríguez L., Raposo M.M.M., Capelo J.L., Lodeiro C. Synthesis, characterization and spectroscopic studies of two new Schiff-base bithienyl pendant-armed 15-crown-5 molecular probes // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2009. – Vol. 12. – № 2. – P. 79-85.
62. Oliveira E., Batista R.M.F., Costa S.P.G., Raposo M.M.M., Lodeiro C. Exploring the emissive properties of new azacrown compounds bearing aryl, furyl, or thienyl moieties: A special case of chelation enhancement of fluorescence upon interaction with Ca^{2+} , Cu^{2+} , or Ni^{2+} // *Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 49. – № 23. – P. 10847-10857.
63. Qin W., Baruah M., Sitwa M., Van der Auweraer M., De Borggraeve W.M., Beljonne D., Averbeke B.V., Boens N.J. Ratiometric, fluorescent BODIPY dye with aza crown ether functionality: synthesis, solvatochromism, and metal ion complex formation // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – № 27. – P. 6104-6114.
64. Warmke H., Wiczek W., Ossowski T. Interactions of metal ions with monoaza crown ethers A15C5 and A18C6 carrying dansyl fluorophore as pendant in acetonitrile solution // *Talanta*. – 2000. – Vol. 52. – № 3. – P. 449-456.
65. Lever A.B.P. *Inorganic Electronic Spectroscopy* / Amsterdam: Elsevier, 1968.
66. Batista R.M.F., Oliveira E., Costa S.P.G., Lodeiro C., Raposo M.M.M. (Oligo)thienyl-imidazo-benzocrown ether derivatives: Synthesis, photophysical studies and evaluation of their chemosensory properties // *Talanta*. – 2011. – Vol. 85. – № 5. – P. 2470-2478.

67. Raposo M.M.M., Kirsch G. Formylation, dicyanovinylolation and tricyanovinylolation of 5-alkoxy- and 5-amino- substituted 2,2'-bithiophenes // *Tetrahedron*. – 2003. – Vol. 59. – № 26. – P. 4891-4899.
68. Batista R.M.F., Costa S.P.G., Belsley M., Lodeiro C., Raposo M.M.M. Synthesis and characterization of novel (oligo)thienyl-imidazo-phenanthrolines as versatile p-conjugated systems for several optical applications // *Tetrahedron*. – 2008. – Vol. 64. – № 39. – P. 9230-9238.
69. Batista R.M.F., Oliveira E., Costa S.P.G., Lodeiro C., Raposo M.M.M. Synthesis and Ion Sensing Properties of New Colorimetric and Fluorimetric Chemosensors Based on Bithienyl-Imidazo-Anthraquinone Chromophores // *Organic Letters*. – 2007. – Vol. 9. – № 17. – P. 3201-3204.
70. Batista R.M.F., Oliveira E., Costa S.P.G., Lodeiro C., Raposo M.M.M. Imidazo-benzo-15-crown-5 ethers bearing arylthienyl and bithienyl moieties as novel fluorescent chemosensors for Pd²⁺ and Cu²⁺ // *Tetrahedron*. – 2011. – Vol. 67. – № 37. – P. 7106-7113.
71. Wu Y.X., Cao J., Deng H.Y., Feng J.X. Synthesis, complexation, and fluorescence behavior of 3,4-dimethylthieno[2,3-b]thiophene carrying two monoaza-15-crown-5 ether groups // *Spectrochimica Acta Part A*. – 2011. – Vol. 82. – №1. – P. 340-344.
72. Sannicolò F., Brenna E., Benincori T., Zotti G., Zecchin S., Schiavon G., Pilati T. Highly Ordered poly(cyclopentabithiophenes) functionalized with crown-ether moieties for lithium and sodium-sensing electrodes // *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10. – №8. – P. 2167-2176.
73. Takeshita M., Irie M. Photoresponsive cesium ion tweezers with a photochromic dithienylethene // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 7. – P. 613-616.
74. Takeshita M., Irie M. Photoresponsive tweezers for alkali metal ions, photochromic diarylethenes having two crown ether moieties // *Journal of Organic Chemistry*. – 1998. – Vol. 63. – № 19. – P. 6643-6649.
75. Takeshita M., Soong C.F., Irie M. Alkali metal ion effect on the photochromism of 1,2-bis(2,3-dimethylthien-3-yl)-perfluorocyclopentene having benzo-15-crown-5 moieties // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 42. – P. 7717-7720.
76. Hyde E.M., Shaw B.L., Shepherd I. Complexes of platinum metals with crown ethers containing tertiary phosphine-substituted benzo groups // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transaction*. – 1978. – № 12. – P. 1696-1705.
77. Irie M., Sakemura K., Okinaka M., Uchida K. Photochromism of dithienylethenes with electron-donating substituents // *Journal of Organic Chemistry*. – 1995. – Vol. 60. – № 25. – P. 8305-8309.

78. Takeshita M., Tashiro M. Synthesis of hydrophenaleno[1,9-bc]thiophenes and [2]metacyclo[2](2,4)thiophenophane // *Journal of Organic Chemistry*. – 1992. – Vol. 57. – № 2. – P. 746-748.
79. Kawai S.H. Photochromic bis(monoaza-crown ether)s. Alkali-metal cation complexing properties of novel diarylethenes // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 25. – P. 4445-4448.
80. Malval J.-P., Gosse I., Morand J.-P., Lapouyade R. Photoswitching of cation complexation with a monoaza-crown dithienylethene photochrome // *Journal of American Chemical Society*. – 2002. – Vol. 124. – № 6. – P. 904-905.
81. Burrell A.K., Chen J., Collis G.E., Grant D.K., Officer D.L., Too C.O., Wallace G.G. Functionalised poly(terthiophenes) // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 135. – P. 97-98.
82. Grant D.K., Jolley K.W., Officer D.L., Gordon K.C., Clarke T.M. Towards functionalized poly(terthiophenes): regioselective synthesis of oligoether-substituted bis(styryl)sexithiophenes // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2005. – Vol. 3. – № 10. – P. 2008-2015.
83. Grant D.K., Officer D.L., Burrell A.K. Synthesis and polymerization of fully conjugated polyether-substituted terthiophenes. // *Synthetic Metals*. – 2003. – Vol. 135. – P.103-104.
84. Bazzicalupi C., Bencini A., Bianchi A., Fedi V., Giorgi C., Paoletti P., Tei L., Valtancoli B. Coordination properties of a new hexaazamacrocyclic containing thiophene units as pendant arms // *Inorganica Chimica Acta*. – 2000. – Vol. 300. – P. 653-660.
85. Fabre B., Marrec P., Simonet J. A new crown ether-functionalized conjugated polymer for an electrochemically switchable cation recognition // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2000. – Vol. 485. – № 1. – P. 94-99.
86. Tsukube H., Takagi K., Higashiyama T., Iwachido T., Hayama N. “Armed thia-crown ether”: A specific carrier for soft metal cation // *Tetrahedron Letters*. – 1985. – Vol. 26. – № 7. – P. 881-882.
87. Tsukube H., Yamashita K., Iwachido T., Zenki M. Pyridine-armed diaza-crown ethers: Molecular design of effective synthetic ionophores // *Journal of Organic Chemistry*. – 1991. – Vol. 56. – № 1. – P. 268-272.
88. Algi F., Cihaner A. An electroactive polymeric material and its voltammetric response toward alkali metal cations in neat water // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – № 21. – P. 3530-3533.

89. Schweiger L.F., Ryder K.S., Morris D.G., Glidle A., Cooper J.M. Strategies towards functionalised electronically conducting organic copolymers // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10. – № 1. – P. 107-114.
90. Roncali J., Garreau R., Lemaire M. Electrosynthesis of conducting poly-pseudo-crown ethers from substituted thiophenes // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1990. – Vol. 278. – № 1-2. – P. 373-378.
91. Marrec P., Fabre B., Simonet J. Electrochemical and spectroscopic properties of new functionalized polythiophenes electroformed from the oxidation of dithienyls linked by long polyether spacers // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1997. – Vol. 437. – № 1-2. – P. 245-253.
92. Blanchard P., Huchet L., Levillain E., Roncali J. Cation template assisted electrosynthesis of a highly-conjugated polythiophene containing oligooxyethylene segments // *Electrochemistry Communications*. – 2000. – Vol. 2. – № 1. – P. 1–5.
93. Moggia F., Brisset H., Fages F., Blanchard P., Roncali, J. Water-compatible electrogenerated poly(thiophenes) derived from linked EDOT-based bithiophenic precursors // *Electrochemistry Communications*. – 2006. – Vol. 8. – № 4. – P. 533–540.
94. Perepichka I.F., Besbes M., Levillain E., Salle M., Roncali J. Hydrophilic oligo(oxyethylene)-derivatized poly(3,4-ethylenedioxythiophenes): Cation-responsive optoelectrochemical properties and solid-state chromism // *Chemistry of Materials*. – 2002. – Vol. 14. – № 1. – P. 449–457.
95. Marsella M.J., Swager T.M. Designing conducting polymer-based sensors; selective ionochromic response in crown ether containing polythiophenes // *Journal of American Chemical Society*. – 1993. – Vol. 115. – № 25. – P. 12214-12215.
96. Swager T.M., Marsella M.J. Molecular recognition and chemoresistive materials // *Advanced Materials*. – 1994. – Vol. 6. – № 7-8. – P. 595-597.
97. Swager T.M., Marsella M.J., Bicknell L.K., Zhou Q. // *Polymer Preprints*. – 1994. – Vol. 35. – № 1. – P. 206-207.
98. Marsella M.J., Swager T.M. // *Polymer Preprints*. – 1994. – Vol. 35. – № 1. – P. 271-272.
99. Marsella M.J., Newland R.J., Swager T.M. // *Polymer Preprints*. – 1995. – Vol. 36. – № 1. – P. 594-595.
100. *Supramolecular Chemistry I-Directed Synthesis and Molecular Recognition* / ed. Weber E. New York: Springer-Verlag, 1993.
101. *Handbook of Conducting Polymers* / ed. Skotheim T.J. New York: Dekker, 1986.

102. Demeter D., Blanchard P., Grosu I., Roncali J. Electropolymerisation of crown-annelated bithiophenes // *Electrochemistry Communications*. – 2007. – Vol. 9. – № 7. – P. 1587-1591.
103. Demeter D., Lar C., Roncali J., Grosu I. Macrocycles with bithiophene units: synthesis, structure and electrochemical properties // *Tetrahedron Letters*. – 2013. – Vol. 54. – № 11. – P. 1460-1462.
104. Satonaka H. The substituent effects in thiophene compounds. ¹H NMR and IR studies in methyl (substituted 3-thiophenecarboxylate)s // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1983. – Vol. 56. – № 11. – P. 3337-3342.
105. Aitken R.A., Bibby M.C., Bielefeldt F., Double J.A., Laws A.L., Mathieu A.-L., Ritchie R.B., Wilson D.W. Synthesis and antitumour activity of new derivatives of flavone-8-acetic acid (FAA). Part 3: 2-heteroaryl derivatives // *Archiv der Pharmazie*. – 1998. – Vol. 331. – № 12. – P. 405-411.
106. Fanta P.E. The Ullmann Synthesis of Biaryls, 1945-1963 // *Chemical Reviews*. – 1964. – Vol. 64. – № 6. – P. 613-632.
107. Zimmer H., Amer A., Shabana R., Ho D., Mark H.B., Sudsuansri K., Striley C. Synthesis of novel crown ethers derived from 3,3'-dimethyl-2,2'-bithienylene and preparation of α,ω -bis-(3-methylenethienyl) ethers // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1993. – Vol. 47. – P. 184-190.
108. Tamao K., Sumitani K., Kumada M. Selective carbon-carbon bond formation by cross-coupling of Grignard reagents with organic halides. Catalysis by nickel-phosphine complexes // *Journal of American Chemical Society*. – 1972. – Vol. 94. – № 12. – P. 4374-4376.
109. Tran T.K., Smaali K., Hardouin M., Bricaud Q., Qçafraïn M., Blanchard P., Lenfant S., Godey S., Roncali J., Vuillaume D. A Crown-ether loop-derivatized oligothiophene doubly attached on gold surface as cation-binding switchable molecular junction // *Advanced Materials*. – 2013. – Vol. 25. – № 3. – P. 427-431.
110. Tran T.K., Bricaud Q., Oçafraïn M., Blanchard P., Roncali J., Lenfant S., Godey S., Vuillaume D., Rondeau D. Thiolate Chemistry: A powerful and versatile synthetic tool for immobilization/functionalization of oligothiophenes on a gold surface // *Chemistry – A European Journal*. – 2011. – Vol. 17. – № 21. – P. 5628-5640.
111. Fukuhara G., Inoue Y. Chilarity-sensing binaphthocrown ether-polythiophene conjugate // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – Vol. 16. – № 26. – P. 7859-7864.
112. Marsella M.J., Carroll P.J., Swager T.M. Conducting pseudopolyrotaxanes: A chemoresistive response via molecular recognition // *Journal of American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116. – № 20. – P. 9347-9348.

113. Marsella M., Carroll P., Swager T. Design of chemoresistive sensory materials: Polythiophene-based pseudopolyrotaxanes // *Journal of American Chemical Society*. – 1995. – Vol. 117. – № 39. – P. 9832-9841.
114. Jousseme B., Blanchard P., Levillain E., Delaunay J., Allain M., Richomme P., Rondeau D., Gallego-Planas N., Roncali J. Crown-annelated oligothiophenes as model compounds for molecular actuation // *Journal of American Chemical Society*. – 2003. – Vol. 125. – № 5. – P. 1363-1370.
115. Demeter D., Blanchard P., Allain M., Grosu I., Roncali J. Synthesis and metal cation complexing properties of crown-annelated terthiophenes containing 3,4-ethylenedioxythiophene // *Journal of Organic Chemistry*. – 2007. – Vol. 72. – № 14. – P. 5285-5290.
116. Roncali J., Blanchard P., Frère P. 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems // *Journal of Materials Chemistry*. – 2005. – Vol. 15. – № 16. – P. 1589-1610.
117. Meliani H., Viñas C., Teixidor F., Sillanpää R., Kivekäs R. A thiophenophane ligand with endodentate coordination // *Polyhedron*. – 2001. – Vol. 20. – № 19. – P. 2517-2522.
118. Schmittel M., Lin H.-W. Quadruple-channel sensing: A molecular sensor with a single type of receptor site for selective and quantitative multi-ion analysis // *Angewandte Chemie*. – 2007. – Vol. 119. – № 6. – P. 911-914.
119. Suzuki T., Ohta K., Nehira T., Higuchi H., Ohta E., Kawai H., Fujiwara K. Unprecedented four-way-output molecular response system based on biphenyl-2,2'-diyldiacridiniums: induction of axial chirality through intramolecular hydrogen bonds between chiral amide groups // *Tetrahedron Letters*. – 2008. – Vol. 49. – № 5. – P. 772-776.
120. Mohanakrishnan A., Lakshmikantham M., McDougal C. Studies in the dithienylbenzo[c]thiophene series // *Journal of Organic Chemistry*. – 1998. – Vol. 63. – № 9. – P. 3105 – 3112.
121. Мизерев А.А. Молекулярные мультипараметрические сенсоры на основе краунсодержащих олиготиофеновых производных: Дисс. канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 / Мизерев Артемий Александрович; Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова. – М., 2012. – 131 с.
122. Gromov S.P, Ushakov E.N, Fedorova O.A, Stanislavsky O.B, Lednev I.K, Alfimov M.V. Crown-ether styryl dyes. Synthesis, photoinduced and dark complexation of chromogenic 15-crown-5-ether betaine // *Doklady Akademii Nauk SSSR*. – 1991. – Vol. 317. – P. 1134-1139.

123. Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Soldatenkova V.A., Alfimov M.V. Crown ether styryl dyes. Synthesis and complexation of the cis-isomers of photochromic aza-15-crown-5 ethers // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Vol. 46. – № 6. – P. 1143-1148.
124. Ushakov E.N., Gromov S.P., Fedorova O.A., Alfimov M.V. Crown ether styryl dyes. Complexation and cation-induced aggregation of chromogenic aza-15-crown-5-ethers // Russian Chemical Bulletin. – 1997. – Vol. 46. – № 3. – P. 463-471.
125. Gromov S.P., Golosov A.A., Fedorova O.A., Levin D.E., Alfimov M.V. Crown-containing styryl dyes. The nature of the heterocyclic moiety, complexation, and electronic absorption and fluorescence spectra of trans- and cis-isomers of photochromic 15-crown-5-ethers // Russian Chemical Bulletin. – 1995. – Vol. 44. – № 1. – P. 124-130.
126. Baskin I.I., Bueshtein K.Y., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. Molecular simulation of the complexation effects on conformations and electronic absorption spectra of crown ether styryl dyes // Journal of Molecular Structure. – 1992. – Vol. 274. – P. 93-104.
127. Alfimov M.V., Churakov A.V., Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Hester R.E., Howard J.A.K., Kuz'mina L.G., Lednev I.K., Moore J.N. Structure and ion-complexing properties of an aza-15-crown-5 ether dye: synthesis, crystallography, NMR spectroscopy, spectrophotometry and potentiometry // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1997. – №11. – P. 2249-2256.
128. Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Gromov S.P., Bobrovskii M.B., Andryukhina E.N., Alfimov M.V. Simulation of optical response to complex formation of crown-containing 2styrylbenzothiazoles with alkaline earth metals // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2002. – Vol. 51. – № 5. – P. 789-795.
129. Lednev I.K., Fedorova O.A., Gromov S.P., Alfimov M.V., Moore J.N., Hester R.E. A Raman spectroscopic study of photochromic benzothiazolium dyes // Spectrochimica Acta. – 1993. – Vol. 49A. – № 8. – P. 1055-1063.
130. Braun S., Kalinowski H-O., Berger S. 150 and more basic NMR experiments. 2nd expanded ed. / Weinheim, New York: Wiley-VCH, 1998.
131. (a) Freidzon A.Y., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. Reoordination of a metal ion in the cavity of a crown compound: a theoretical study. Conformers of arylazacrown ethers and their complexes with Ca^{2+} cation // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2003. – Vol. 52. – № 12. – P. 2646-2655.
- (b) Freidzon A.Y., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. Reoordination of a metal ion in the cavity of an arylazacrown ether: Model study of the conformations and microsolvation

of calcium complexes of arylazacrown ethers // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2004. – Vol. 100. – № 4 – P. 617-625.

(c) Freidzon A.Y., Bagatur'yants A.A., Gromov S.P., Alfimov M.V. Reoordination of a metal ion in the cavity of a crown compound: A theoretical study. Absorption spectra and excited states of azacrown-containing styryl dyes and their complexes // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2008. – Vol. 57. – № 10. – P. 2045-2055.

132. Gajdek P., Becker R.S., Elisei F., Mazzucato U., Spalletti F. Excited state behaviour of some trans-stilbene analogues bearing thiophene rings // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1996. – Vol. 100. – № 1-3. – P. 57-64.

133. Rettig W., Kharlanov V., Effenberger F., Steybe F. Excited state relaxation properties of donor-acceptor-bithiophene and related compounds // *Chemical Physics Letters*. – 2005. – Vol. 404. – № 4-6. – P. 272-278.

134. Rettig W, Kharlanov V, Maus M. Excited-state relaxation properties of ionic and nonionic donor-acceptor biphenyl derivatives // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 318. – № 1-3. – P. 173-180.

135. Rettig W, Maus M, Lapouyade R. Conformational control of electron transfer states: induction of molecular photodiode behavior // *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. – 1996. – Vol. 100. – № 12. – 2091-2096.

136. Maus M, Rettig W, Bonafoux D, Lapouyade R. Photoinduced intramolecular charge transfer in a series of differently twisted donor-acceptor biphenyls as revealed by fluorescence // *Journal of Physical Chemistry A* – 1999. – Vol. 103. – № 18. – P. 3388-3401.

137. (a) Rurack K., Rettig W., Resch-Gerger U. Unusually high cation-induced fluorescence enhancement of a structurally simple intrinsic fluoroionophore with a donor-acceptor-donor constitution // *Chemical Communications*. – 2000. – № 5. – P. 407-408.

(b) Rurack K., Sczegan M., Spieles M., Resch-Gerger U., Rettig W. Correlations between complex stability and charge distribution in the ground state for Ca(II) and Na(I) complexes of charge transfer chromo- and fluoroionophores // *Chemical Physics Letters*. – 2000. – Vol. 320. – № 1-2. – P. 87-94.

(c) Bricks Y.L., Slominskii J.L., Kudinova M.F., Tolmachev A.I., Rurack K., Resch-Gerger U., Rettig W. Synthesis and photophysical properties of a series of cation-sensitive polymethine and styryl dyes // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2000. – Vol. 132. – № 3. – P. 193-208.

(d) Valeur B., Leray I. Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition // *Coordination Chemistry Reviews* – 2000. – Vol. 205. – № 1. – P. 3-40.

- (e) Bourson J., Valeur B. Ion-responsive fluorescent compounds. Cation-steered intramolecular charge transfer in a crowned merocyanine // *Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – Vol. 93. – № 9. – P. 3871-3876.
- (f) Martin M.M., Plaza P., Hung N.D., Meyer Y.H., Bourson J., Valeur B.J. Photoinjection of cations from complexes with crown-ether-linked merocyanine evidence by ultrafast spectroscopy // *Chemical Physics Letters*. – 1993. – Vol. 202. – № 5. – P. 425-430.
- (g) Fery-Forgues S., Bourson J., Dallery L., Valeur B. NMR and optical spectroscopy studies of cation binding on chromophores and fluorophores linked to monoaza-15-crown-5 // *New Journal of Chemistry*. – 1990. – Vol. 14. – P. 617-623.
- (h) Cazaux L., Faher M., Lopez A., Picard C., Tisnes P. Styrylbenzodiazinones. Chromo- and fluoroionophores derived from monoaza-15-crown-5. Photophysical and complexing properties // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 1994. – Vol. 77. – № 2-3. – P. 217-225.
- (i) Cazaux L., Lopez A., Picard C., Tisnes P. Styrylbenzodiazinones 1. Synthesis, structure and photophysical properties // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1993. – Vol. 71. – № 12. – P. 2007-2015.
- (k) Fedorova O.A., Ushakov E.N., Fedorov Y.V., Strokach Y.P., Gromov S.P. Macrocyclic systems with photoswitchable functions. In: *Macrocyclic Chemistry: Current Trends and Future Perspectives* / ed. Gloe K. Dordrecht, Berlin: Springer, 2005. P. 235-252.
- (l) Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Schepel N.E., Alfimov M.V., Turek M.A., Saltiel J. Synthesis and multitopic complex formation of a photochromic bis-crown ether based on benzobis(thiazole) // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2005. – Vol. 109. № 38. – P. 8653-8660.
- (m) Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Shepel N.E., Mashura M.M., Gromov S.P., Kuzmina L.G., Churakov A.V., Howard J.A.K., Marmois E., Oberlé J., Jonusauskas G., Alfimov M.V. Supramolecular assemblies of crown-containing 4-styrylpyridine in the presence of metal cations // *Journal of Physical Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 18. – № 10. – P. 1032-1041.
- (n) Fedorov Y.V., Fedorova O.A., Schepel N.E., Alfimov M.V., Turek A.M., Saltiel J. The photochemistry of a bis-crown ether based on benzobis(thiazole) and its alkaline earth metal cation complexes // *Photochemistry and Photobiology*. – 2006. – Vol. 82. – № 4. – P. 1108-1115.
- (o) Fedorova O.A., Andryukhina E.N., Fedorov Y.V., Panfilov M.A., Alfimov M.V., Jonusauskas G., Grelard A., Dufourc E. Supramolecular assemblies of the crown-containing 2-

styrylbenzothiazole with amino acids // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2006. – Vol. 4. – № 6. – P. 1007-1013.

(p) Fedorova O.A., Fedorov Y.V., Labazava I.E., Gulakova E.N. Complexes of amino acids with a crown-ether derivative of 4-styrylpyridine. Monotopic or ditopic? // *Photochemical & Photobiological Sciences*. – 2011. – Vol. 10. – № 12. – P. 1954-1962.

138. Cohen Y., Avram L., Frish L. Diffusion NMR Spectroscopy in supramolecular and combinatorial chemistry: An old parameter – new insights // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2005. – Vol. 44. – № 4. – P. 520-554.

139. Shepel N.E., Fedorova O.A., Gulakova E.N., Peregudov A.S., Novikov V.V., Fedorov Y.V. Photoresponsive dendron-like metallocomplexes of the crown-containing styryl derivatives of 2,2'-bipyridine. // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – № 2. – P. 769-778.

140. Tulyakova E.V., Fedorova O.A., Fedorov Yu.V., Jonusauskas G., Kuz'mina L.G., Howard J.A.K., Anisimov A.V. Synthesis, complexation, and E—Z photoisomerization of azadithiacrown-containing styryl dyes as new optical sensors for mercury cations // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2007. – Vol. 56. – № 3. – P. 513-526.

141. Chen Y., Fan B., Lu N., Li R. Aluminium metal-organic framework as a new host for preparation of encapsulated metal complex catalysts // *Catalysis Communications*. – 2015. – Vol. 64. – P. 91-95.

142. Molphy Z., Prisecaru A., Slator C., Barron N., McCann M., Colleran J., Chandran D., Gathergood N., Kellett A. Copper phenanthrene oxidative chemical nucleases // *Inorganic Chemistry*. – 2014. – Vol. 53. – № 10. – P. 5392-5404.

143. Schilstra M.J., Birker W.L., Verschoor G.C., Reedijk J. Copper(I) and copper(II) compounds of 1,7-bis(2-benzimidazolyl)-2,6-dithiaheptane (BBDHp). X-ray structure of linearly coordinated copper(I) in the cation $[\text{CuI}(\text{BBDHp})]^+$ // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – Vol. 21. – № 7. – P. 2637-2644.

144. Olmstead M.M., Musker W.K., Kessler R.M. Crystal structures and properties of bis(2,5-dithiahexane)copper(I) and copper(II) and mixed-valence complexes. Comparison of tetrahedral and distorted octahedral geometries of thioether-coordinated copper(II) // *Inorganic Chemistry*. – 1981. – Vol. 20. – № 1. – P. 151-157.

145. Birker W.L., Helder J., Henkel G., Krebs B., Reedijk J. Synthesis and spectroscopic characterization of copper(I) and copper(II) complexes with 1,6-bis(2-benzimidazolyl)-2,5-dithiahexane (BBDH). X-ray structure of trigonal-bipyramidal coordinated $[\text{Cu}(\text{BBDH})\text{Cl}]\text{Cl}_2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – Vol. 21. – № 1. – P. 357-363.

146. Nanda K.K., Addison A.W., Butcher R.J., McDevitt M.R., Rao T.N., Sinn E. Structural demonstration of the role of ligand framework conformability in copper(II)/copper(I) redox potentials // *Inorganic Chemistry*. – 1997. – Vol. 36. – № 2. – P. 134-135.
147. Malachowski M.M., Adams M., Elia N., Rheingold A.L., Kelly R.S. Enforcing geometrical constraints on metal complexes using biphenyl-based ligands: spontaneous reduction of copper(II) by sulfur-containing ligands// *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – № 13. – P. 2177-2182.
148. Benzekri A., Cartier C., Latour J.-M., Limosin D., Rey P., Verdagner M. Structural and electrochemical studies of dicopper complexes of a binucleating ligand involving sulfides and benzimidazoles // *Inorganica Chimica Acta*. – 1996. – Vol. 252. – № 1-2. – P. 413-420.
149. Nickless D.E., Powers M.J., Urbach F.L. Copper(II) complexes with tetradentate bis(pyridyl)-dithioether and bis(pyridyl)-diamine ligands. Effect of thio ether donors on the electronic absorption spectra, redox behavior, and EPR parameters of copper(II) complexes // *Inorganic Chemistry*. – 1983. – Vol. 22. – № 22. – P. 3210-3217.
150. Latour J.M., Limosin D., Rey P. Dicopper complexes of a new binucleating ligand involving sulphides and benzimidazoles // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1985. – № 8. – P. 464-466.
151. Verheijdt P.I., Hassnoot J.G., Reedijk J. Photo-induced reduction of Cu(II)-benzimidazolylthioether chelates. The formation of 1,6-bis(N-methylbenzimidazol-2-yl)-2,5-dithiahexane copper(I) perchlorate from the corresponding copper(II) compound by photo-induced reduction in dimethylformamide // *Inorganica Chimica Acta*. – 1983. – Vol. 76. – P. L43-L46.
152. Mandal S.K., Woon T.C., Tompson L.K., Newlands M.J., Gage E.J. Binuclear copper(II) complexes of some tetradentate pyridyl phthalazine ligands. Structure, electrochemistry and magnetism – Crystal-structure of aqua- μ -[1,4-di-(4',6'-dimethylpyridin-2'-ylamino)-phthalazine-N1', μ -N2, μ -N3,N1"]- μ -hydroxo-dinitratodicopper(II) nitrate // *Australian Journal of Chemistry*. – 1986. – Vol. 39. – № 7. – P. 1007-1021.
153. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. Autoreduction of copper(II) complexes of 6,6'-dialkyl-2,2'-bipyridine and characterization of their copper(I) complexes // *Inorganica Chimica Acta*. – 1984. – Vol. 84. – № 1. – P. 79-84.
154. Sakurai T., Kimura M., Nakahara A. A Facile reduction of copper(II) leading to formation of stable copper(I) complexes. Redox properties of four- and five-coordinate copper complexes // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1981. – Vol. 54. – № 10. – P. 2976-2978.

155. Kitagawa S., Munakata M. Binuclear copper(I) complexes which reversibly react with CO. 1. Di-p-halogeno-bis(2,2'-bipyridine)dicopper(I) and its derivatives // *Inorganic Chemistry*. – 1981. – Vol. 20. – № 7. – P. 2261-2267.
156. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. Effect of substituents on the charge transfer band of copper(I) complexes with 4-monosubstituted pyridines // *Inorganica Chimica Acta*. – 1982. – Vol. 52. – P. 219-223.
157. Turnbull M., Pon G., Willett R. Autoreduction of copper (II) by a non-chelating amine ligand: Synthesis and X-Ray structure of tris(2,3-dimethylpyrazine)dicopper(I) perchlorate // *Polyhedron*. – 1991. – Vol. 10. – № 35. – P. 1835-1838.
158. Musker W.K. Chemistry of aliphatic thioether cation radicals and dications // *Accounts of Chemical Research*. – 1980. – Vol. 13. – № 3. – P. 200-206.
159. Colman P.M., Freeman H.C., Guss J.M., Murata M., Norris V.A., Ramshaw J.A.M., Venkatappa M.P. X-ray crystal structure analysis of plastocyanin at 2.7 Å resolution // *Nature*. – 1978. – Vol. 272. – № 5651. – P. 319-324.
160. Adman E.T., Stenkamp R.E., Sieker L.C., Jensen L.H. A crystallographic model for azurin at 3 Å resolution // *Journal of Molecular Biology*. – 1978. – Vol. 123. – № 1. – P. 35-47.
161. Latour J.M. Binuclear active sites of copper proteins, Stimulants for a new copper coordination chemistry // *Bulletin de la Société Chimique de France*. – 1988. – № 3. – P. 508-523.
162. Sorrell T.N., Cheesman E.H. An improved synthesis of 2,2'-dimercaptobiphenyl // *Synthetic Communications*. – 1981. – Vol. 11. – № 11. – P. 909-912.
163. Beloglazkina E.K., Shimorsky A.V., Mazhuga A.G., Shilova O.V., Tafeenko V.A., Zyk N.V. Formation of $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ in the reactions of copper(II) perchlorate with acetonitrile in the presence of sulfur-containing organic compounds // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2009. – Vol. 79. – № 7. – P. 1504–1508.
164. Beloglazkina E.K., Shimorsky A.V., Majouga A.G., Moiseeva A.A., Zyk N.V. Synthesis and electrochemical characterization of Co^{II} , Ni^{II} , and Cu^{II} complexes with organic N_2S_2 -type ligands derived from 2-thio-substituted benzaldehydes and aromatic amines // *Russian Chemical Bulletin*. – 2007. – Vol. 56. – № 11. – P. 2189-2199.
165. Saura J. Gas-sensing properties of SnO_2 pyrolytic films subjected to ultraviolet radiation // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1994. – Vol. 17. – № 3. – P. 211-214.
166. Law M., Kind H., Messer B., Kim F., Yang P. Photochemical sensing of NO_2 with SnO_2 nanoribbon nanosensors at room temperature // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2002. – Vol. 41. – № 13. – P. 2405-2408.

167. Anothainart K., Burgmair M., Karthigeyan A., Zimmer M., Eisele I. Light enhanced NO₂ gas sensing with tin oxide at room temperature: conductance and work function measurements // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – Vol. 93. – № 1-3. – P. 580-584.
168. Ge C., Xie C., Hu M., Gui Y., Bai Z., Zeng D. Structural characteristics and UV-light enhanced gas sensitivity of La-doped ZnO nanoparticles // *Materials Science and Engineering: B*. – 2007. – Vol. 141. – № 1-2. – P. 43-48.
169. de Lacy Costello B.P.J., Ewen R.J., Ratcliffe N.M., Richards M. Highly sensitive room temperature sensors based on the UV-LED activation of zinc oxide nanoparticles // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2008. – Vol. 134. – № 2. – P. 945-952.
170. Prades J.D., Diaz R.J., Hernandez-Ramirez F., Barth S., Cirera A., Romano-Rodriguez A., Mathur S., Morante J.R. Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – Vol. 140. – № 2. – P. 337-341.
171. Prades J.D., Jimenez-Diaz P., Manzanares M., Hernandez-Ramirez F., Cirera A., Romano-Rodriguez A., Mathur S., Morante J.R. A model for the response towards oxidizing gases of photoactivated sensors based on individual SnO₂ nanowires // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11. – № 46. – P. 10881-10889.
172. Bouguessa S., Gouasmia A. K., Golhen S., Ouahab L., Fabre J. M. Synthesis and characterization of TTF-type precursors for the construction of conducting and magnetic molecular materials // *Tetrahedron Letters*. – 2003. – Vol. 44. – № 52. – P. 9275-9278.
173. Andreu R., Malfant I., Lacroix P.G., Cassoux P. New tetrathiafulvalene- π -spacer-acceptor derivatives: Synthesis, crystal structure, optical and electrochemical properties // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2000. – Vol. 2000. – № 5. – P. 737-741.
174. Gonzalez S., Martin N., Segura J.L., Seoane C. Convenient regioselective syntheses of isomeric bis(tetrathiafulvalenylethenyl)naphthalene π -donors // *Tetrahedron Letters*. – 1998. – Vol. 39. – № 19. – P. 3051-3054.
175. (a) Iyoda M., Hasagawa M., Kuwatani Y., Nishikawa H., Fukami K., Nagase S., Yamamoto G. Effects of molecular association in the radical-cations of 1,8-bis(ethylenedithiotetrathiafulvalenyl)naphthalene // *Chemistry Letters*. – 2001. – Vol. 30. – № 11. – P. 1146-1147.
- (b) Iyoda M., Hasegawa M., Takano J., Hara K., Kuwatani Y. Intramolecular charge interaction in the radical cations and dications of conjugated tetrathiafulvalene dimers // *Chemistry Letters*. – 2002. – Vol. 31. – № 6. – P. 590-591.

176. (a) Mizutani M., Tanaka K., Ikeda K., Kawabata K. Synthesis of a novel donor, BTFE-DMB, and the electrical properties of its iodine salts // *Synthetic Metals*. – 1992. – Vol. 46. – № 2. – P. 201-205.
- (b) Ikeda K., Kawabata K., Tanaka K., Mizutani M. Synthesis of a novel donor, BETE-DMB, and its properties // *Synthetic Metals*. – 1993. – Vol. 56. – № 1. – P. 2007-2012.
177. Kawabata K., Tanaka K., Mizutani M., Mori N. Conducting organic complexes using dumbbell-shaped donors (BTFE-X); X=B, DMB, DMtB, DCB // *Synthetic Metals*. – 1995. – Vol. 70. – № 1-2. – P. 1141-1142.
178. Diaz A.F., Castillo J.I., Logan J.A. Electrochemistry of conducting polypyrrole films // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1981. – Vol. 129. – № 1-2. – P.115-132.
179. Genies. E. M.; Bidan G.; Diaz. A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films // *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. – 1983. – Vol. 149. – № 1-2. – P. 101-112.
180. Kawada A., McGhie A.R., Labes M. M. Protonic conductivity in imidazole single crystal // *The Journal of Chemical Physics*. – 1970. – Vol. 52. – № 6. – P. 3121-3125.
181. Hsing-Lin W., O'Malley R.M., Fernanded J.E. Electrochemical and chemical polymerization of imidazole and some of its derivatives // *Macromolecules*. – 1994. – Vol. 27. № 4. – P.893-901.
182. Драчёв А.И., Гильман А.Б., Belobrzeckaja-Costa L. Полимеризация 3-метокситиофена в разряде постоянного тока // *Химия высоких энергий*. – 2005. – Т.39. – №5. – С. 333-336.
183. Zhou Z., Gao H., Liu R., Du B. Study on the structure and property for the $\text{NO}_2^+\text{NO}_2^-$ electron transfer system // *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. – 2001. – Vol. 545. – № 1-3. – P. 179-186.
184. Sulka M., Pitonak M., Neogrady P., Urban M. Electron affinity of the O_2 molecule: CCSD(T) calculations using the optimized virtual orbitals space approach // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2008. – Vol. 108. – № 12. – P. 2159-2171.
185. Varechkina E. N., Rumyantseva M. N., Vasiliev R. B., Konstantinova E. A., Gaskov A M. UV-VIS photoconductivity of nanocrystalline tin oxide // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics*. – 2012. – Vol. 7. – № 6. – P. 623-628.
186. Messias F., Vega B., Scalvi L., Li M., Santilli C., Pulcinelli S. Electron scattering and effects of sources of light on photoconductivity of SnO_2 coatings prepared by sol-gel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – 247. – № 1-3. – P. 171-175.

187. Kornblit L., Ignatiev A. Photodesorption threshold energies in semiconductors // *Surface Science Letters*. – 1984. – Vol. 136. – № 2-3. – P. L57-L66.
188. Barsan N., Weimar U. Conduction model of metal oxide gas sensors // *Journal of Electroceramics*. – 2001. – Vol. 7. – № 3. – P. 143-167.
189. Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Rumyantseva M.N., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Impedance spectroscopy of ultrafine-grain SnO₂ ceramics with a variable grain size // *Semiconductors*. – 2006. – Vol. 40. – № 1. – P. 104-107.
190. Rumyantseva M.N., Safonova O.V., Boulova M.N., Ryabova L.I., Gaskov A.M. Dopants in nanocrystalline tin dioxide // *Russian Chemical Bulletin*. – 2003. – Vol. 52. – № 6. – P. 1217-1238.
191. Rumyantseva M.N., Gaskov A.M., Rosman N., Pagnier T., Morante J.R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂: Correlation with gas sensor performances // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 4. – P. 893-901.
192. Raimundo J-M., Blanchard P., Frère P., Mercier N., Ledoux-Rak I., Hierle R., Roncali J. Push-pull chromophores based on 2,2'-bi(3,4-ethylenedioxythiophene (BEDOT) π -conjugating spacer // *Tetrahedron Letters*. – 2001. – Vol. 42. – № 8. – P. 1507-1510.
193. Batista R.M.F., Costa S.P.G., Raposo M., Manuela M. Synthesis of new fluorescent 2-(2',2''-bithienyl)-1,3-benzothiazoles // *Tetrahedron Letters*. – 2004. – Vol. 45. – № 13. – P. 2825-2828.
194. Mosher H., Tessieri J. Heterocyclic basic compounds. XIV. 4-Phenyl-4-(3-pyridyl)-6-dimethylamino-3-hexanone // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Vol. 73. – № 10. – P. 4925-4927.
195. Hutchison A., Williams M., Angst C., Jesus R., Blanchard L., Jackson R., Wilusz E., Murphy D., Bernard P., Schneider J., Campbell T., Guida W., Sills M. 4-(Phosphonoalkyl)- and 4-(phosphonoalkenyl)-2-piperidinecarboxylic acids: synthesis, activity at N-methyl-D-aspartic acid receptors and anticonvulsant activity // *Journal of Medicinal Chemistry*. – 1989. – Vol. 32. – № 9. – P. 2171-2178.
196. Li Y., Zhang X., Ren T., Zhou J. New catalytic methods for the preparation of acetals from alcohols and aldehydes // *Synthetic Communications*. – 2006. – Vol. 36. – № 12. – P. 1679-1685.
197. Prim D., Auffrant A., Plyta Z., Tranchier J., Rose-Munch F., Rose E. Bimetallic π -conjugated complexes modulated by a carbonyl spacer: synthesis of arenetricarbonylchromium-ferrocene derivatives // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – Vol. 624. – № 1-2. – P. 124-130.

198. Garin J., Orduna J., Uriel S., Moore A.J., Bryce M.R., Wegener S., Yufit D.S., Howard J.A.K. Improved syntheses of carboxytetrathiafulvalene, Formyltetrathiafulvalene and (hydroxymethyl)tetrathiafulvalene: Versatile building blocks for new functionalised tetrathiafulvalene derivatives // *Synthesis*. – 1994. – Vol. 1994. – № 5. – P. 489-493.
199. Valeur B. *Molecular fluorescence: principles and applications* / Weinheim: Wiley-VCH, 2002. P. 226-246.
200. Shuzhang X., Tao Y., Yifeng Z., Zhao Q., Fuyou L., Chunhui H. Multi-state molecular switches based on dithienylperfluorocyclopentene and imidazo [4,5-f] [1,10] phenanthroline // *Tetrahedron*. – 2006. – Vol. 62. – № 43. – P.10072-10078.
201. Cai Z., Zhou M., Xu J. Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinear of three mixed ligand nickel (II) complexes // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – Vol. 1006. – № 1-3. – P. 282-287.
202. Peihua X., Fan Y., Song Q., Dongbing Z., Jingbo L., Ge G., Changwei H., Jingsong Y. Palladium(II)-catalyzed oxidative C–H/C–H cross-coupling of heteroarenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 6. – P.1822-1824.
203. van Zon A., de Jong F., Onwezen Y. Triphase catalysis by immobilized benzo-18-crown-6 // *Journal of the Royal Netherlands Chemical Society*. – 1981. – Vol. 100. – № 11. – P. 429-432.
204. Vorobyeva N., Rumyantseva M., Filatova D., Konstantinova E., Grishina D., Abakumov A., Turner S, Gaskov A. Nanocrystalline ZnO(Ga): Paramagnetic centers, surface acidity and gas sensor properties // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – Vol. 182. – P. 555-564.
205. Rumyantseva M. N., Gaskov A. M., Rosman N., Pagnier T., Morante J. R. Raman surface vibration modes in nanocrystalline SnO₂: Correlation with gas sensor performances // *Chemistry of Materials*. – 2005. – Vol. 17. – № 4. – P. 893-901.

ПРИЛОЖЕНИЕ

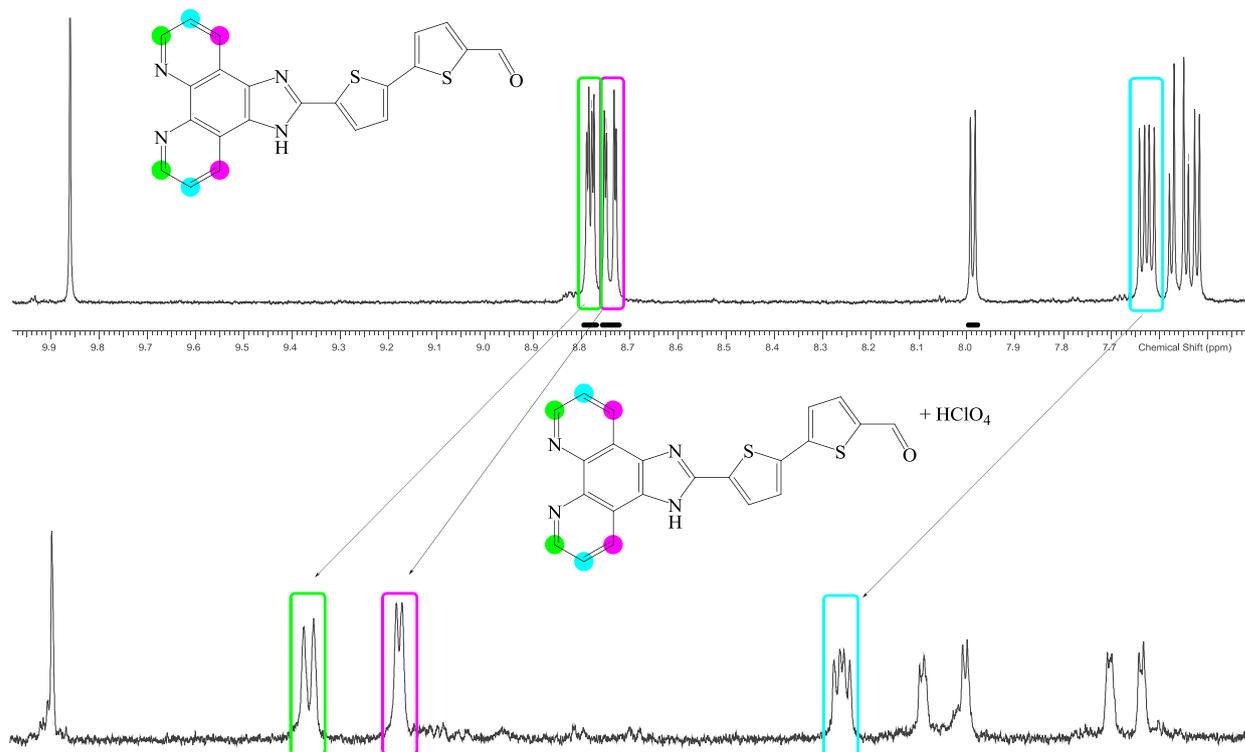


Рисунок П1. Сравнение спектров ЯМР ^1H соединения **23** в чистом виде и при добавлении хлорной кислоты.

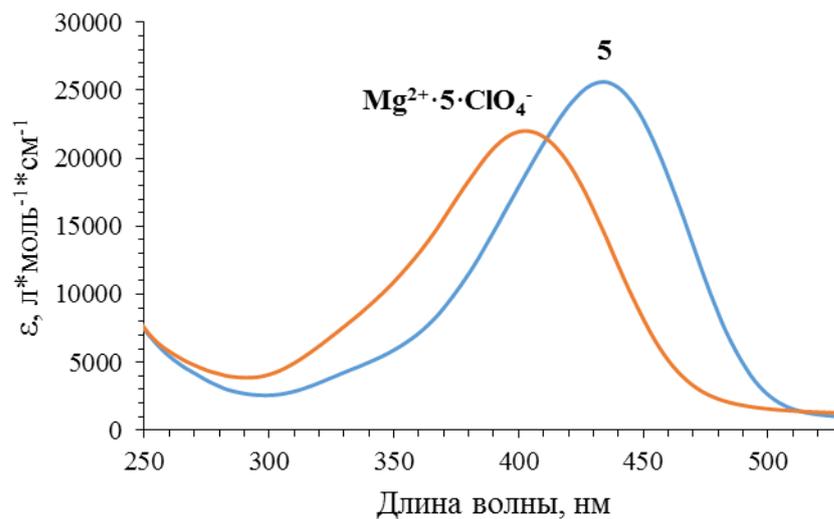


Рисунок П2. Расчётные спектры поглощения соединения **5** и его комплекса состава $\text{Mg}^{2+} \cdot 5 \cdot \text{ClO}_4^-$.

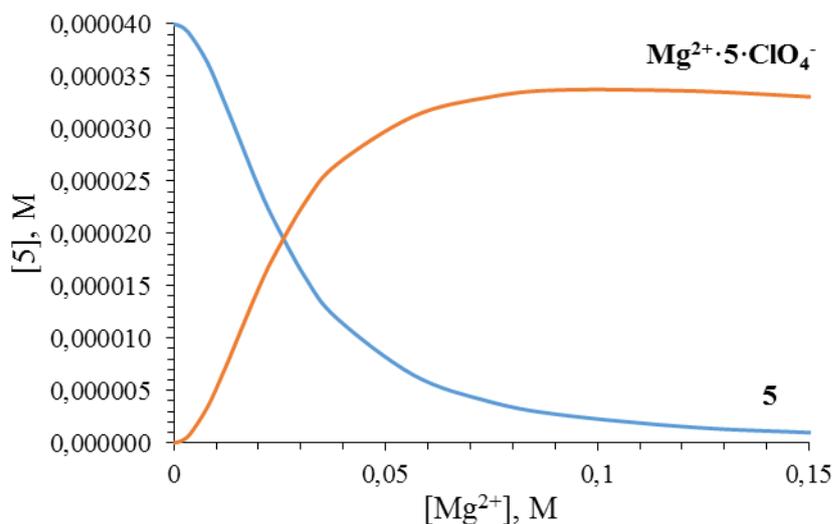


Рисунок П3. Расчётный состав раствора в процессе титрования красителя **5** перхлоратом магния. Концентрация красителя $C_5=4 \cdot 10^{-5}$ М.

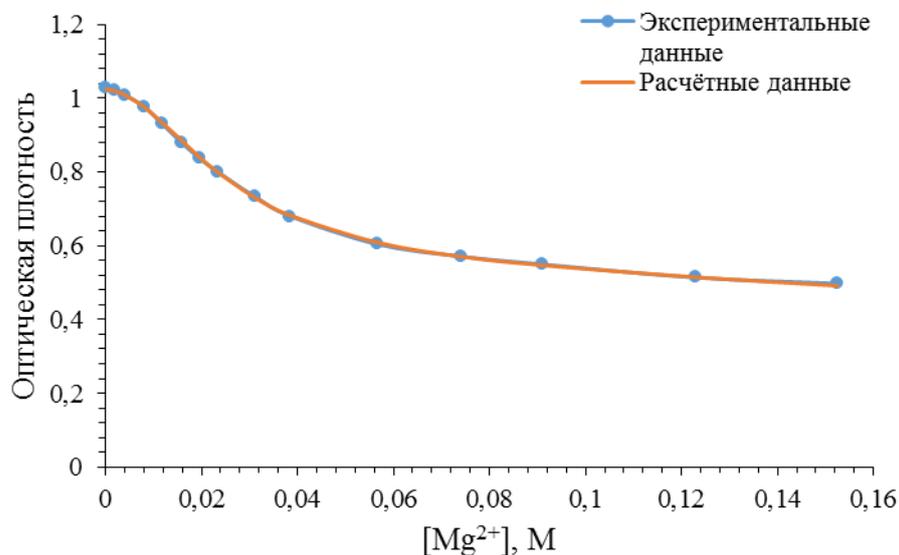


Рисунок П4. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **5** раствором перхлората магния на длине волны максимума поглощения лиганда **5**. Учтено образование комплекса состава $Mg^{2+} \cdot 5 \cdot ClO_4^-$.

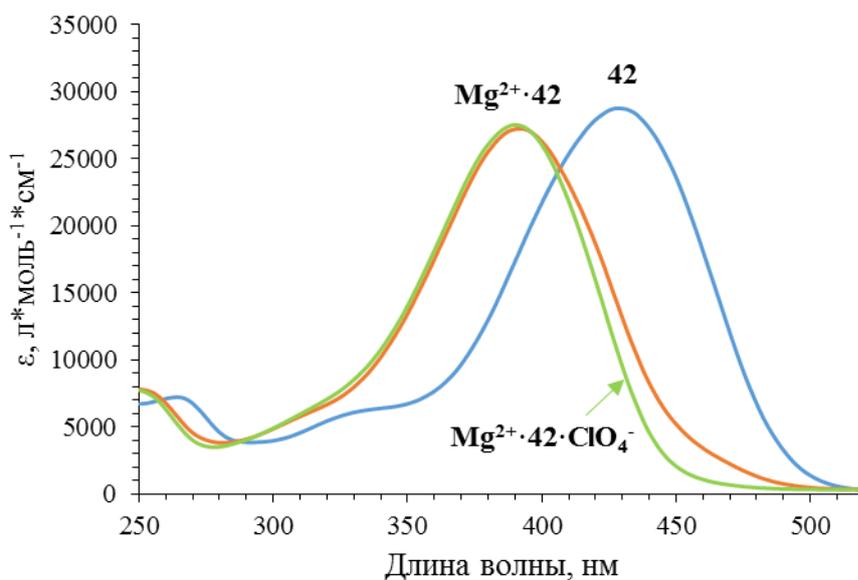


Рисунок П5. Расчётные спектры поглощения соединения **42** и его комплексов состава $\text{Mg}^{2+}\cdot\mathbf{42}$ и $\text{Mg}^{2+}\cdot\mathbf{42}\cdot\text{ClO}_4^-$.

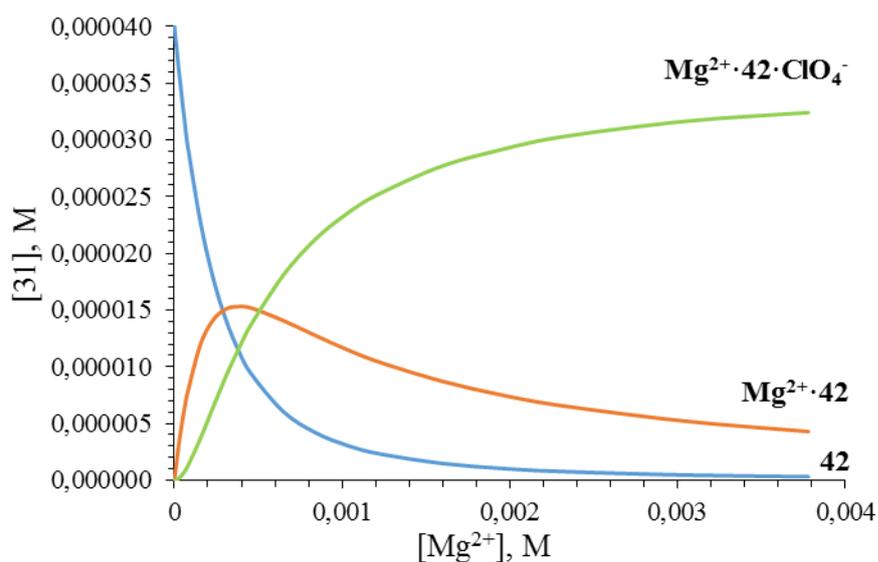


Рисунок П6. Расчётный состав раствора в процессе титрования красителя **42** перхлоратом магния. Исходная концентрация красителя $C_{42}=4\cdot 10^{-5}\text{M}$.

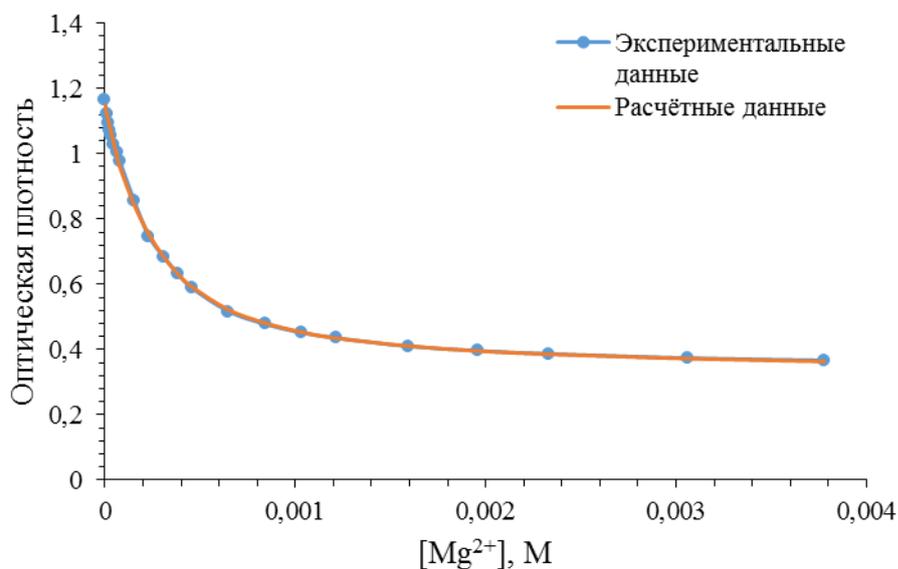


Рисунок П7. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **42** раствором перхлората магния на длине волны максимума поглощения лиганда **42**. Учтено образование комплексов состава $\text{Mg}^{2+} \cdot \mathbf{42}$ и $\text{Mg}^{2+} \cdot \mathbf{42} \cdot \text{ClO}_4^-$.

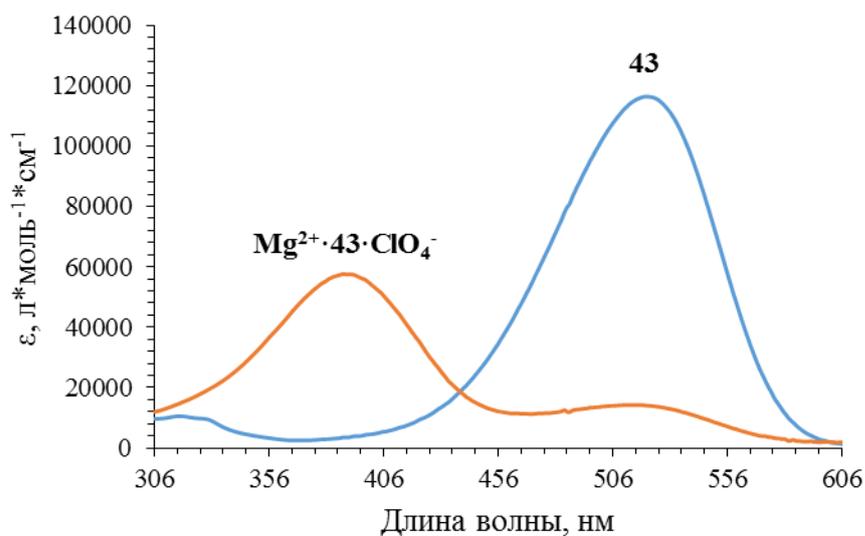


Рисунок П8. Расчётные спектры поглощения соединения **43** и его комплекса состава $\text{Mg}^{2+} \cdot \mathbf{43} \cdot \text{ClO}_4^-$.

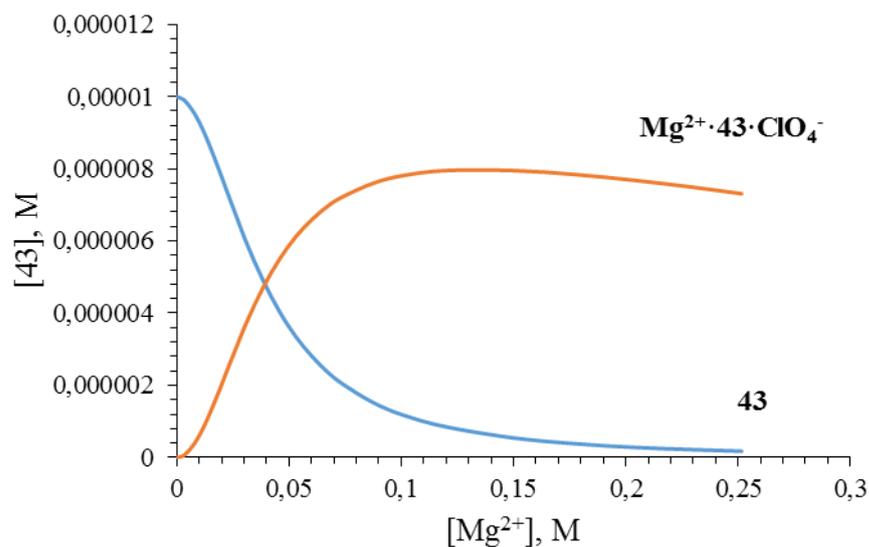


Рисунок П9. Расчётный состав раствора в процессе титрования красителя **43** перхлоратом магния. Концентрация красителя $C_{43}=10^{-5}$ М.

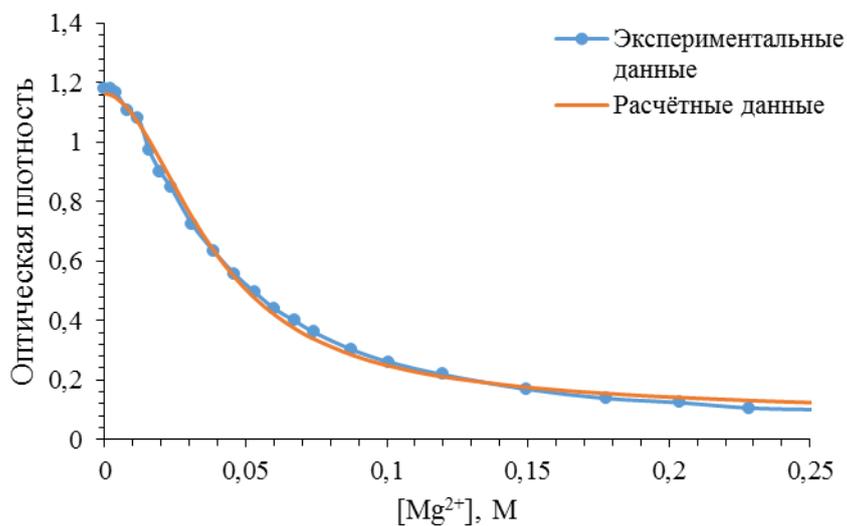


Рисунок П10. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **43** раствором перхлората магния на длине волны максимума поглощения лиганда **43**. Учтено образование комплекса состава $Mg^{2+} \cdot 43 \cdot ClO_4^-$.

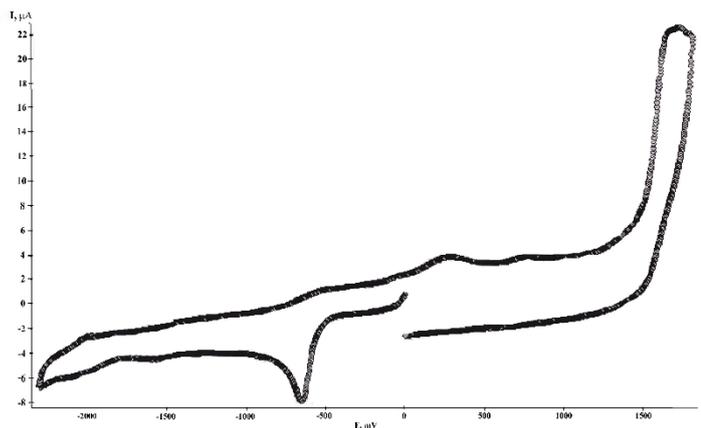


Рисунок П11. ЦВА лиганда **5** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

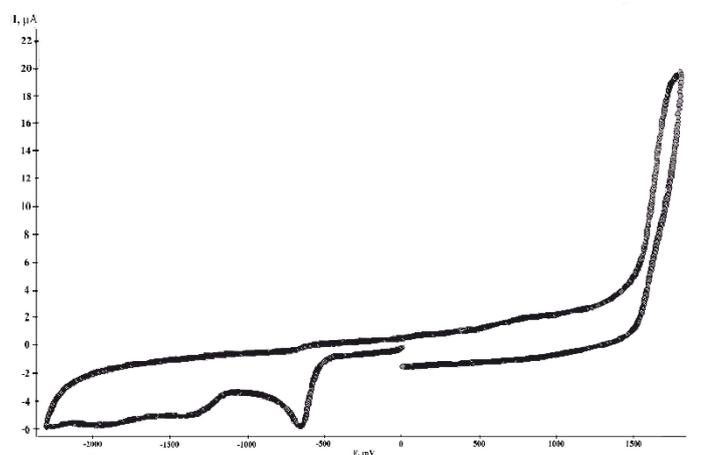


Рисунок П12. ЦВА комплекса $5 \cdot \text{Mg}^{2+}$ (соотношение $5:\text{Mg}^{2+} = 1:1$) в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

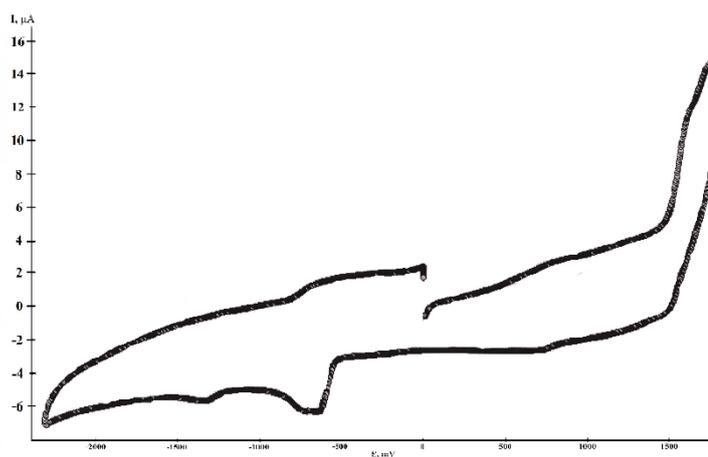


Рисунок П13. ЦВА комплекса $5 \cdot \text{Mg}^{2+}$ (соотношение $5:\text{Mg}^{2+} = 1:5$) в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

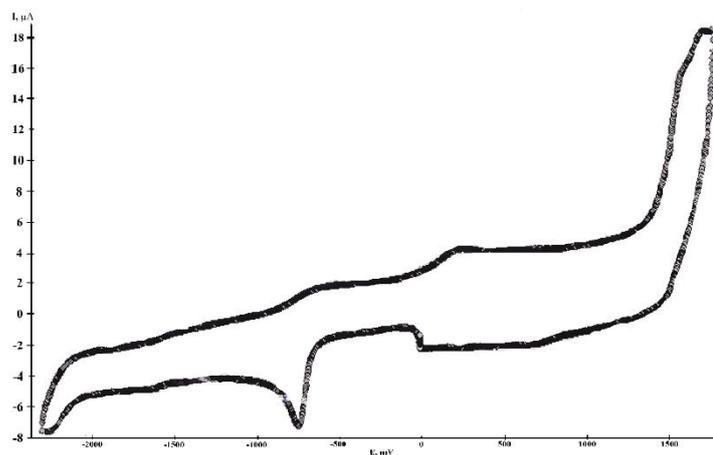


Рисунок П14. ЦВА лиганда **42** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

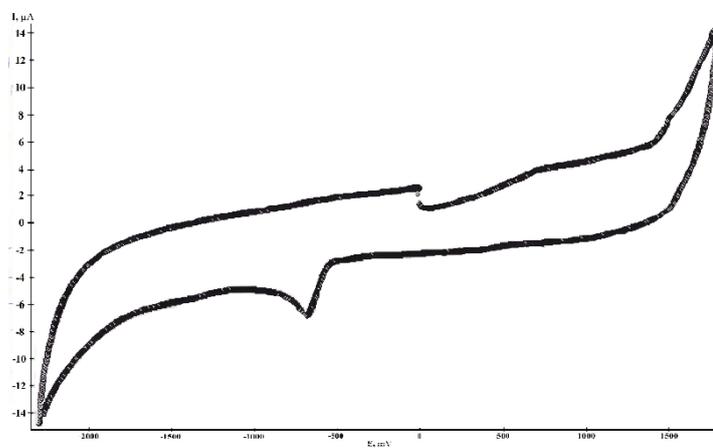


Рисунок П15. ЦВА комплекса **42**· Mg^{2+} в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

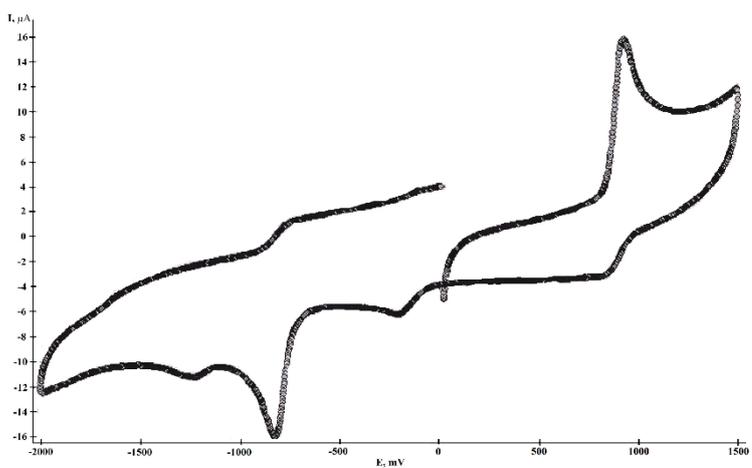


Рисунок П16. ЦВА лиганда **9** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

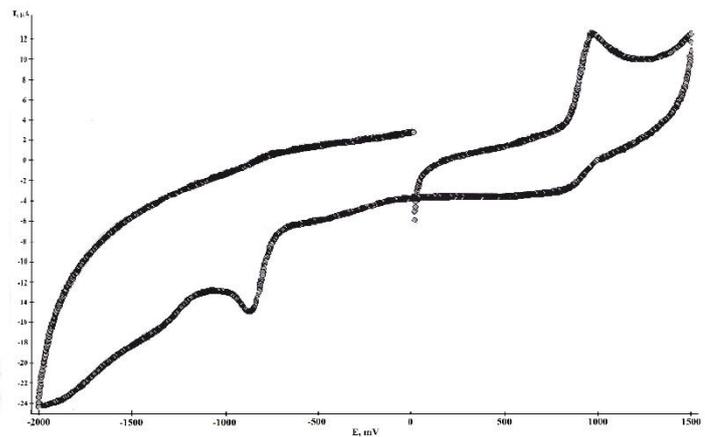


Рисунок П17. ЦВА комплекса $9 \cdot \text{Mg}^{2+}$ в растворе ацетонитрила (СУ электрод, $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

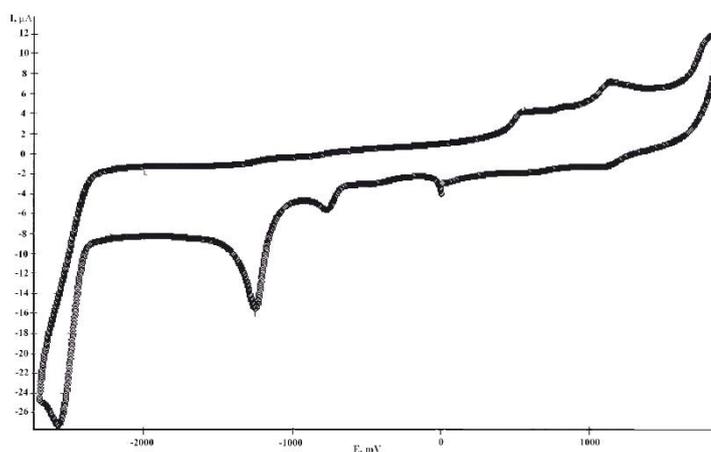


Рисунок П18. ЦВА лиганда **43** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

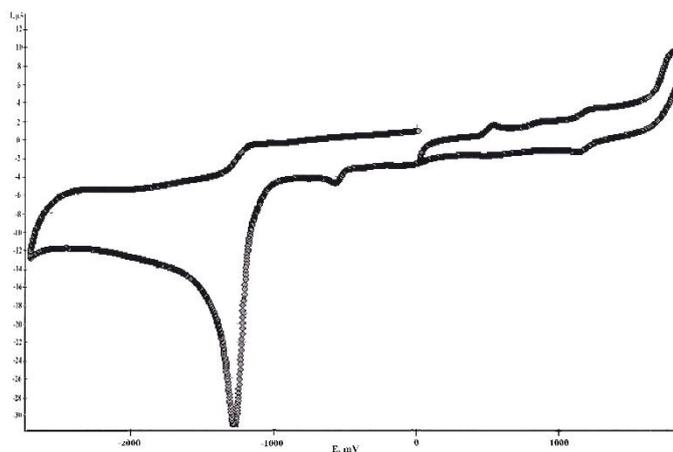


Рисунок П19. ЦВА комплекса $43 \cdot \text{Mg}^{2+}$ в растворе ацетонитрила (СУ электрод, $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

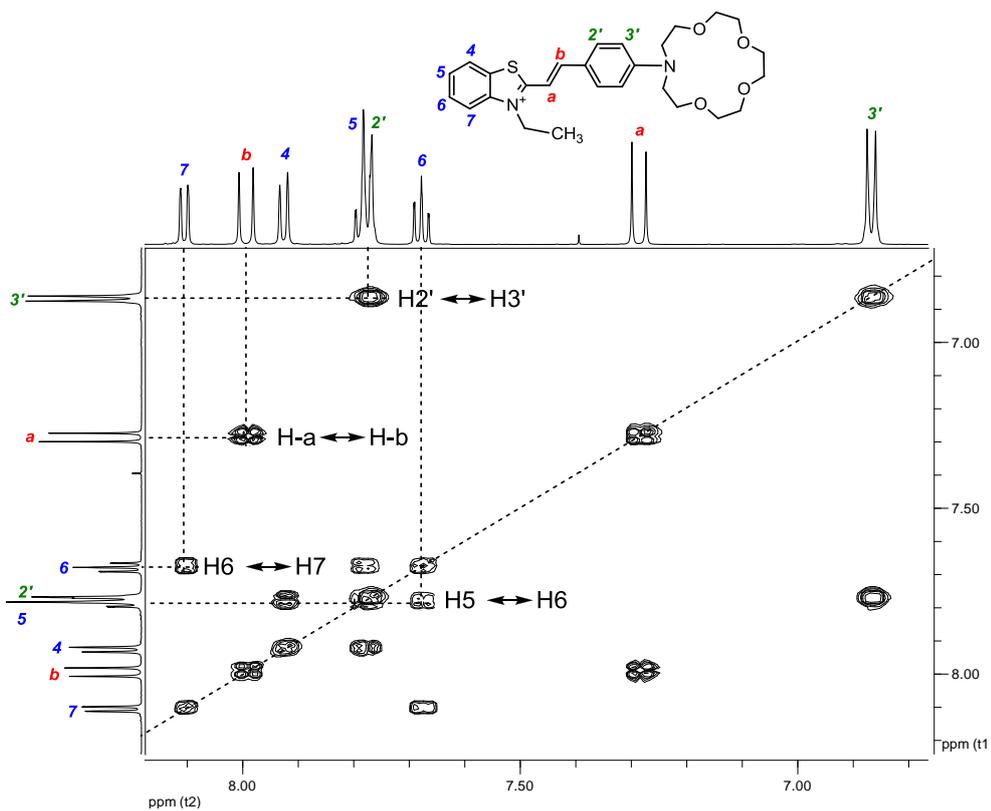


Рисунок П20. Фрагмент COSY спектра лиганда **43**, CD_3CN , Bucker, 400MHz.

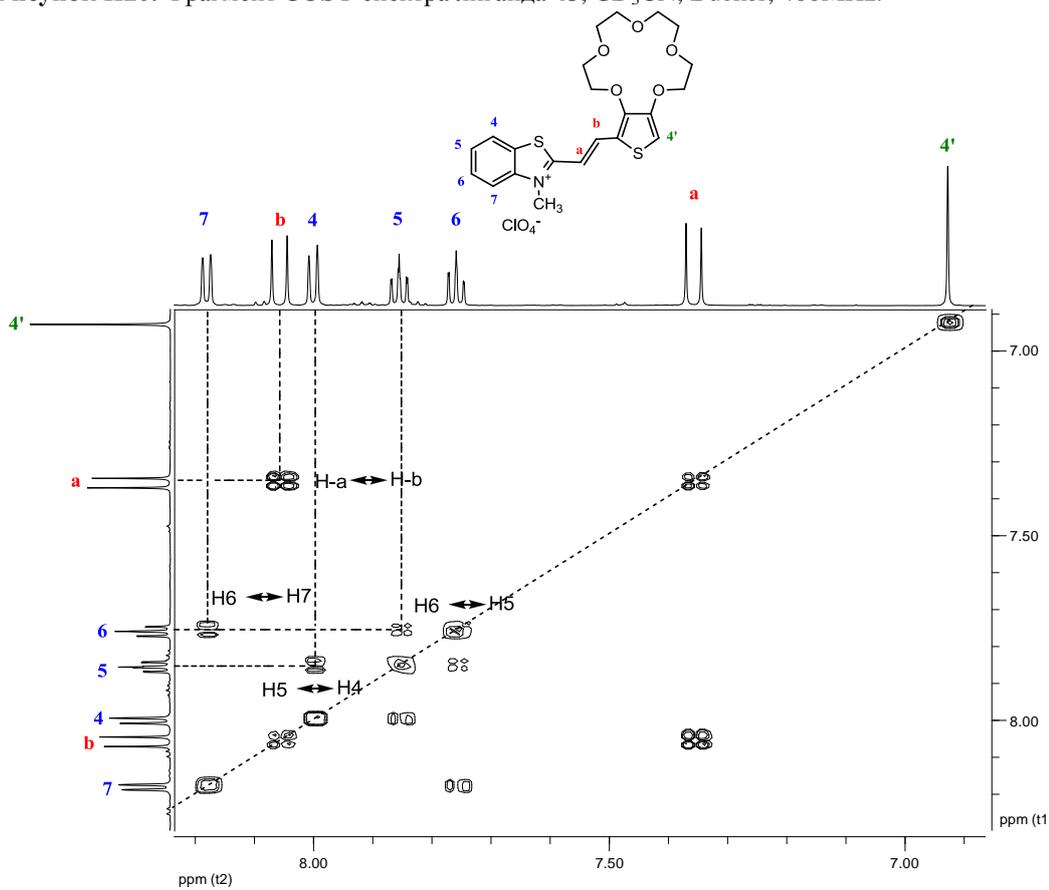


Рисунок П21. Фрагмент COSY спектра лиганда **5**, CD_3CN , Bucker, 400MHz.

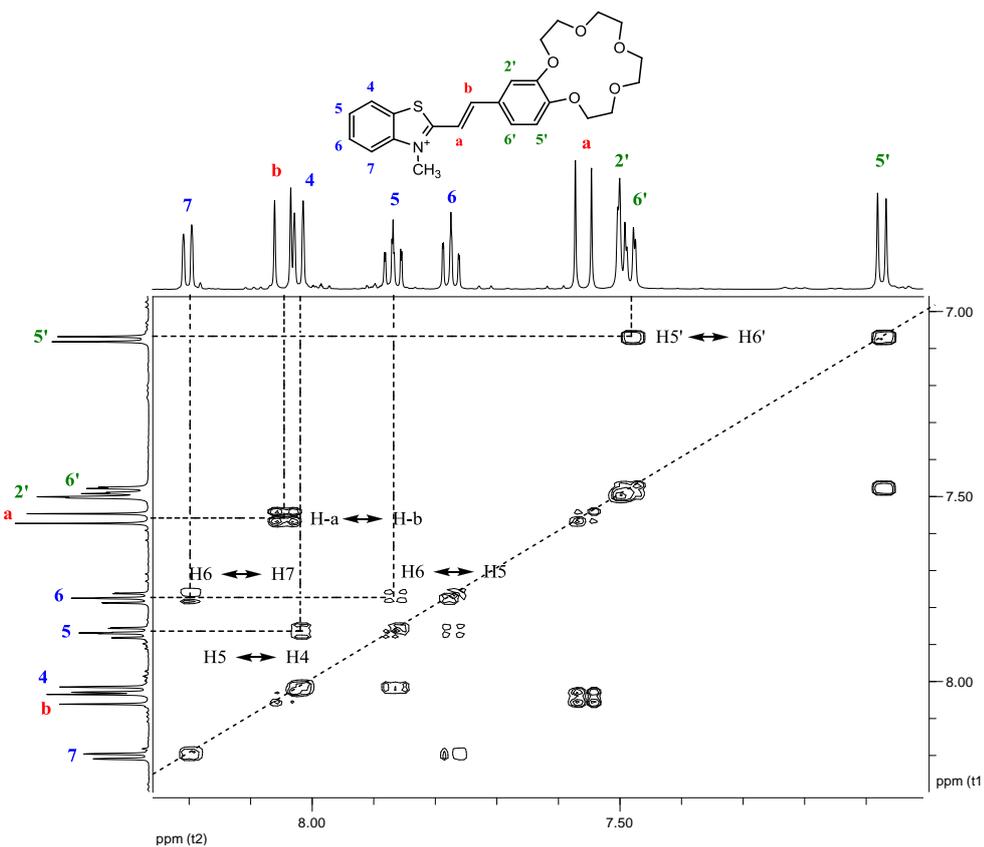


Рисунок П22. Фрагмент COSY спектра лиганда **42**, CD₃CN, Bucker, 400MHz.

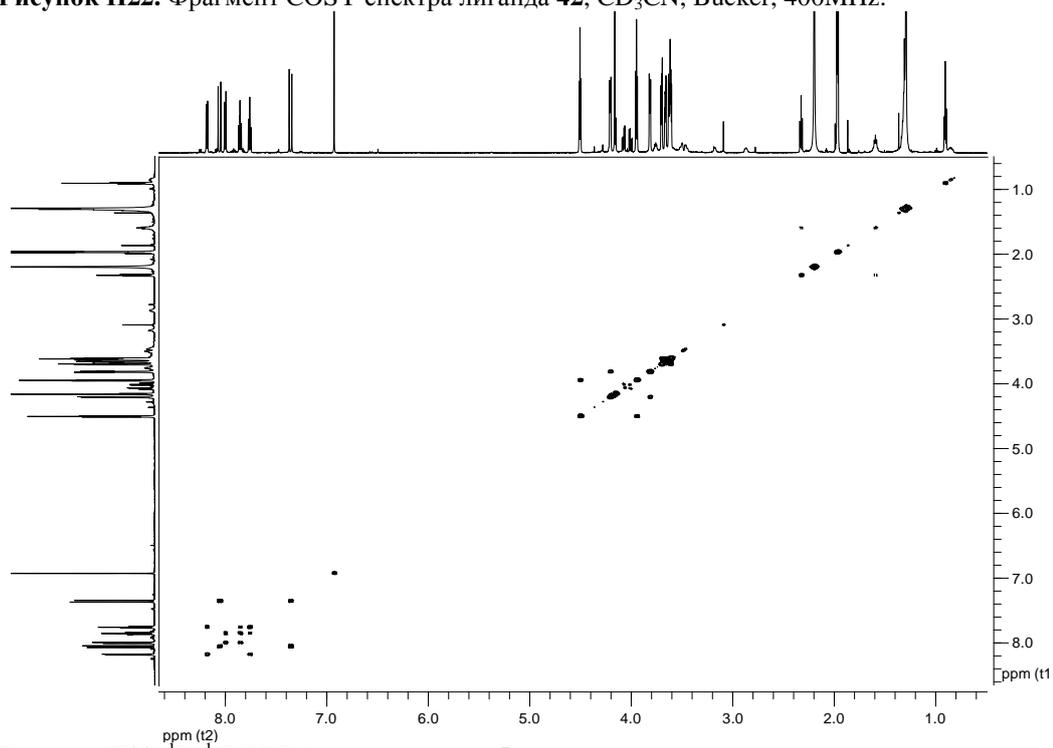


Рисунок П23. ¹H-¹H COSY спектр лиганда **5**.

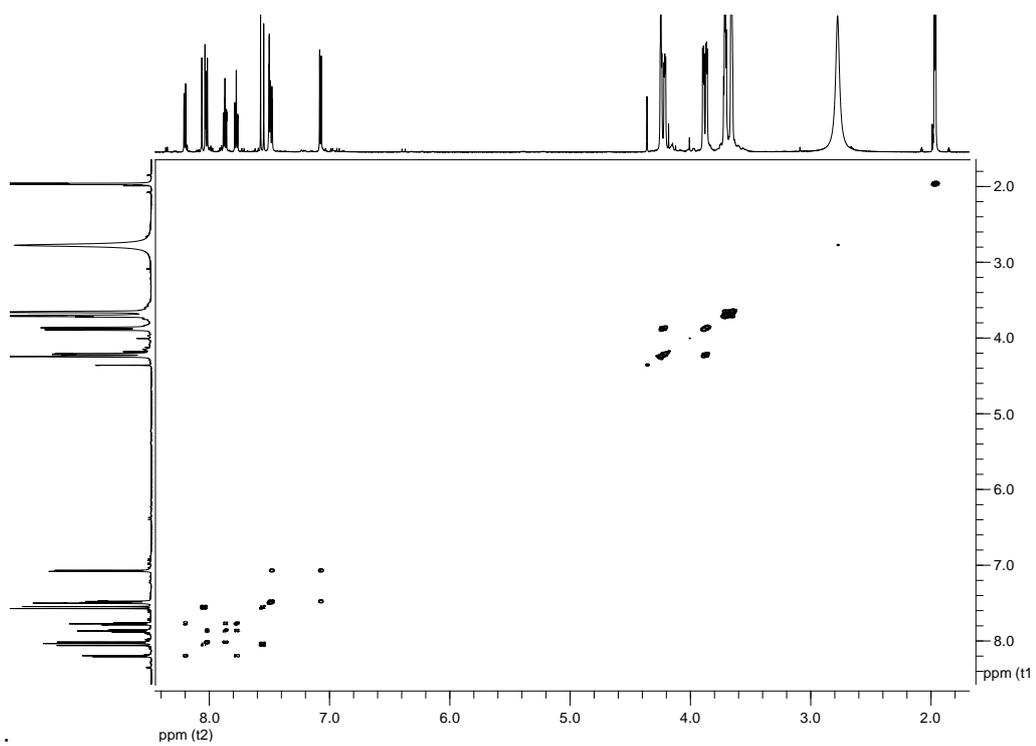


Рисунок П24. ^1H - ^1H COSY спектр лиганда 42.

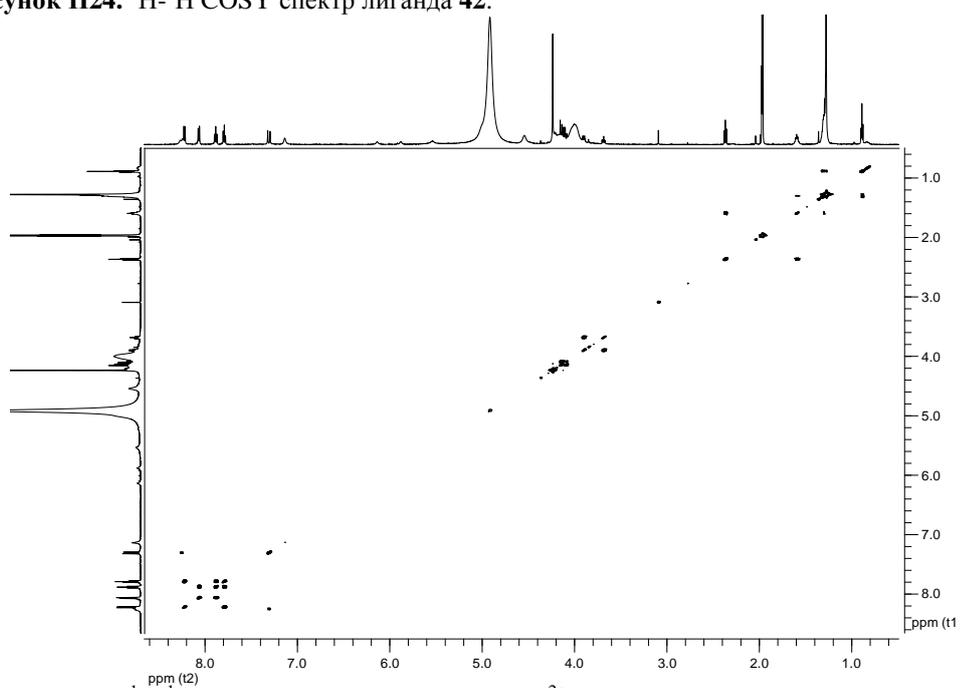


Рисунок П25. ^1H - ^1H COSY спектр комплекса $5 \cdot \text{Mg}^{2+}$.

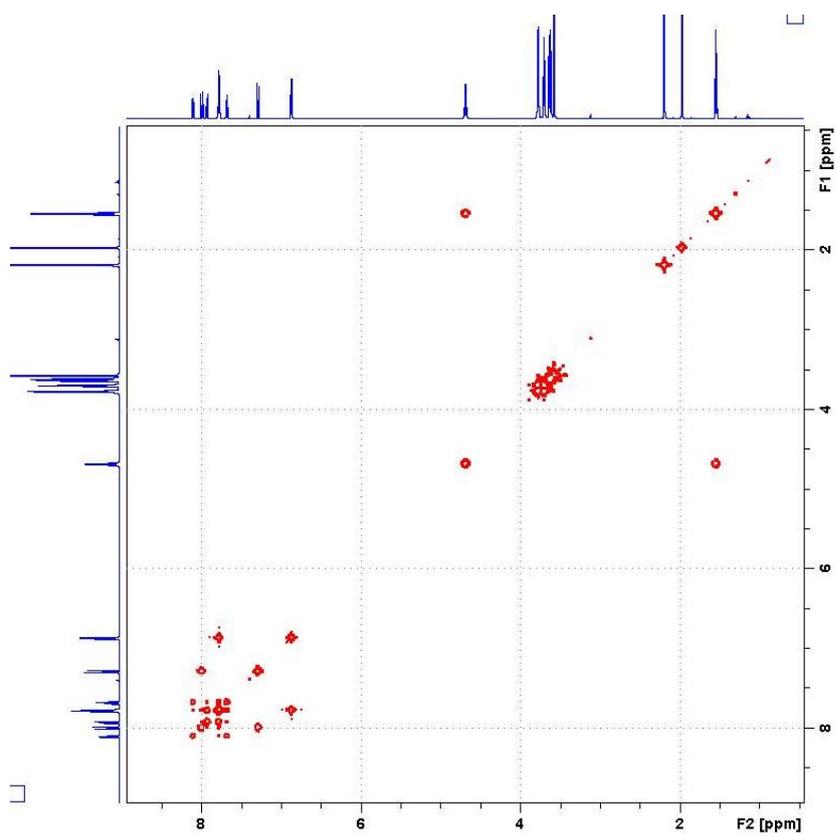


Рисунок П26. ^1H - ^1H COSY спектр лиганда 43.

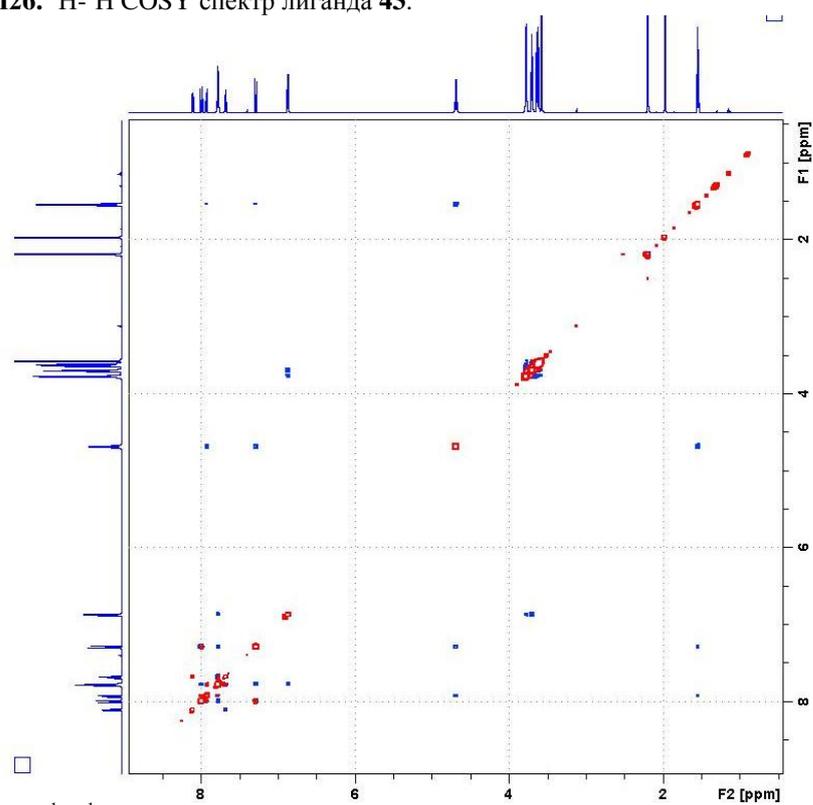


Рисунок П27. ^1H - ^1H NOESY спектр лиганда 43.

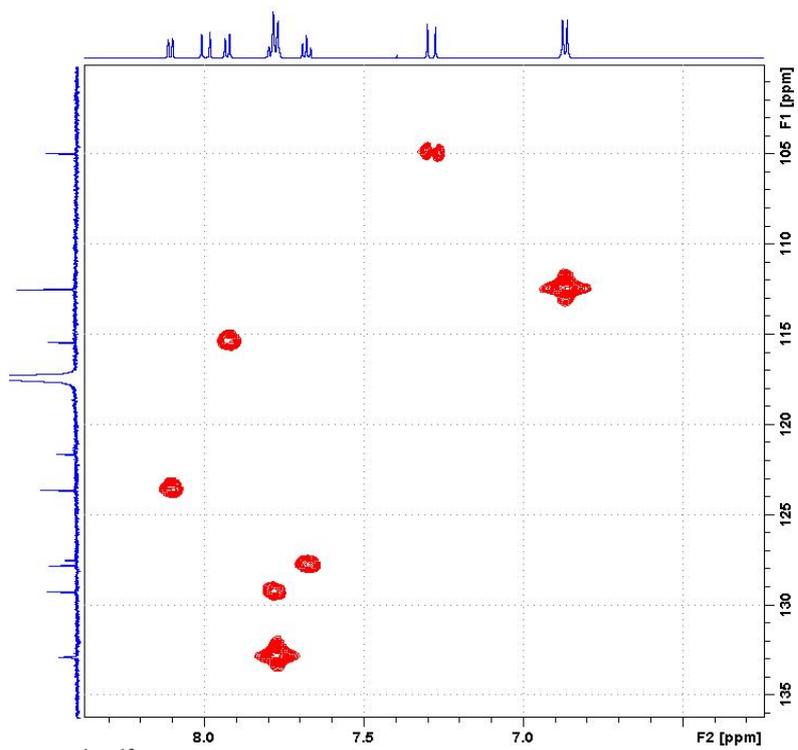


Рисунок П28. ^1H - ^{13}C HMQC спектр лиганда 43.

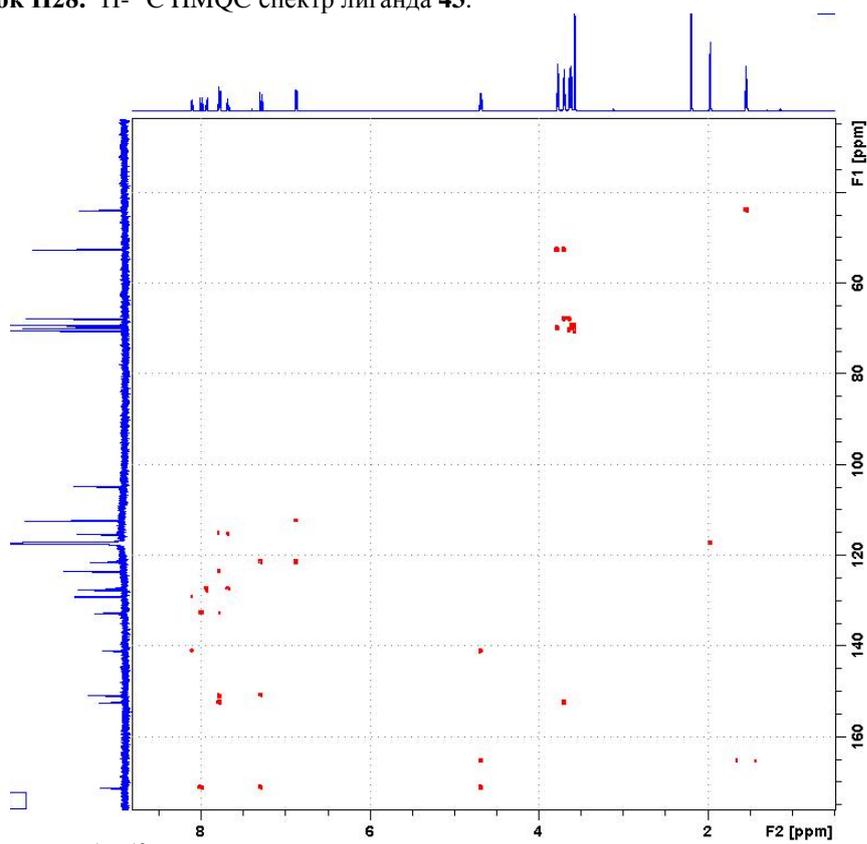


Рисунок П29. ^1H - ^{13}C HMBSC спектр лиганда 43.

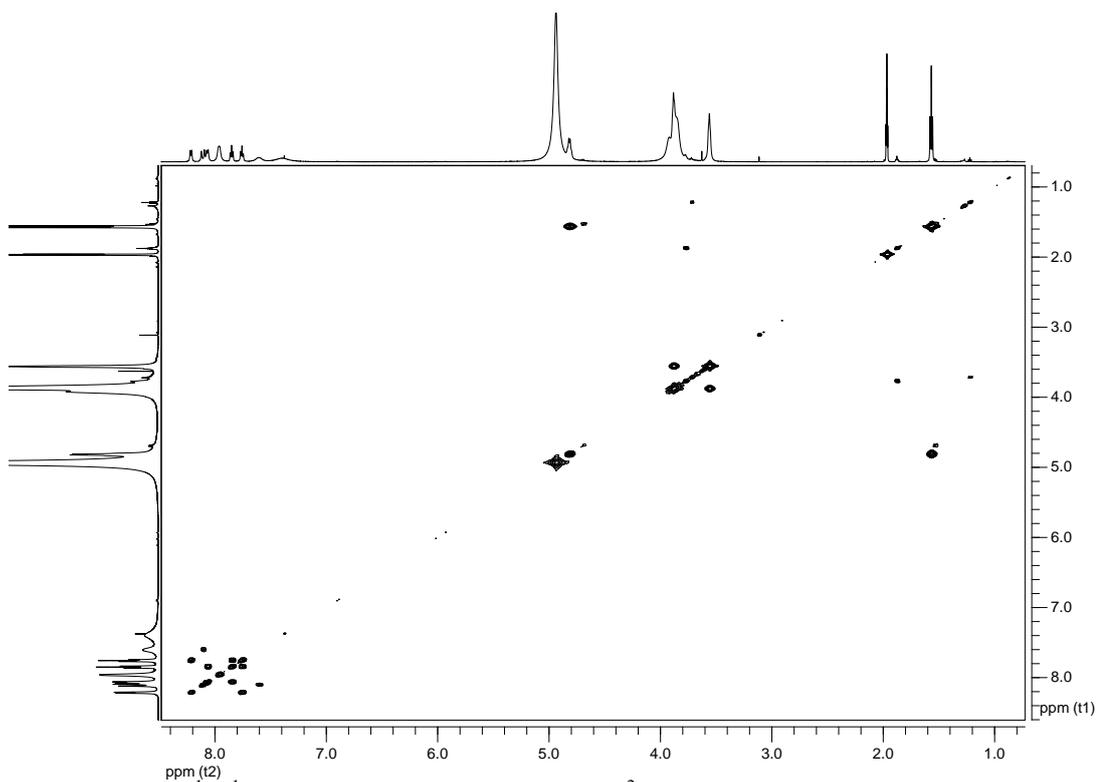


Рисунок П30. ^1H - ^1H COSY спектр комплекса $43 \cdot \text{Mg}^{2+}$.

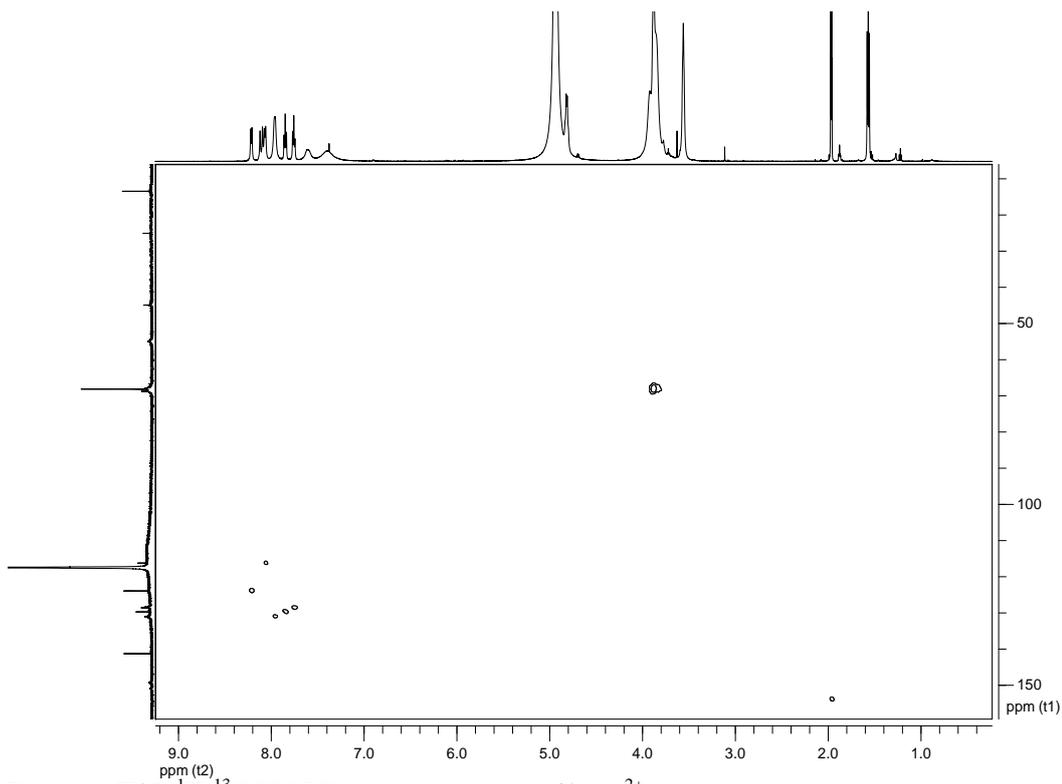


Рисунок П31. ^1H - ^{13}C HMQC спектр комплекса $43 \cdot \text{Mg}^{2+}$.

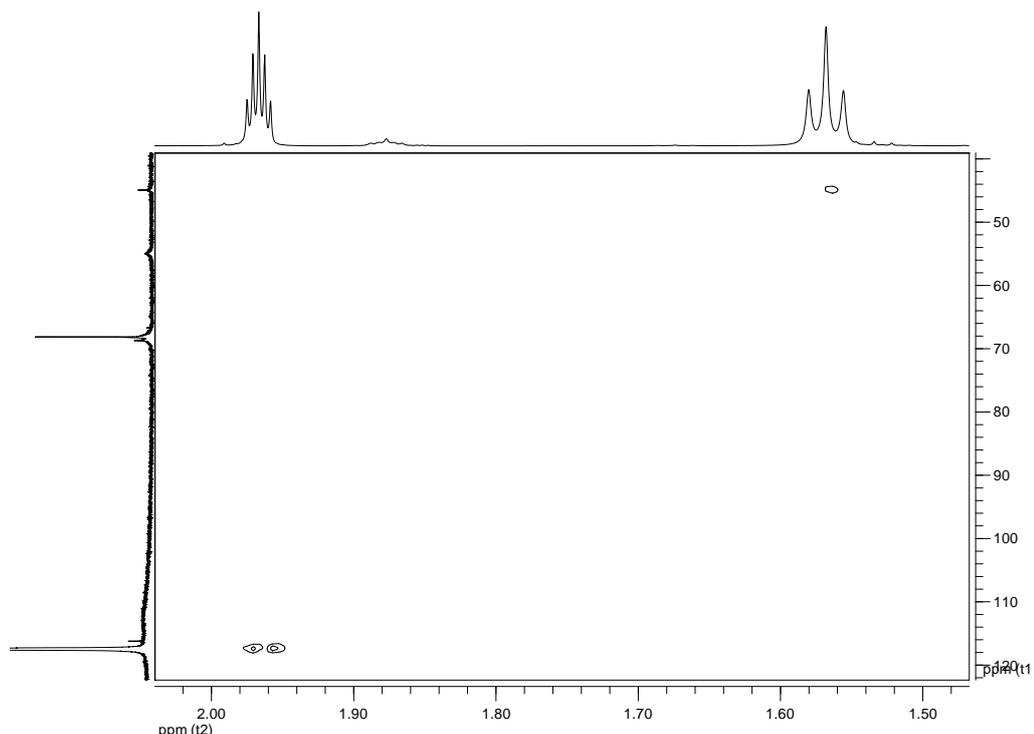


Рисунок П32. ^1H - ^{13}C НМВС спектр комплекса $43 \cdot \text{Mg}^{2+}$.

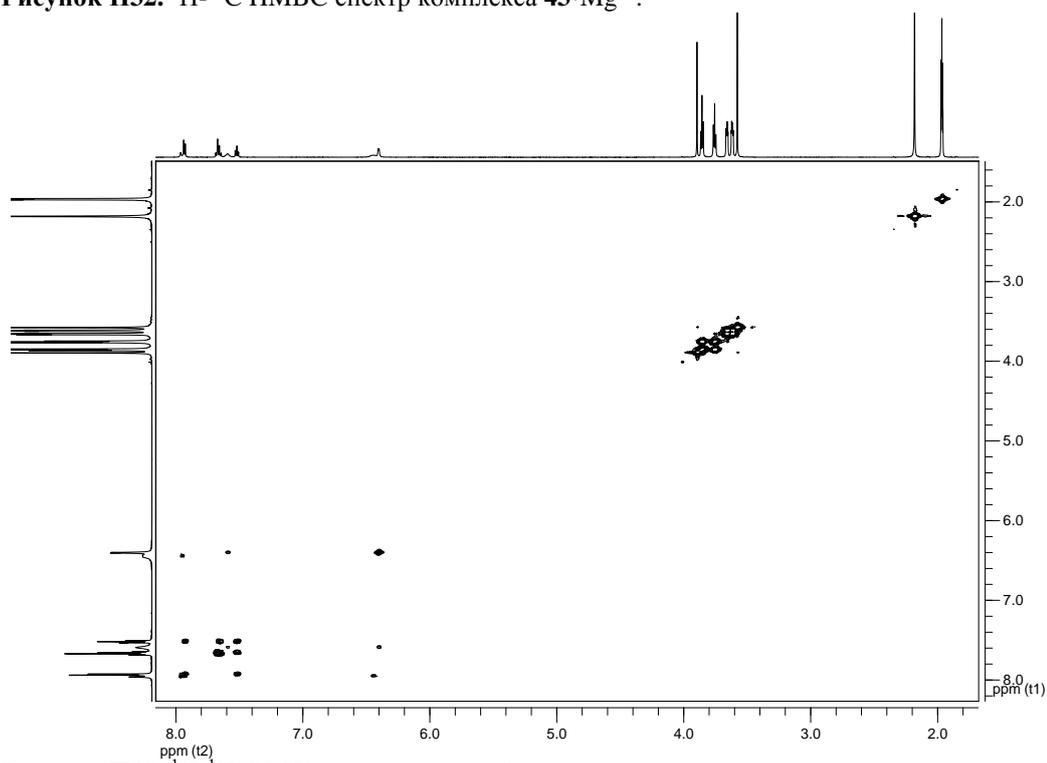


Рисунок П33. ^1H - ^1H COSY спектр лиганда **9**.

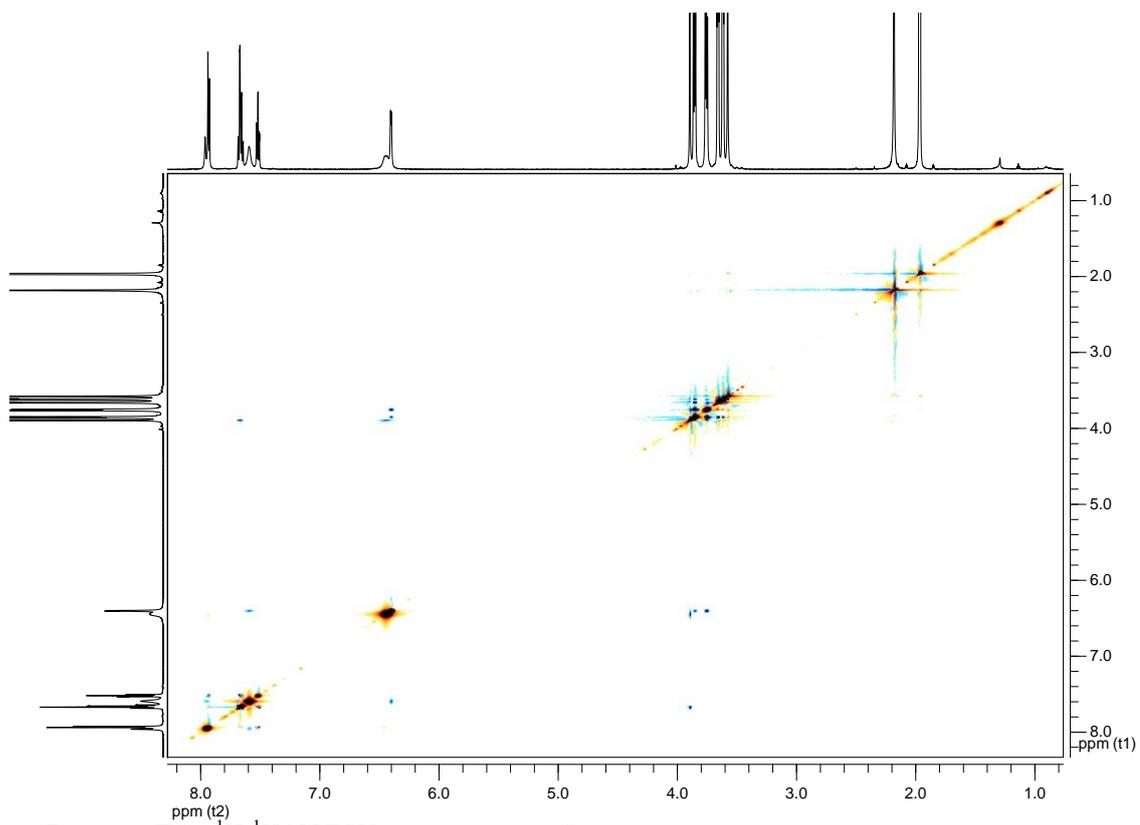


Рисунок П34. ^1H - ^1H NOESY спектр лиганда **9**.

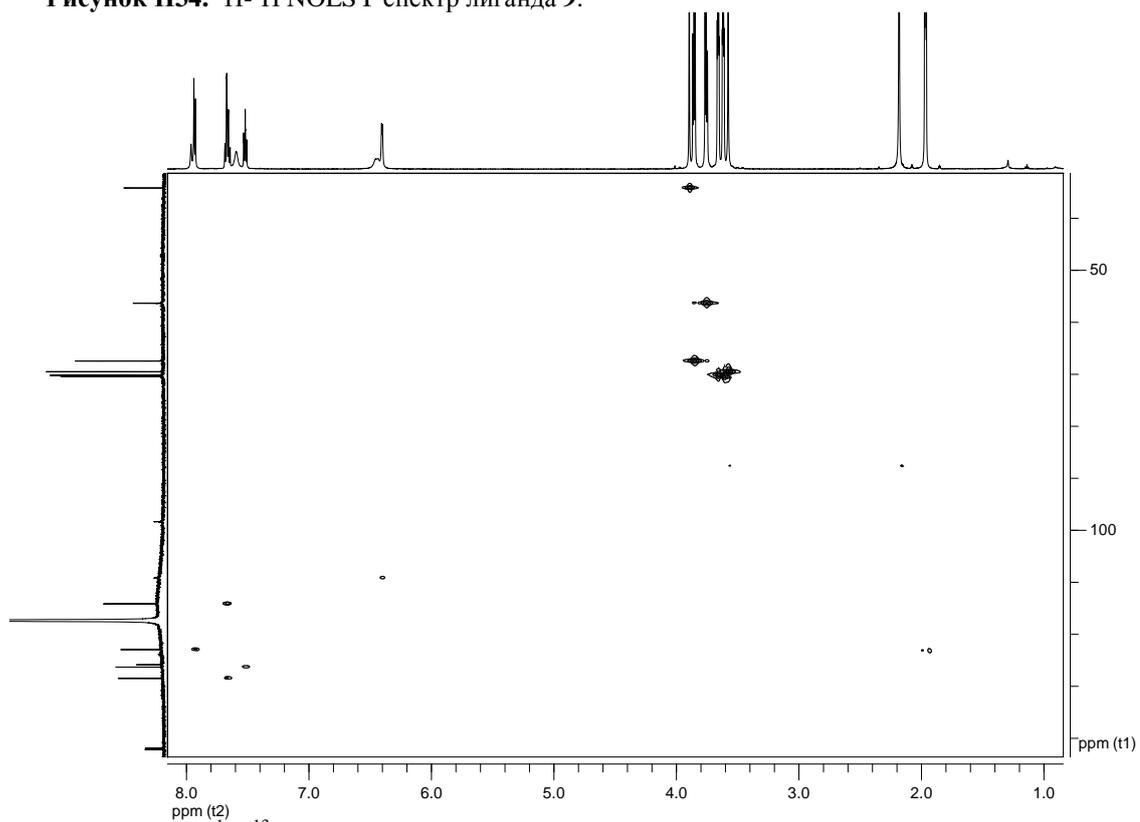


Рисунок П35. ^1H - ^{13}C HMQC спектр лиганда **9**.

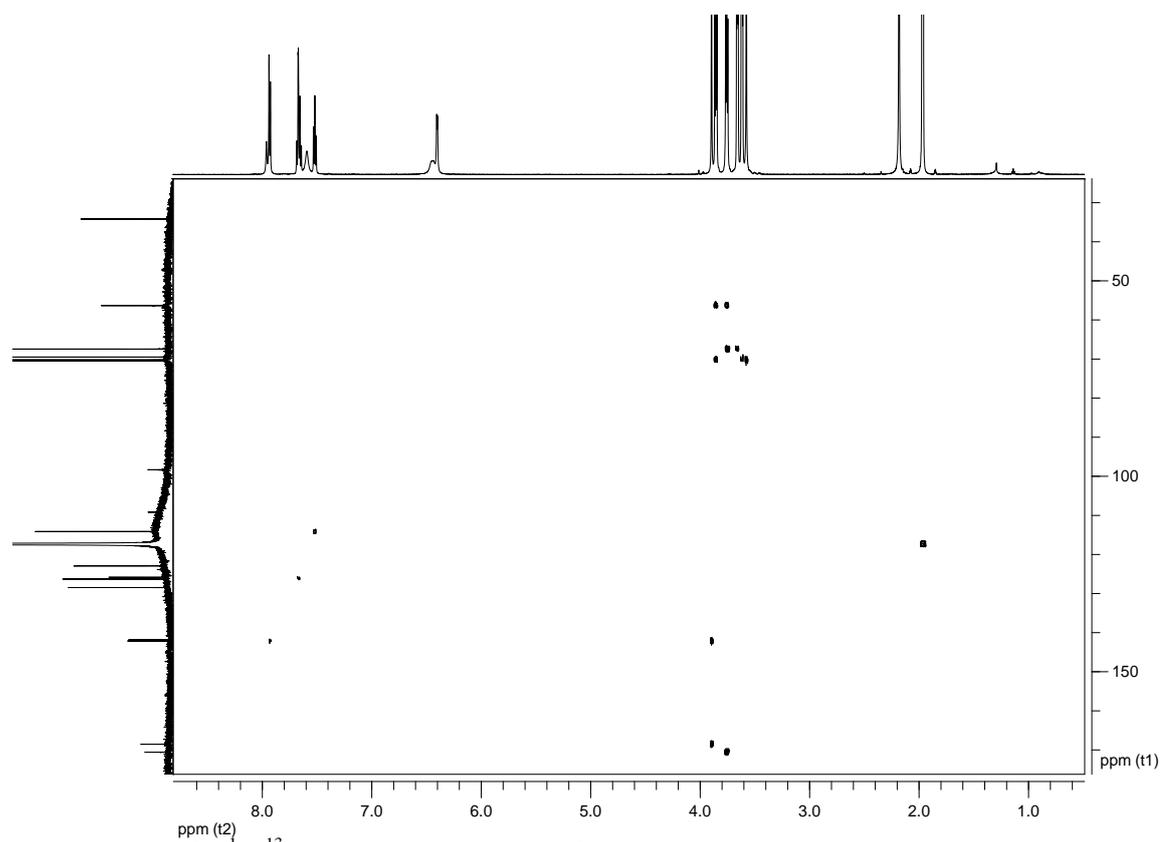


Рисунок П36. ^1H - ^{13}C НМВС спектр лиганда **9**.

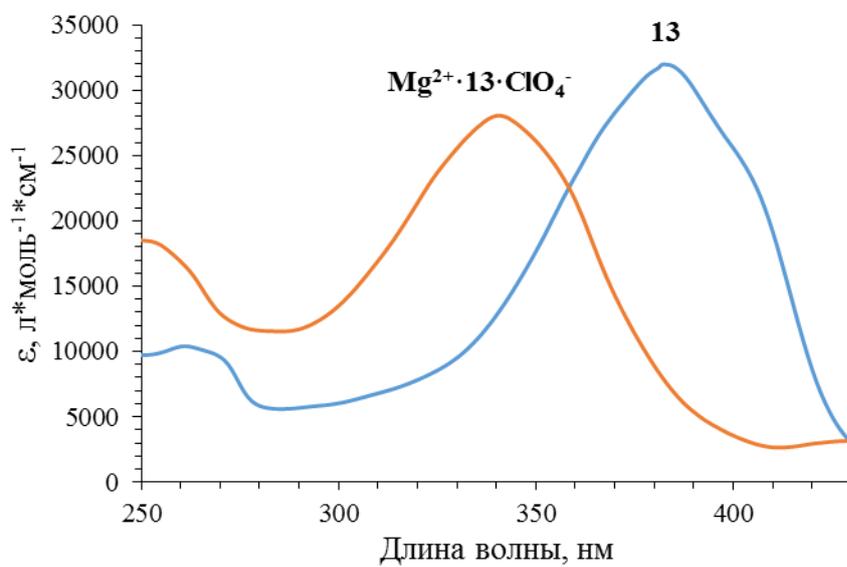


Рисунок П37. Расчётные спектры поглощения соединения **13** и его комплекса состава $\text{Mg}^{2+} \cdot \mathbf{13}$.

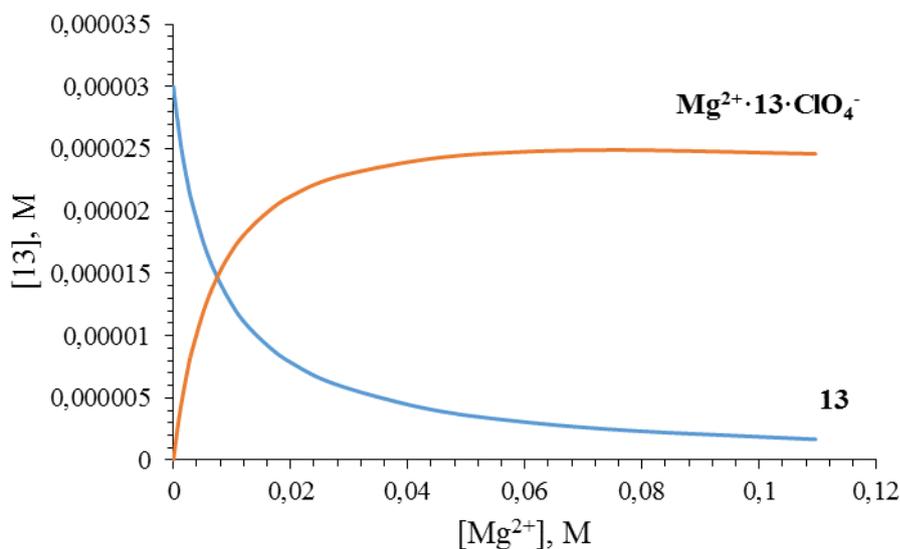


Рисунок П38. Расчётный состав раствора в процессе титрования красителя **13** перхлоратом магния. Концентрация красителя $C_{13}=3 \cdot 10^{-5}$ М.

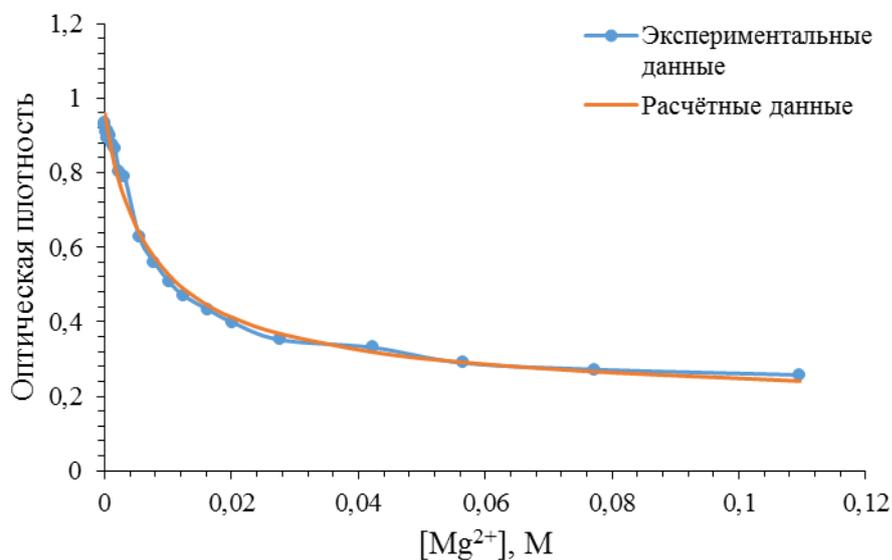


Рисунок П39. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **13** раствором перхлората магния на длине волны максимума поглощения лиганда **13**. Учтено образование комплекса состава $Mg^{2+} \cdot 13$.

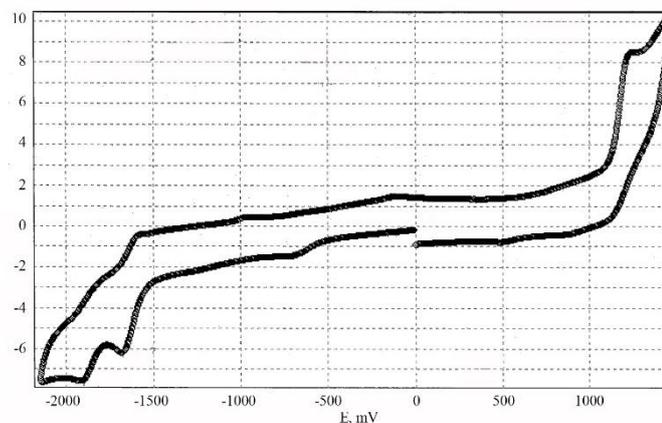


Рисунок П40. ЦВА лиганда **13** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0,1 М Bu_4NClO_4 , $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М).

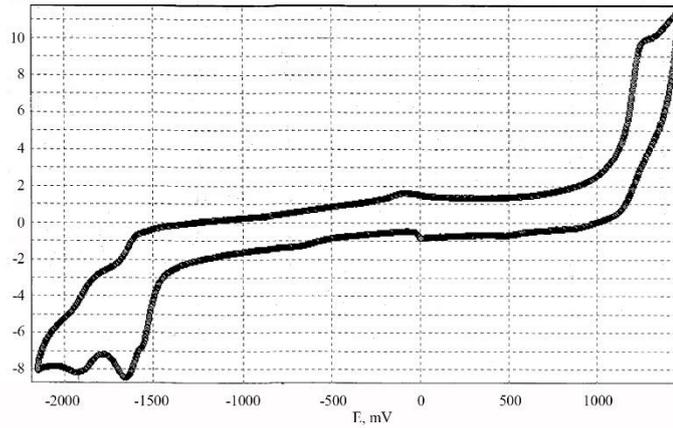


Рисунок П41. ЦВА комплекса $13 \cdot \text{Mg}^{2+}$ в растворе ацетонитрила (СУ электрод, $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$, $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$).

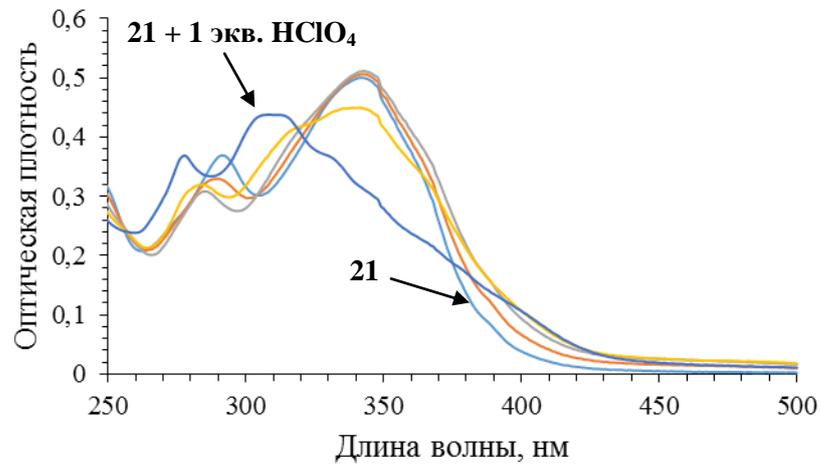


Рисунок П42. Спектры поглощения лиганда **21** ($1.67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в CH_3CN в присутствии от 0 до 1 эквивалентов HClO_4 .

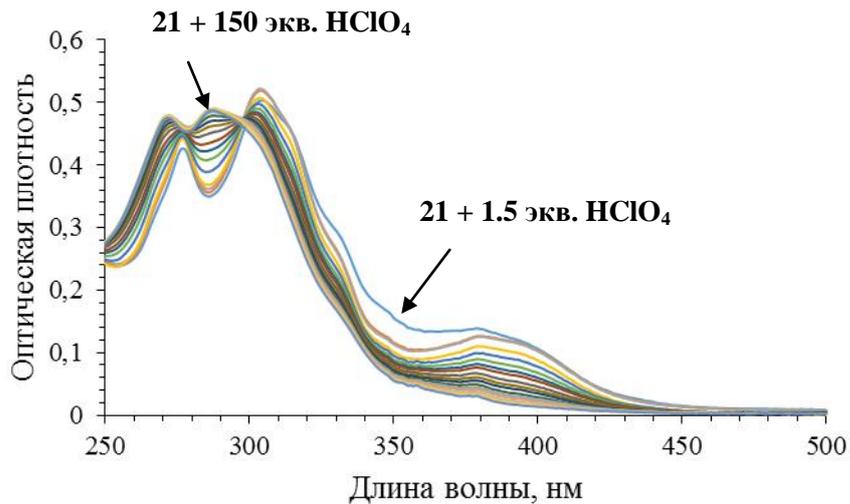


Рисунок П43. Спектры поглощения лиганда **21** ($1.67 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) в CH_3CN в присутствии от 1.5 до 150 эквивалентов HClO_4 .

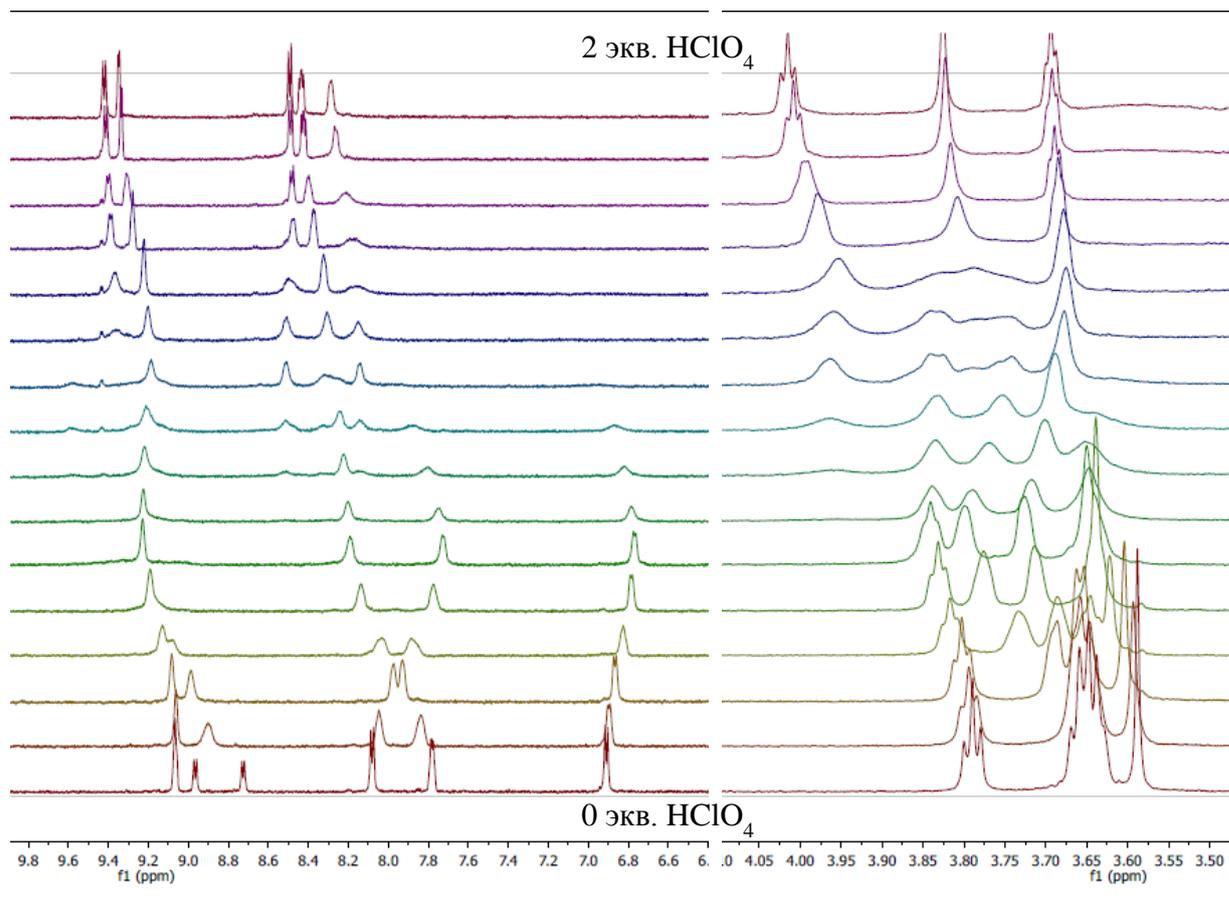


Рисунок П44. Зависимость ^1H ЯМР спектров 10^{-3} М CD_3CN раствора лиганда **21** от молярного соотношения $\text{HClO}_4/\text{лиганд}$, $C_{\text{HClO}_4} = 0 - 2 \cdot 10^{-3}$ М.

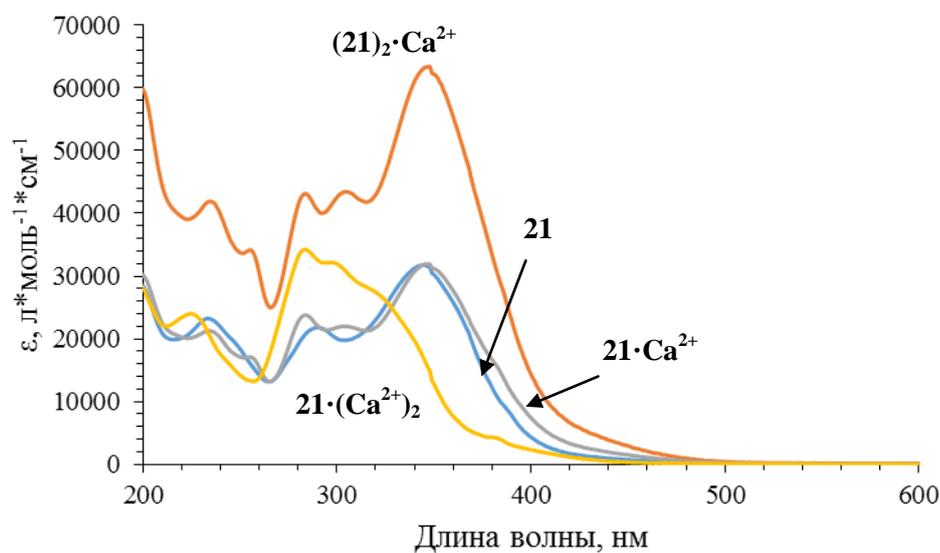


Рисунок П45. Расчётные спектры поглощения соединения **21** и его комплексов состава $\text{Ca}^{2+} \cdot 2\mathbf{21}$, $\text{Ca}^{2+} \cdot \mathbf{21}$ и $(\text{Ca}^{2+})_2 \cdot \mathbf{21}$.

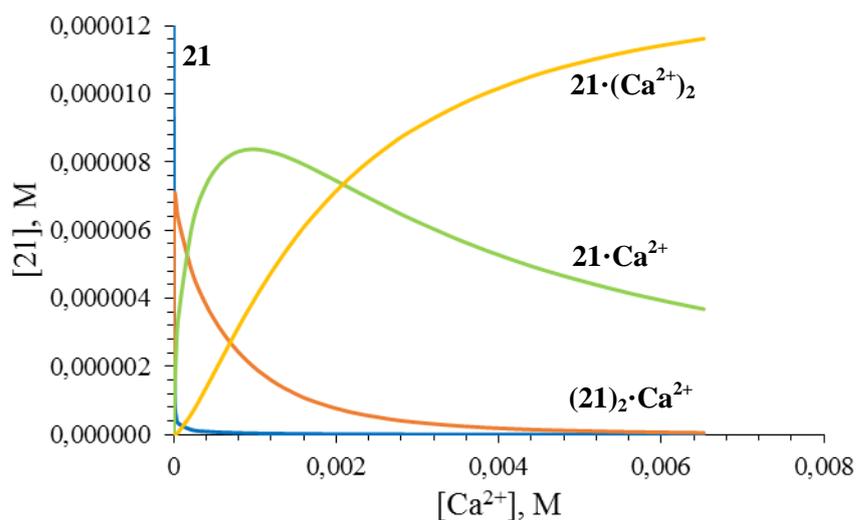


Рисунок П46. Расчётный состав раствора в процессе титрования лиганда **21** перхлоратом кальция. Концентрация красителя $C_{21} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

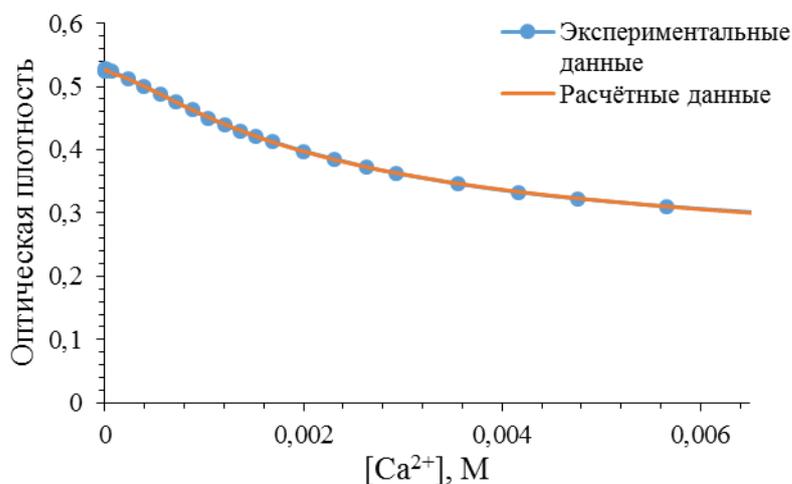


Рисунок П47. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **21** раствором перхлората кальция на длине волны максимума поглощения лиганда **21**. Учтено образование комплексов состава $Ca^{2+} \cdot 21_2$, $Ca^{2+} \cdot 21$ и $(Ca^{2+})_2 \cdot 21$.

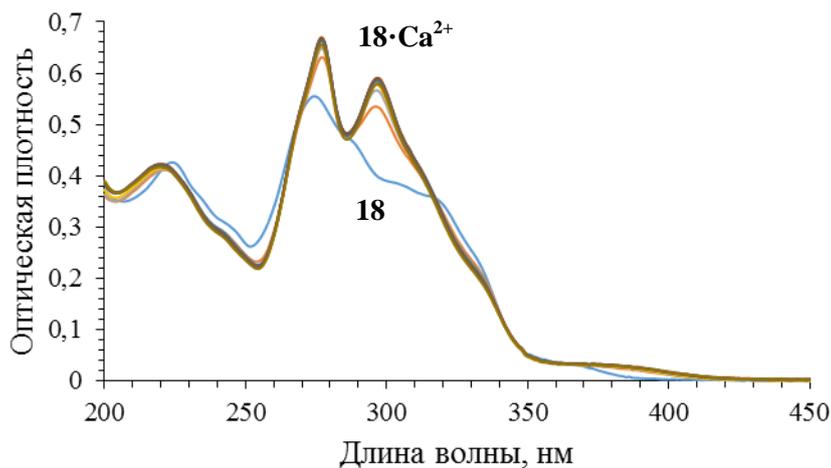


Рисунок П48. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **18** при различной концентрации перхлората кальция (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_{18} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кальция изменяется в интервале 0 – 0,0032 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

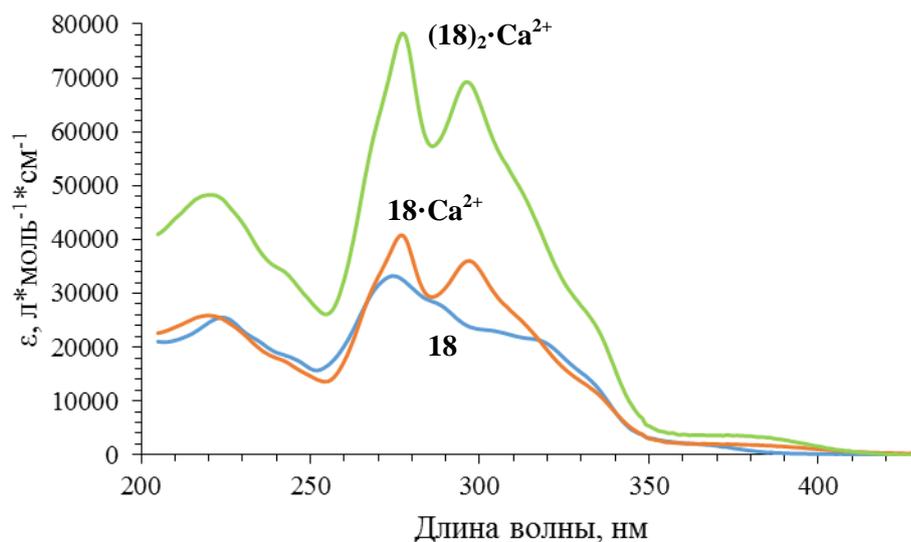


Рисунок П49. Расчётные спектры поглощения соединения **18** и его комплексов состава $\text{Ca}^{2+}\cdot\mathbf{18}_2$ и $\text{Ca}^{2+}\cdot\mathbf{18}$.

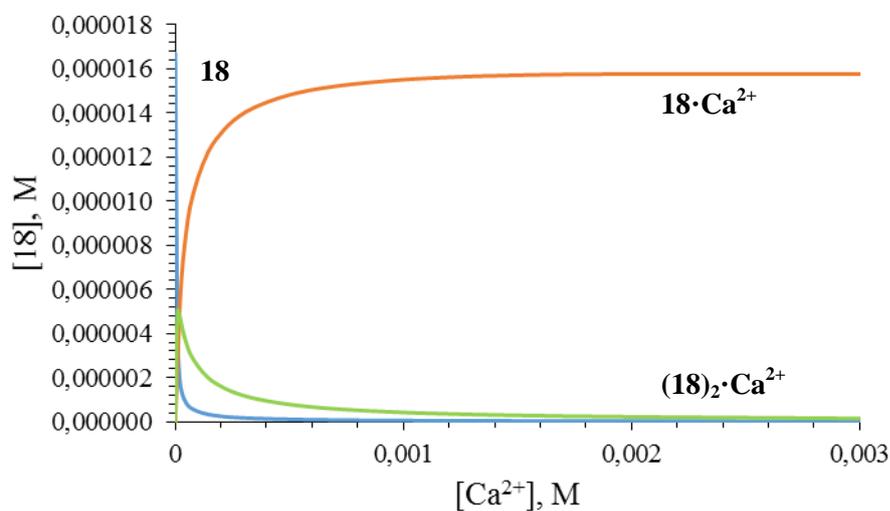


Рисунок П50. Расчётный состав раствора в процессе титрования лиганда **18** перхлоратом кальция. Концентрация красителя $C_{18}=1.67\cdot 10^{-5}$ М.

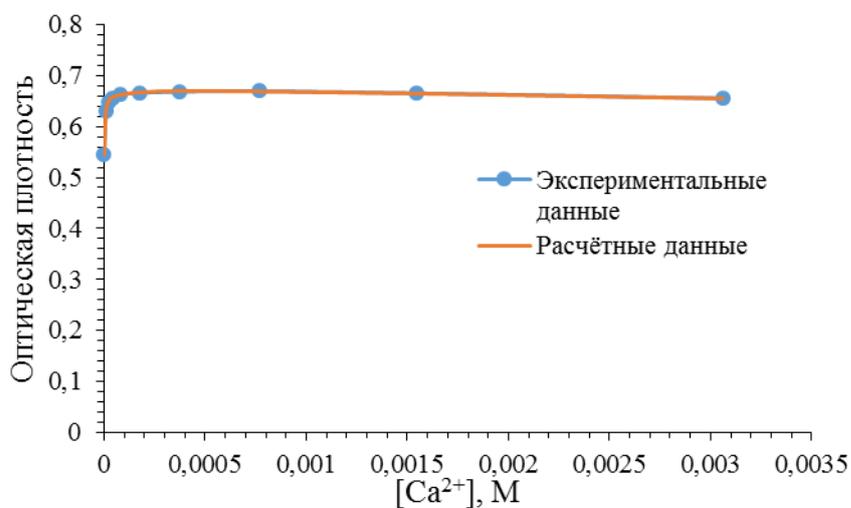


Рисунок П51. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **18** раствором перхлората кальция на длине волны максимума поглощения лиганда **18**. Учтено образование комплексов состава $\text{Ca}^{2+}\cdot\mathbf{18}_2$ и $\text{Ca}^{2+}\cdot\mathbf{18}$.

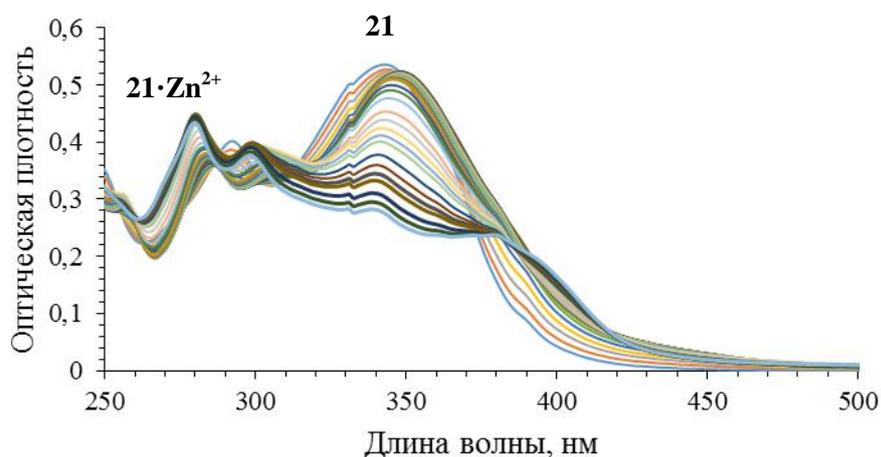


Рисунок П52. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **21** при различной концентрации перхлората цинка (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_{21} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората цинка изменяется в интервале 0 – 0.015 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

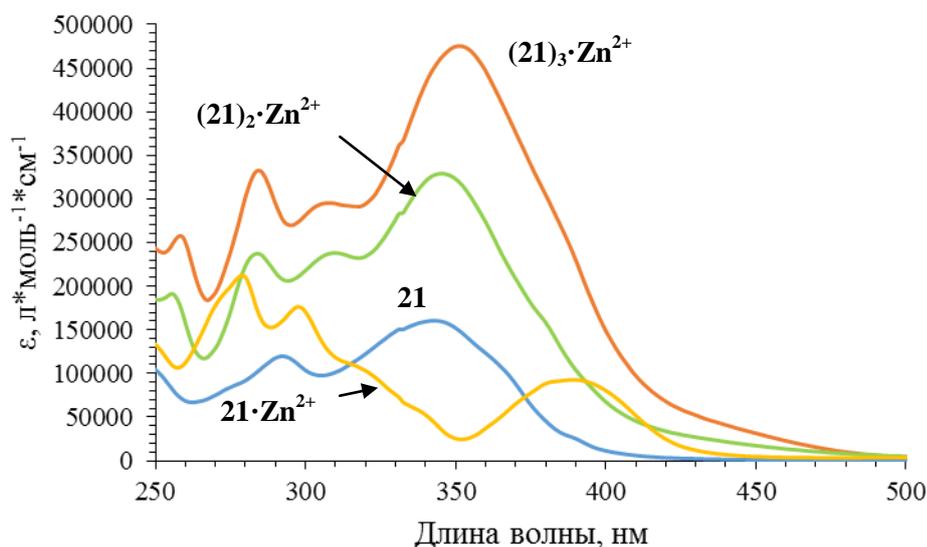


Рисунок П53. Расчётные спектры поглощения соединения **21** и его комплексов состава $Zn^{2+} \cdot 21_3$, $Zn^{2+} \cdot 21_2$, и $Zn^{2+} \cdot 21$.

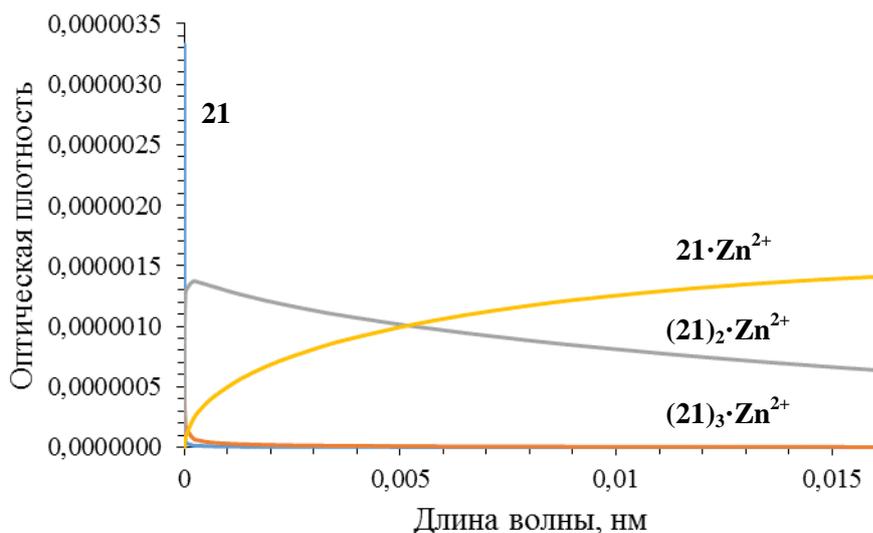


Рисунок П54. Расчётный состав раствора в процессе титрования лиганда **21** перхлоратом цинка. Концентрация красителя $C_{21} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

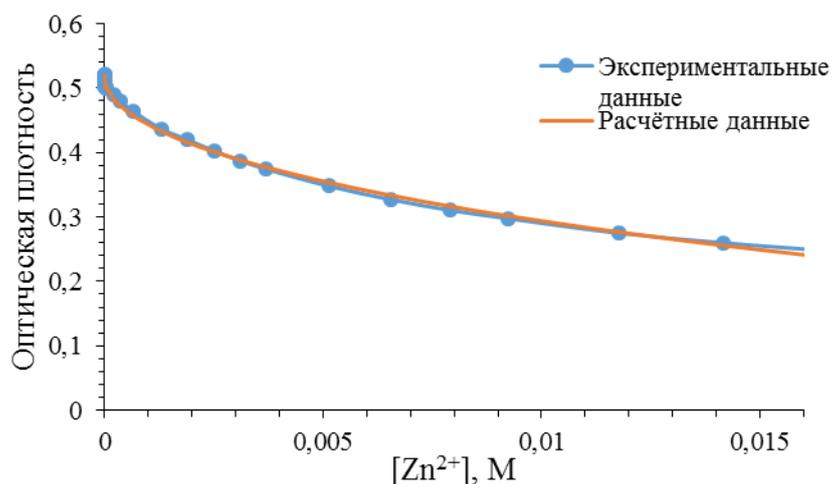


Рисунок П55. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **21** раствором перхлората цинка на длине волны максимума поглощения лиганда **21**. Учтено образование комплексов состава $Zn^{2+} \cdot 21_3$, $Zn^{2+} \cdot 21_2$, и $Zn^{2+} \cdot 21$.

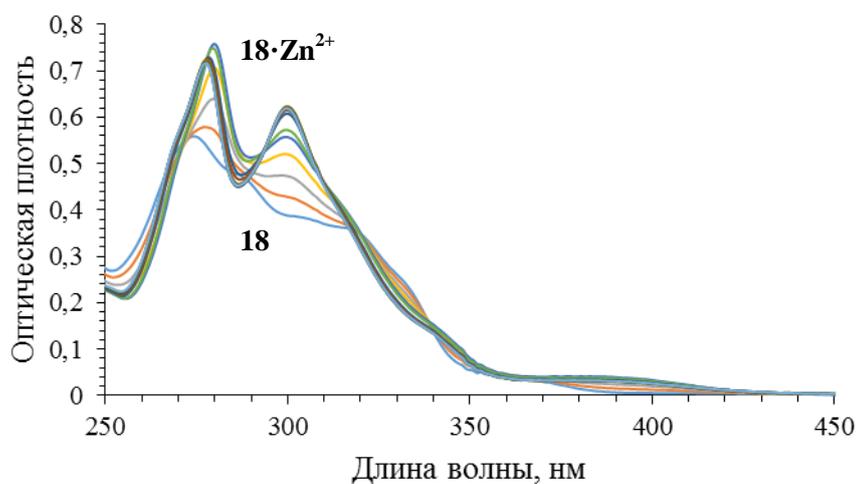


Рисунок П56. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **18** при различной концентрации перхлората цинка (спектрофотометрическое титрование). Исходная концентрация лиганда $C_{18} = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората цинка изменяется в интервале 0 – 0.015 М. Растворитель – ацетонитрил, $T = 294$ К.

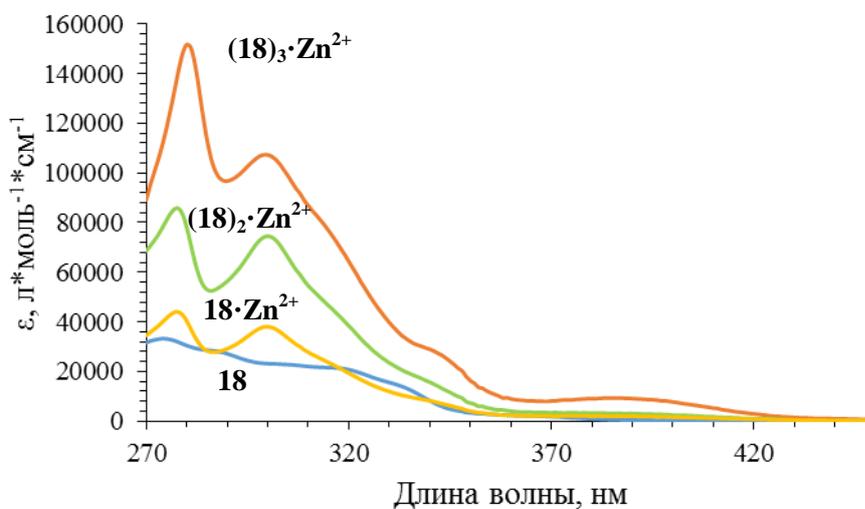


Рисунок П57. Расчётные спектры поглощения соединения **18** и его комплексов состава $Zn^{2+} \cdot 18_3$, $Zn^{2+} \cdot 18_2$, и $Zn^{2+} \cdot 18$.

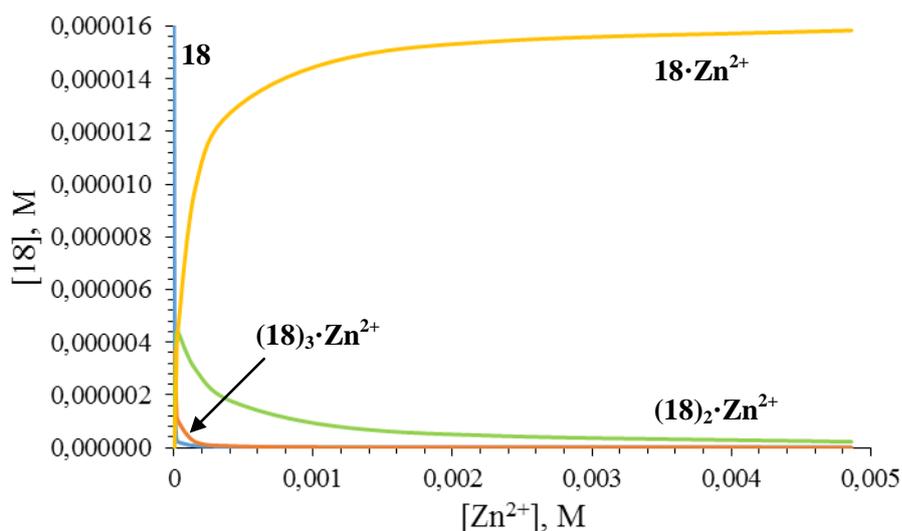


Рисунок П58. Расчётный состав раствора в процессе титрования лиганда **18** перхлоратом цинка. Концентрация красителя $C_{18}=1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

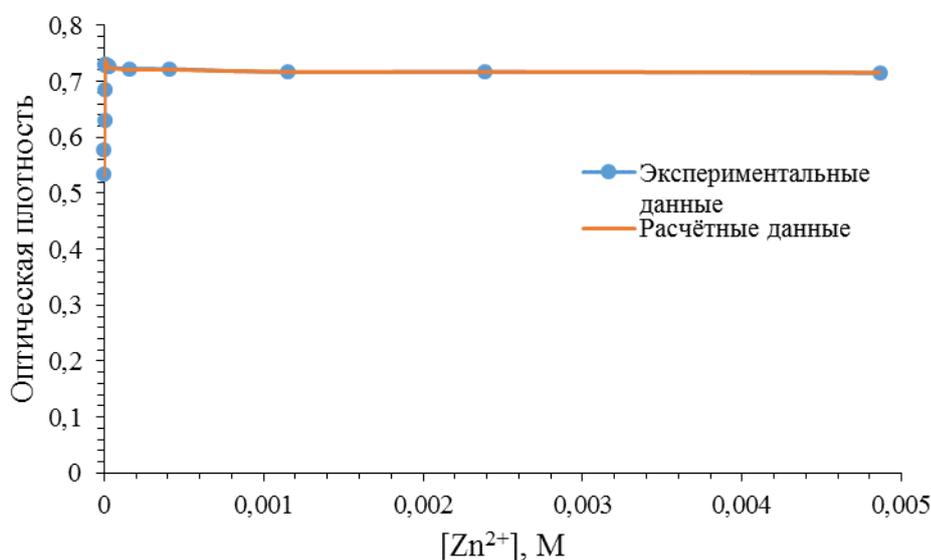


Рисунок П59. Экспериментальная и теоретическая кривые титрования лиганда **18** раствором перхлората цинка на длине волны максимума поглощения лиганда **18**. Учтено образование комплексов состава $Zn^{2+} \cdot 18_3$, $Zn^{2+} \cdot 18_2$, и $Zn^{2+} \cdot 18$.

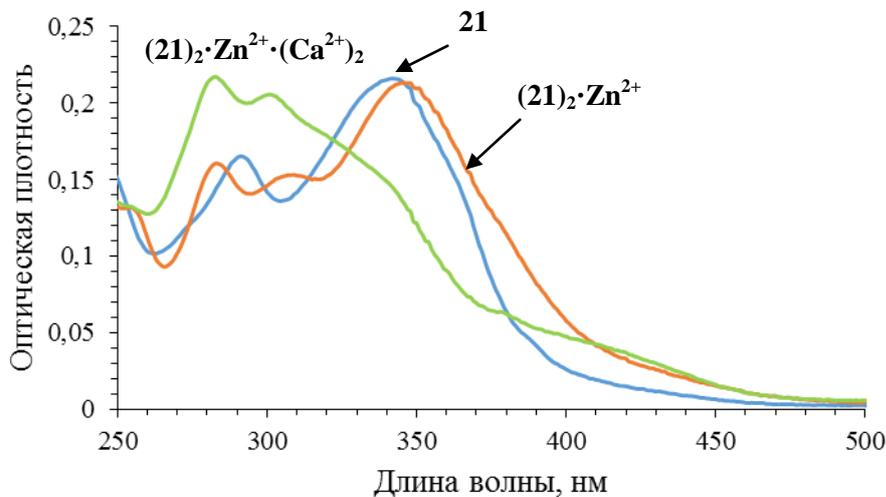


Рисунок П60. Спектры поглощения лиганда **21** и его комплексов $(21)_2 \cdot Zn^{2+}$ и $(21)_2 \cdot Zn^{2+} (Ca^{2+})_2$ в ацетонитриле. Концентрация лиганда и комплексов $1.67 \cdot 10^{-5}$ М.

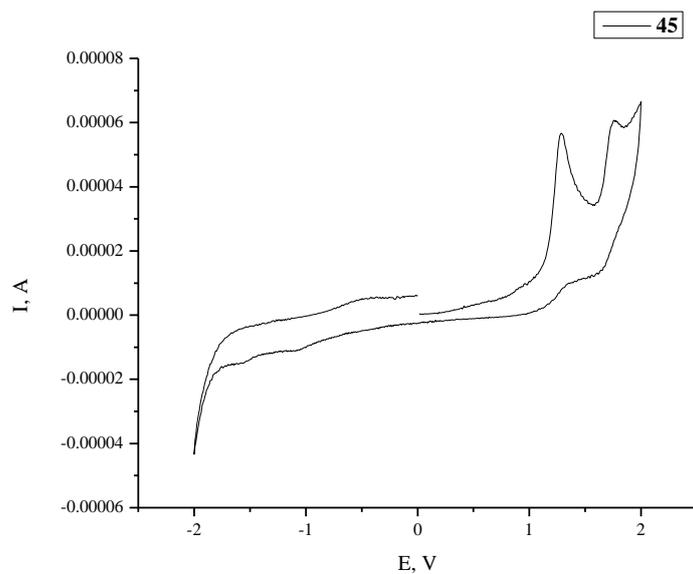


Рисунок П61. Циклическая вольтамперограмма (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) лиганда **45** в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{45}] = 10^{-3}$ М.

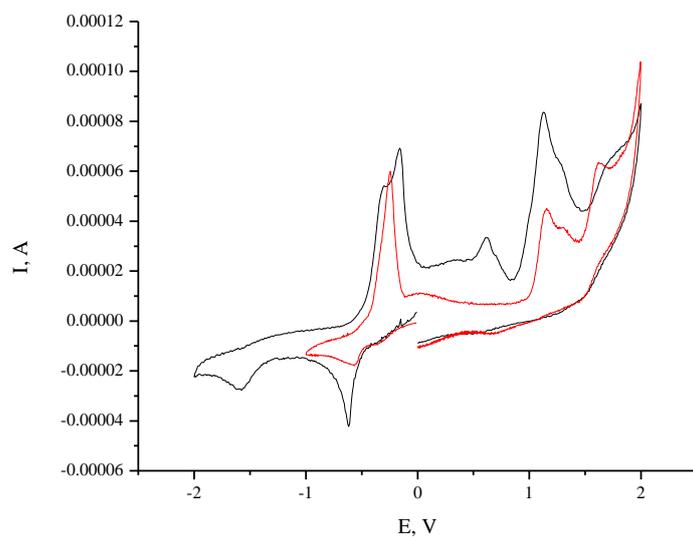


Рисунок П62. Циклические вольтамперограммы (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) комплекса лиганда **45** с перхлоратом меди (II) в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{45}] = 10^{-3}$ М, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}$ М.

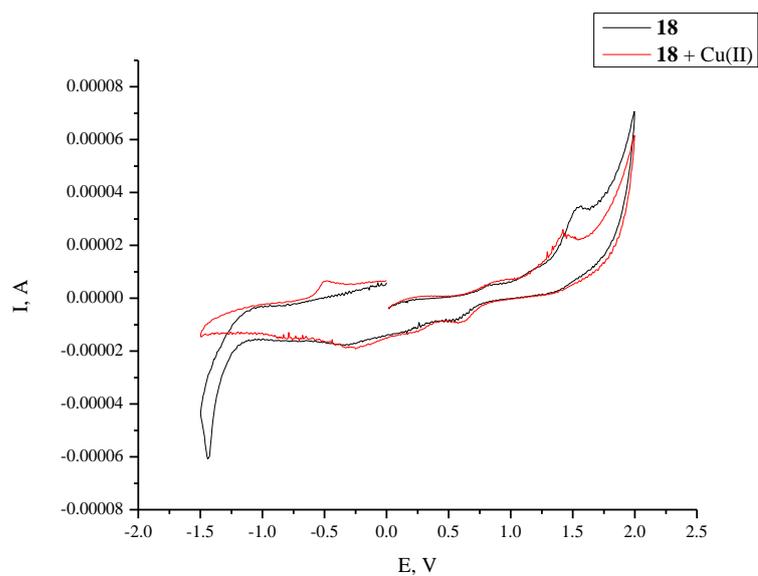


Рисунок П63. Циклические вольтамперограммы (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) лиганда **18** и его комплексов с перхлоратом меди (II) в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{18}] = 10^{-3}$ М, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}$ М.

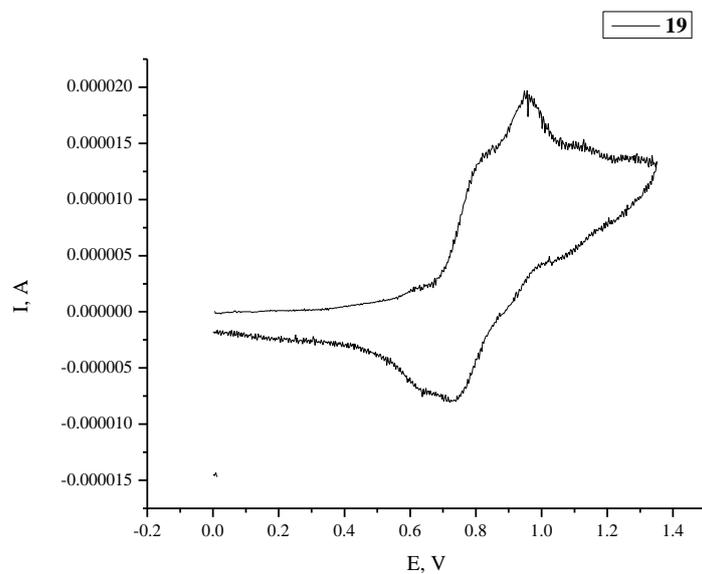


Рисунок П64. Циклическая вольтамперограмма (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) лиганда **19** в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{19}] = 10^{-3}$ М.

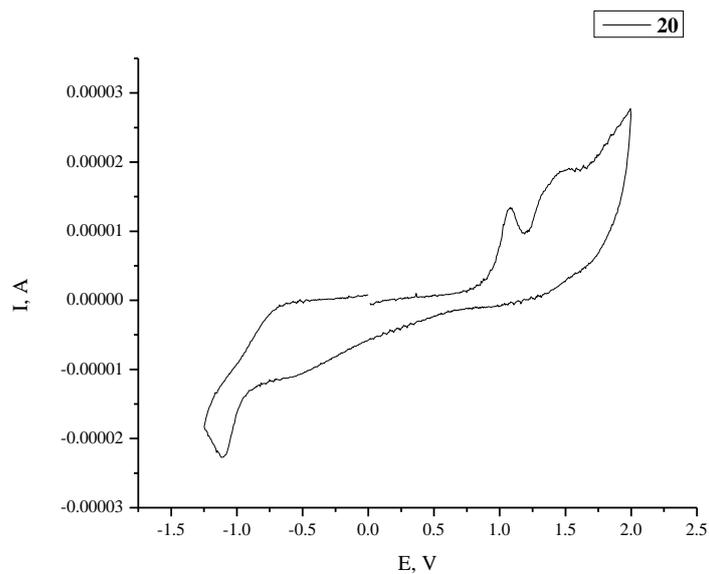


Рисунок П65. Циклическая вольтамперограмма (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) лиганда **20** в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{20}] = 10^{-3}$ М.

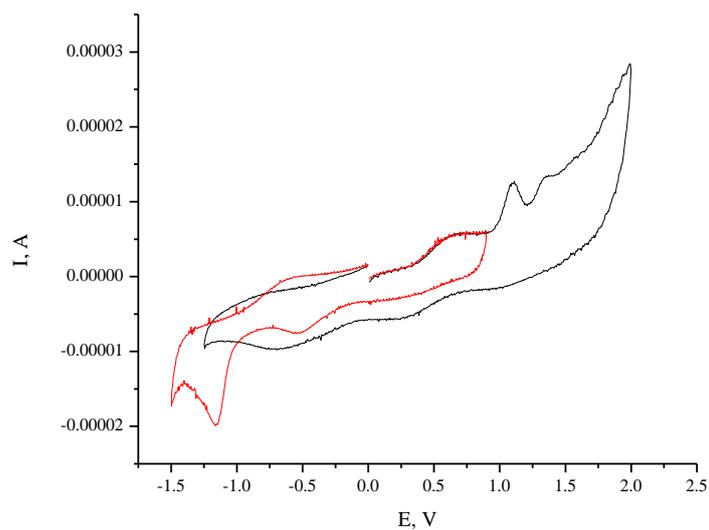


Рисунок П66. Циклические вольтамперограммы (Ag / AgCl / KCl (вод., нас.)) комплекса лиганда **20** с перхлоратом меди (II) в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на СУ электроде; скорость сканирования 200 мВ/с. $[\mathbf{20}] = 10^{-3}$ М, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-3}$ М.

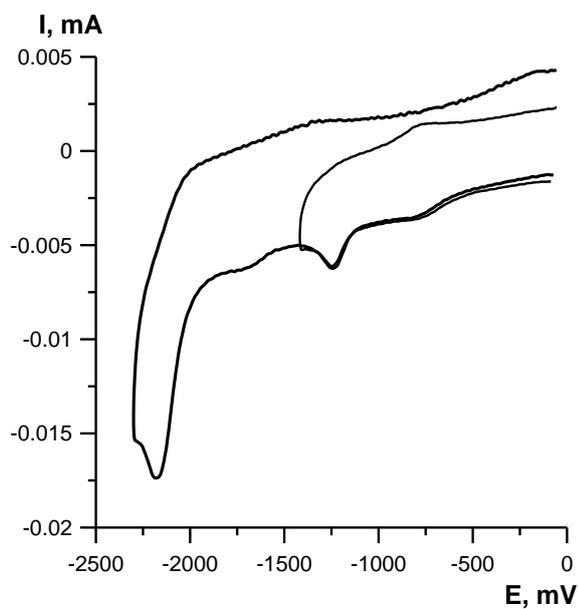


Рисунок П67. ЦВА процесса восстановления лиганда **18** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

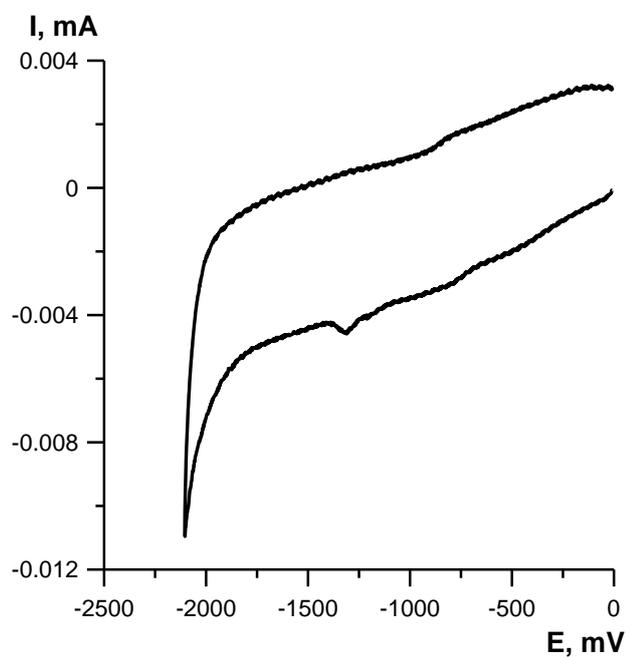


Рисунок П68. ЦВА процесса восстановления лиганда **14** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

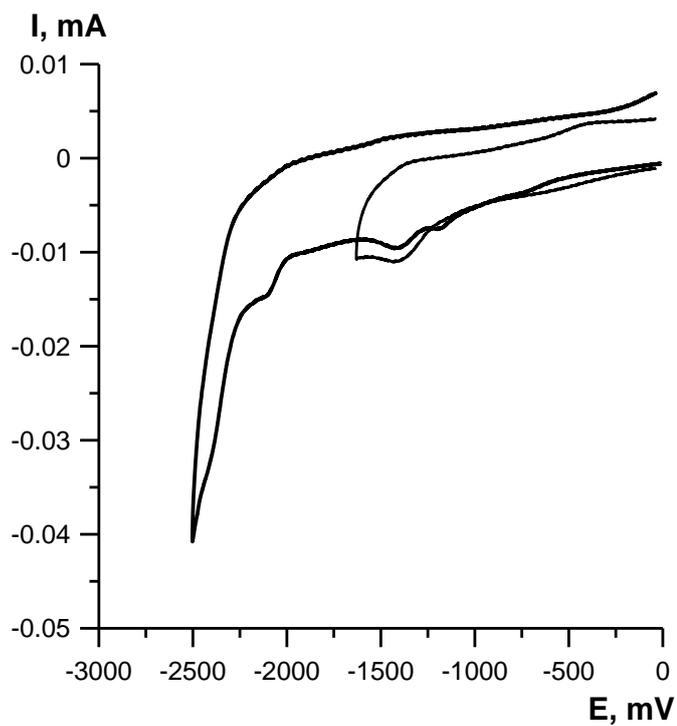


Рисунок П69. ЦВА процесса восстановления лиганда **15** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

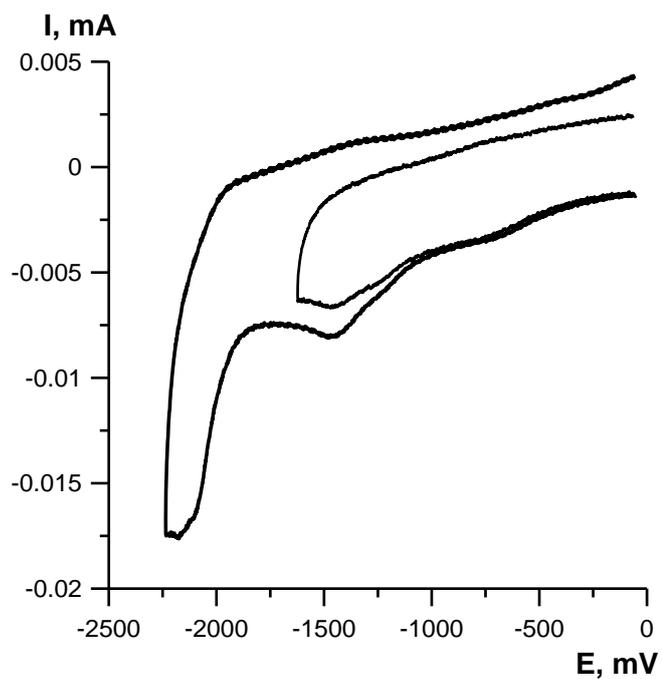


Рисунок П70. ЦВА процесса восстановления лиганда **17** в растворе ацетонитрила (СУ электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

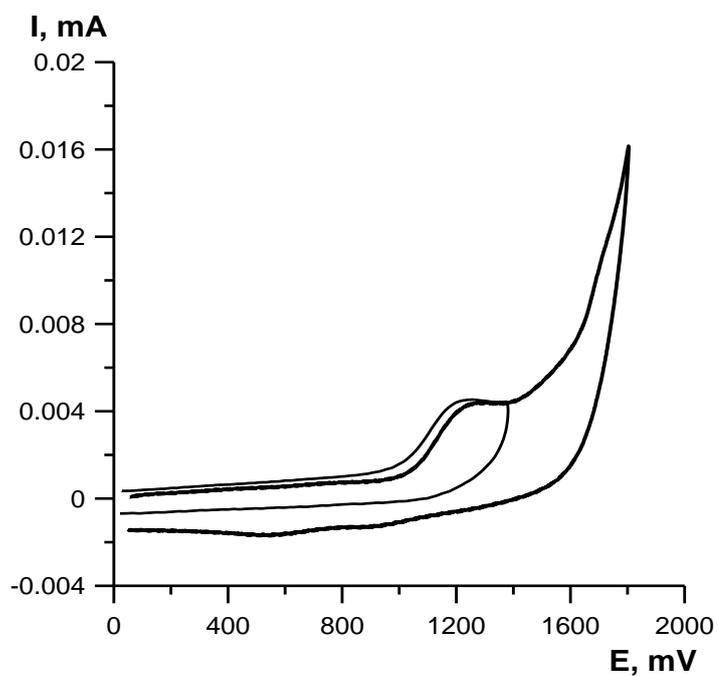


Рисунок П71. ЦВА процесса окисления лиганда **18** в растворе ацетонитрила (Au электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

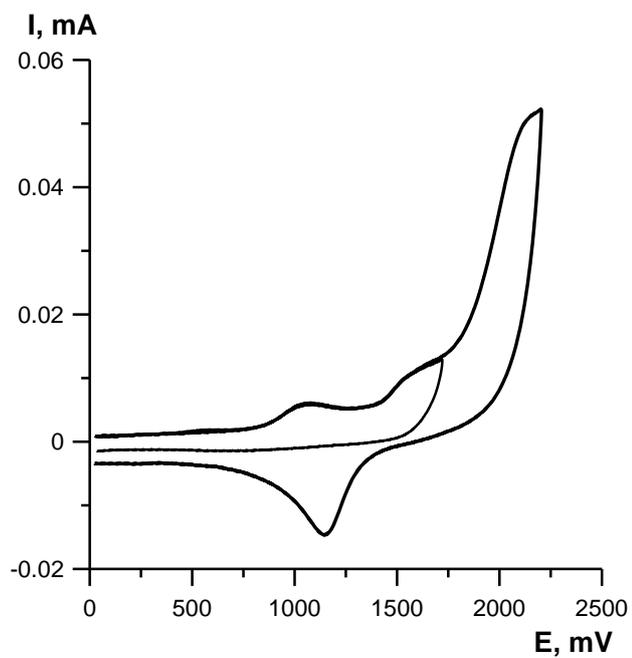


Рисунок П72. ЦВА процесса окисления лиганда **14** в растворе ацетонитрила (Au электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

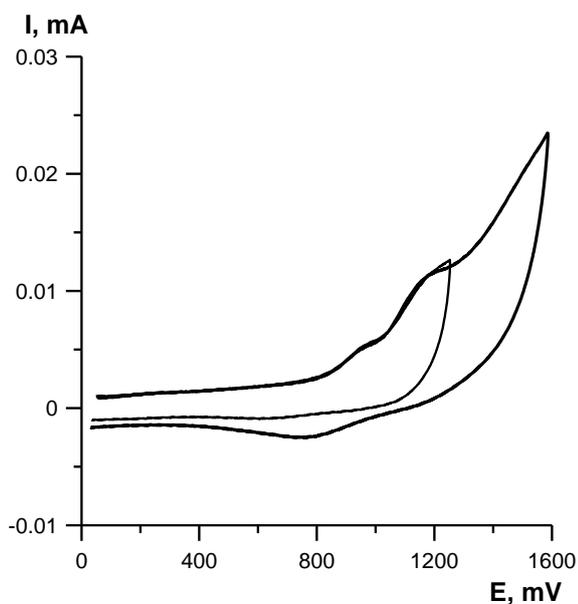


Рисунок П73. ЦВА процесса окисления лиганда **15** в растворе ацетонитрила (Au электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

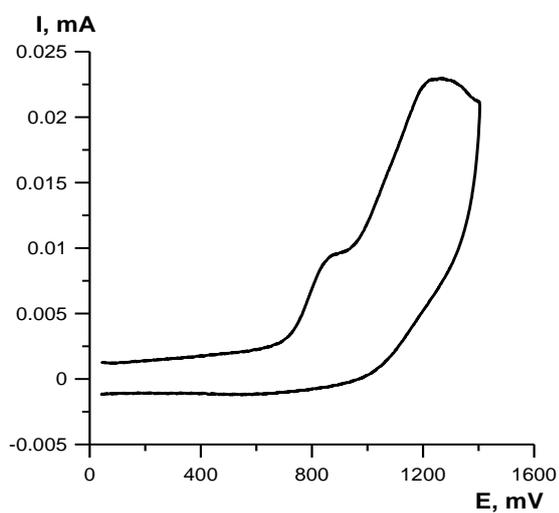


Рисунок П74. ЦВА процесса окисления лиганда **17** в растворе ацетонитрила (Au электрод, 0.1 М Bu_4NClO_4 , $C = 10^{-3}$ М).

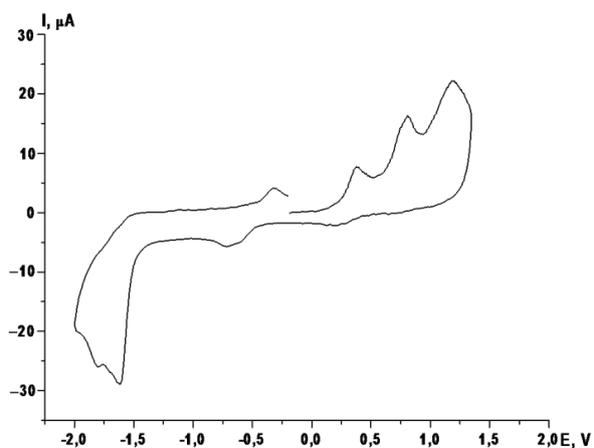


Рисунок П75. ЦВА соединения **36**, $C_{36} = 10^{-3}$ М в области -2.0 – 1.5 В (Pt, $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 3:1, 200 мВ/с, $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{водн}}$, Bu_4NBF_4).