

**МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА, ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ  
РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

---

**ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

На правах рукописи

Манжелий Евгений Александрович

**Новые серосодержащие терпиридины с расширенной системой  
сопряжения и их координационные соединения с родием и рутением**

02.00.03 – органическая химия

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н., профессор Белоглазкина Е. К.

д.х.н., доцент Мажуга А. Г.

Москва - 2014

## Содержание

1. Введение	4
2. Обзор литературы. Координационные соединения рутения и родия с терпиридиновыми лигандами	6
2.1. Синтез терпиридин-содержащих лигандов	6
2.1.1. Конденсация Крэнке и её модификации	6
2.1.2. Конденсация Поттса	11
2.1.3. Реакции кросс-сочетания	11
2.1.4. Другие синтетические подходы	12
2.2. Синтез комплексных соединений рутения и родия с 2,2':6',2"-терпиридинами	13
2.2.1. Синтез моно-лигандных комплексов рутения и родия	13
2.2.2. Синтез гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов	16
2.2.3. Синтез гетеролигандных бис-терпиридиновых комплексов	20
2.2.4. Синтез других терпиридинсодержащих комплексов	23
2.3. Свойства комплексов рутения и родия с терпиридиновыми лигандами	26
2.3.1. Электрохимические свойства	26
2.3.2. Каталитические свойства	28
2.3.3. Спектрофотометрические свойства	30
2.3.4. Биологические свойства	31
3. Обсуждение результатов	36
3.1. Синтез лигандов	36
3.1.1. Синтез исходных терпиридинов	36
3.1.2. Функционализация терпиридинов	37
3.1.2.а Синтез лигандов II группы	37
3.1.2.б Синтез лигандов III группы	40
3.1.2.в Синтез лигандов IV группы	42
3.2. Синтез комплексов рутения и родия с 2,2':6',2"-терпиридинами	45
3.2.1. Синтез бис-терпиридиновых комплексных соединений	46
3.2.1.а Синтез комплексных соединений с лигандами I группы	46
3.2.1.б Синтез комплексных соединений с лигандами II группы	49
3.2.1.в Синтез комплексных соединений с лигандами III группы	51
3.2.1.г Синтез комплексных соединений с лигандами IV группы	54
3.2.2. Синтез моно-терпиридиновых фенантролин-содержащих комплексов	56
3.2.2.а Выбор метода синтеза	56
3.2.2.б Синтез комплексных соединений с лигандами I и II групп	59
3.2.2.в Синтез комплексных соединений с лигандами III группы	63
3.3. Исследование физико-химических и биологических свойств полученных комплексных соединений рутения и родия	64
3.3.1. Электрохимическое исследование координационных соединений Rh(III) и Ru(II) с серосодержащими терпиридинами	64
3.3.1.а Исследование гомолигандные бис-терпиридиновых комплексов	64
3.3.1.б Исследование несимметричных комплексов	71
3.3.2. Исследование взаимодействия терпиридиновых лигандов и комплексов с золотыми наночастицами	74
3.3.3. Исследование биологической активности	78
3.3.3.а Исследование цитотоксичности координационных соединений	78

3.3.3.6 Исследование антибактериальной активности	79
4. Экспериментальная часть	81
4.1. Общие сведения	81
4.2. Синтез лигандов	82
4.2.1. Синтез исходных терпиридинов	82
4.2.2. Синтез лигандов II группы	85
4.2.3. Синтез лигандов III группы	88
4.2.4. Синтез лигандов IV группы	94
4.3. Синтез комплексных соединений	98
4.3.1. Синтез бис-терпиридиновых комплексных соединений	98
4.3.2. Синтез терпиридин-фенантролиновых комплексных соединений	98
5. Выводы	100
6. Список литературы	101
7. Приложение	124

## 1. Введение

Одним из важных направлений современной органической и неорганической химии являются синтез и исследование свойств координационных соединений на основе переходных металлов и гетероциклических органических лигандов. Области применения таких металлических комплексов: катализ различных типов химических превращений, моделирование природных металлоферментов, использование в медицинской практике, в аналитических целях, в оптике и микроэлектронике.

Поликонденсированные гетероциклические соединения - производные пиридина используются в качестве лигандов для получения комплексных соединений достаточно давно [1,2]. Одним из наиболее известных классов таких лигандов являются производные 2,2':6',2"-терпиридина. Их привлекательность для исследователей состоит в простоте получения комплексных соединений переходных металлов, изомерной чистоте последних в том случае, если для металла характерно октаэдрическое окружение, возможность создания линейных макромолекул [2,3]. В сочетании с возможностью варьирования химических и физических свойств путём модификаций лиганда, изменение архитектуры комплексных соединений (в том числе синтеза координационных соединений бис-, олиго- и политерпиридинов), выбор различных сочетаний ионов металлов в аддуктах [2-10] приводят к тому, что координационные соединения производных 2,2':6',2"-терпиридина являются активно изучаемым классом металлокомплексов. Интерес исследователей к данным соединениям подтверждают работы, посвящённые установлению механизмов образования и оптимизации синтеза 2,2':6',2"-терпиридинов и их координационных соединений [11,12].

Наиболее широко представлено в литературе комплексообразование терпиридиновых лигандов с переходными металлами 4-го периода. В то же время, координационные соединения с поздними переходными металлами описаны менее подробно. Рутений и родий представляют значительный интерес как металлы-комплексообразователи из-за способности получающихся комплексных соединений с различными 2,2':6',2"-терпиридинами к поглощению в видимой области спектра, соответствующей энергии переноса заряда от металла к лиганду. В результате этого получающиеся комплексные соли наряду с высокой устойчивостью обладают рядом интересных физико-химических свойств [13,14]. Они могут найти применение при создании новых материалов благодаря наличию фотолюминесцентных свойств [3,5,9, 15-17], могут участвовать в различных каталитических, электрохимических и фотохимических процессах [18-26], в качестве фотосенсибилизаторов [27-36]. Также

имеются данные о проявлении рутений-терпиридиновыми комплексами биологической активности [37-43].

Другим направлением исследований в области химии и материаловедения, открывающим широкие перспективы последующего применения и получившим в последнее время значительное распространение, является изучение модифицированных наночастиц (НЧ) золота [44-46]. Модификация поверхности золотых НЧ открывает возможность придать получаемому наноматериалу необходимые физические и химические характеристики. Часто для модификации используются бифункциональные молекулы, в структуру которых входят две соединённые фрагментом-линкером группировки. Одна отвечает за связывание с поверхностью золота («аурофильная»), а другая - за наличие требуемых физических или химических свойств; ею могут быть флуорофор, хромофор, рецептор или электрохимически активная группа [47,48]. Как правило, в роли аурофильной группировки выступают серосодержащие фрагменты: тиолы, политиолы, сульфиды, дисульфиды, производные тиомочевины, ксантогенаты и дитиокарбаматы [45,46,49-54]. Их использование обусловлено высокой энергией образующейся при хемосорбции на золотой поверхности связи Au-S, и, как следствие, устойчивостью получаемых материалов.

Целью настоящей работы явилась разработка методов синтеза ранее не описанных бифункциональных лигандов, имеющих в своём составе аурофильный и фенилтерпиридиновый фрагменты. Наличие дополнительного бензольного цикла, сопряженного с терпиридиновой системой, приводит к уменьшению разницы в энергиях между ВЗМО и НСМО лиганда. В свою очередь, уменьшение энергетической щели между граничными орбиталями должно приводить к облегчению переноса электрона с ВЗМО на НСМО и соответствующему изменению спектральных и фотохимических свойств лигандов и их производных. В работе описаны также синтез и исследование физико-химических свойств комплексных соединений переходных металлов (преимущественно, Ru(II) и Rh(III)) на основе полученных терпиридинов и изучение взаимодействия наночастиц золота с некоторыми полученными лигандами и комплексами.

## 2. Обзор литературы. Координационные соединения рутения и родия с терпиридиновыми лигандами

### 2.1. Синтез терпиридин-содержащих лигандов.

**2.1.1. Конденсация Крёнке и её модификации.** Одним из наиболее распространённых в настоящее время способов получения соединений, содержащих фрагмент 2,2':6',2''-терпиридина, является метод, предложенный Крёнке в 1976 году, который основан на образовании центрального кольца терпиридиновой системы [55]. Механизм реакции состоит в последовательных альдольно-кетоновой конденсации между 2-ацетилпиридином и альдегидом с образованием енона, присоединении по Михаэлю второй молекулы 2-ацетилпиридина, замещении одного из атомов кислорода в образовавшемся 1,5-дикетоне на азотсодержащую группировку и последующих циклизации и окислительной ароматизации.

Рассматривая подробнее данный метод, можно отметить, что на данный момент известно несколько его синтетических модификаций, сохраняющих описанный выше общий подход к созданию терпиридинового фрагмента.

Так, одна из первых успешно применённых для синтеза производных 4'-арилзамещённых 2,2':6',2''-терпиридинов методик состоит в трёхкомпонентной реакции между двумя эквивалентами 2-ацетилпиридина, эквивалентом моно- или дизамещённого бензальдегида и избытком ацетата аммония, проходящей при кипячении в ацетамиде. Несмотря на то, что сама конденсация представляет собой одностадийный процесс, последующее выделение терпиридинов и их очистка требует ещё нескольких экспериментальных стадий [27,56-60]. Это приводит к усложнению синтетической схемы и, как следствие, к достаточно низким выходам целевых продуктов (схема 1), что является одним из основных недостатков данной методики.

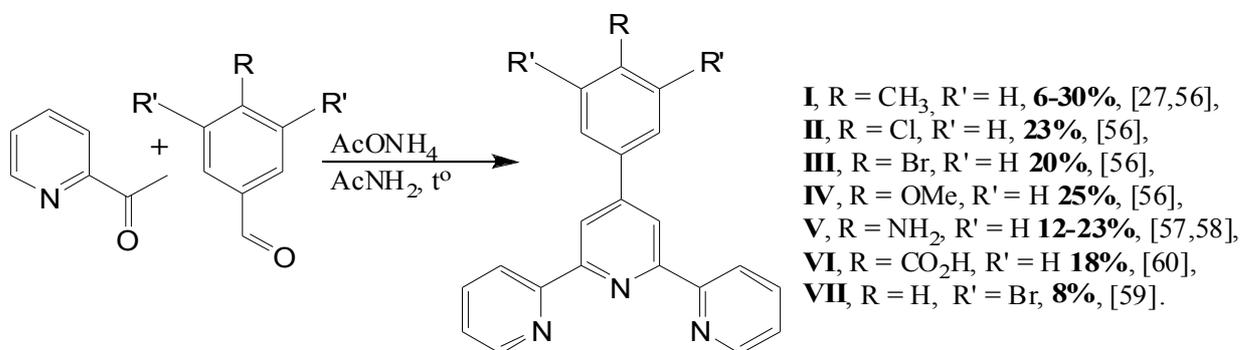


Схема 1. Синтез терпиридинов путём трёхкомпонентной конденсации в ацетамиде.

Другая распространённая методика состоит в проведении конденсации в два этапа. Вначале реакция протекает до образования 1,5-дикетона, который затем циклизуется в присутствии источника ионов аммония. Необходимым для ароматизации окислителем

выступает кислород воздуха. Данный подход применяется для синтеза различных 4'-арилзамещённых 2,2':6',2''-терпиридинов. В наиболее часто встречающейся синтетической схеме два эквивалента 2-ацетилпиридина вводятся в реакцию с ароматическим альдегидом в спирте в присутствии водного раствора щёлочи при комнатной температуре. После длительного перемешивания выделяется 3-арил-1,5-бис(2-пиридил)пентан-1,5-дион. Дальнейшая его циклизация в 4'-арил-2,2':6',2''-терпиридин проводится при кипячении в присутствии избытка ацетата аммония в этаноле [57,58, 61-63] или уксусной кислоте [64,65]. Суммарные по обеим стадиям выходы целевых продуктов по данной методике остаются невысокими и в большинстве случаев не превышают 25%. Данная синтетическая последовательность представлена на схеме 2.

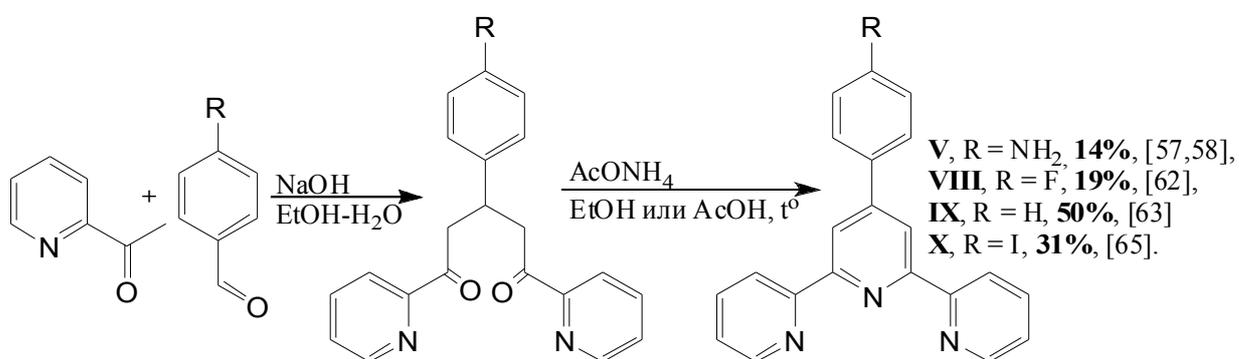


Схема 2. Схема двухстадийной реакции конденсации с выделением 1,5-дикетона.

Модификация описанной выше методики представлена в работах [40,66,67]. Основное её отличие состоит в том, что конденсация 2-ацетилпиридина и ароматического альдегида [40,67] или пиридинкарбальдегида [66] протекает в полиэтиленгликоле (ПЭГ 300) при 0°C. Дальнейшая циклизация проводится без выделения 1,5-дикетона после добавления источника ионов аммония в реакционную смесь. Применение такого синтетического подхода позволило повысить выход до средних значений (схема 3).

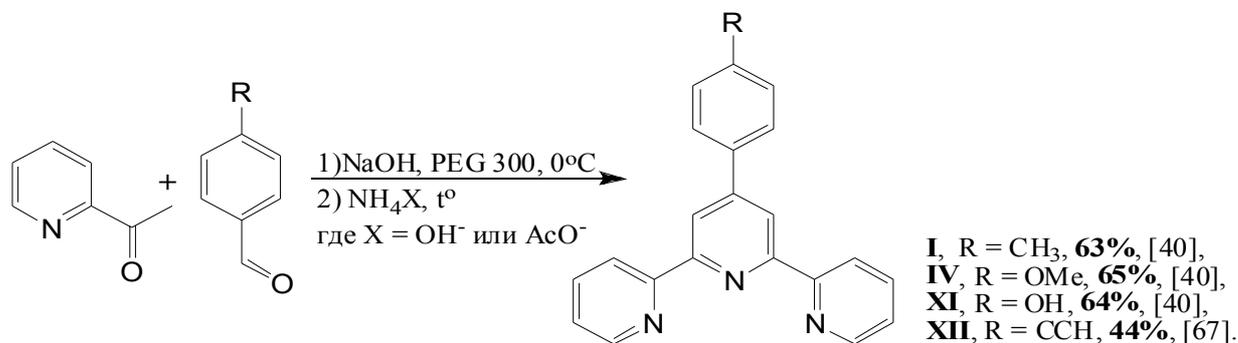


Схема 3. Общая схема синтеза производных 2,2':6',2''-терпиридина в ПЭГ.

Несколько иная реализация представленного метода описана в работах [10,68,69]. Их авторы получали требуемые 1,5-дикетоны путём перетирирования 2-ацетилпиридина и соответствующего ароматического альдегида со щёлочью в ступке. Образовавшиеся

пастообразные продукты промывались водно-спиртовым раствором и отфильтровывались, а затем вводились в реакцию с источником ионов аммония. Пример синтеза соединений, полученных по данной методике, представлен на схеме 4.

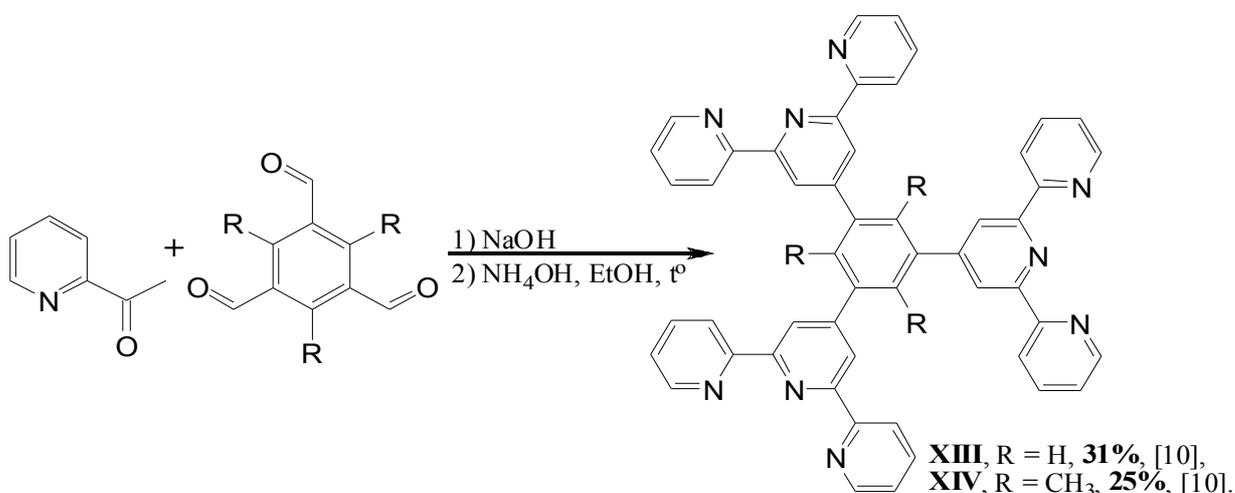


Схема 4. Синтез тритопных лигандов, представленный в работе [10].

В работе [70] представлена модификация данного двухстадийного подхода. Её основное отличие состоит в использовании трет-бутилата калия в тетрагидрофуране в качестве основания. Спиртовой раствор ацетата аммония вводили в реакционную смесь без выделения 1,5-дикетона. Авторам удалось добиться выделения целевых 4'-арилзамещённых 2,2':6',2''-терпиридинов со средними выходами.

Похожий синтетический подход был применён в работе [71]. На первой стадии конденсации подвергались этиловый эфир пиколиновой кислоты и ацетон под действием гидрида натрия. Образовавшийся 1,5-ди(2'-пиридил)пентан-1,3,5-трион затем в присутствии ацетата аммония превращали в 2,6-бис(2'-пиридил)-4-пиридон (схема 5), являющийся таутомерной формой 4'-гидрокси-2,2':6',2''-терпиридина – удобного исходного соединения для широкого ряда функционализированных терпиридинов без арильного заместителя в 4'-положении [71-77].

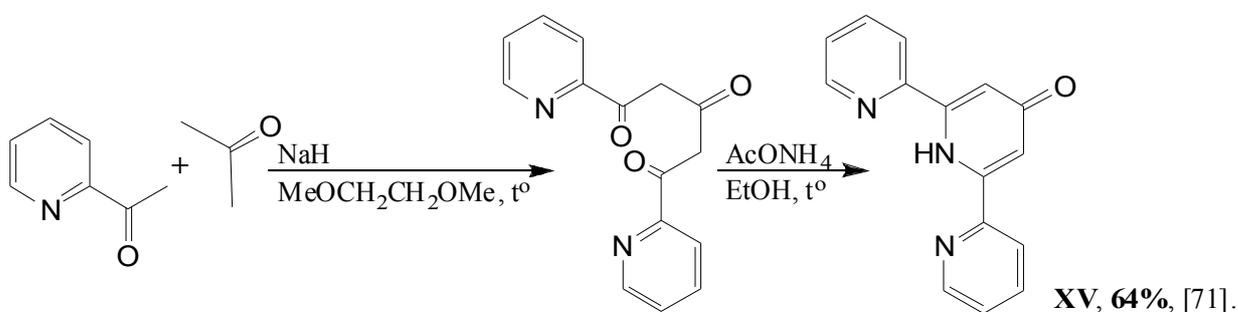
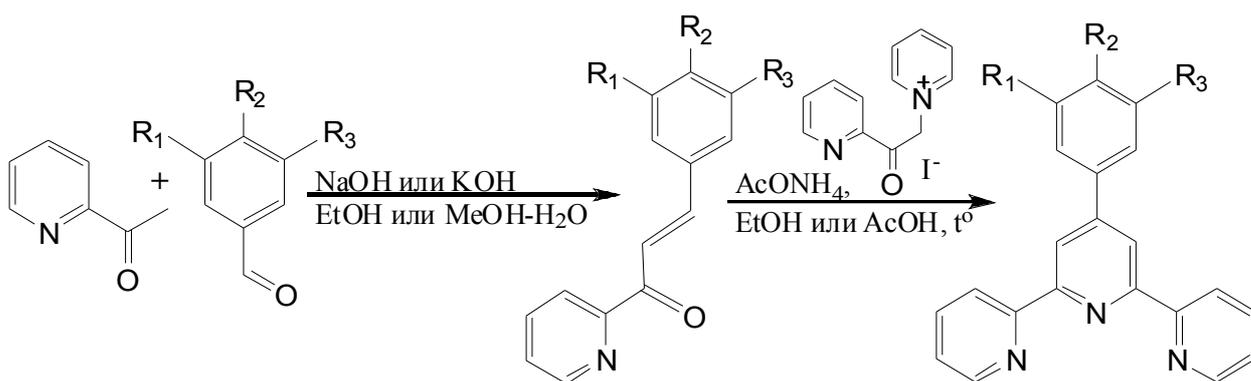


Схема 5. Синтез 2,6-бис(2'-пиридил)-4-пиридона.

Другой двухстадийный метод, основанный на получении на первой стадии  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона из 2-ацетилпиридина и альдегида с последующим введением его

в реакцию конденсации с *N*-{2-(2-пиридил)-2-оксоэтил}пиридиный иодидом для получения 4'-арилзамещённых 2,2':6',2"-терпиридинов, также нашёл широкое применение в синтетической практике [11,28,29,36,61,70,78-80]. Использование *N*-{2-(2'-пиридил)-2-оксоэтил}пиридиный иодида позволяет добиваться более высоких степеней конверсии енона в дикетон из-за более нуклеофильного характера его метиленовой группы по сравнению с метильной группой 2-ацетилпиридина. Вначале проводят реакцию между равными количествами 2-ацетилпиридина и альдегида в спирте в присутствии водного раствора щёлочи. На второй стадии 1-(2'-пиридил)-2-пропен-1-он конденсируют с иодидом *N*-{2-(2'-пиридил)-2-оксоэтил}пиридиния в присутствии ацетата аммония при кипячении в спирте [29,36,61,70,78] или ледяной уксусной кислоте [11,28,79,80]. Общая схема синтеза по данной методике представлена ниже. Такой метод позволяет получать 4'-алкилзамещённые терпиридины [81,82]. Сходная с вышеописанными синтетическая схема была представлена в работе [83]. Её основным отличием являлось то, что на первой стадии в качестве основания использовался диэтиламин, а не щёлочь.



- III**,  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Br}$ , **44-62%**, [11,79],  
**VII**,  $R_1 = R_3 = \text{Br}$ ,  $R_2 = \text{H}$ , **75%**, [36],  
**XVI**,  $R_1 = R_2 = \text{OMe}$ ,  $R_3 = \text{H}$ , **27-36%**, [28,29],  
**XVII**,  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{NO}_2$ , **52%**, [70],  
**XVIII**,  $R_1 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Ph}$ , **42%**, [78],  
**XIX**,  $R_1 = R_3 = \text{Br}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ , **24%**, [80],  
**XX**,  $R_1 = R_3 = \text{I}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ , **55%**, [80].

Схема 6. Синтез 4'-арил-2,2':6',2"-терпиридинов с выделением  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона.

Замена иодида *N*-{2-(2'-пиридил)-2-оксоэтил}пиридиния на одно из его производных позволяет расширить круг продуктов, получаемых по данному методу. Так, получение соли пиридиния из 4-замещённых 2-ацетилпиридинов позволяет вводить заместители в 4-ое положение 2,2':6',2"-терпиридинового фрагмента, получая тем самым его несимметричные производные [33,84]. Такой синтез представлен на схеме 7.

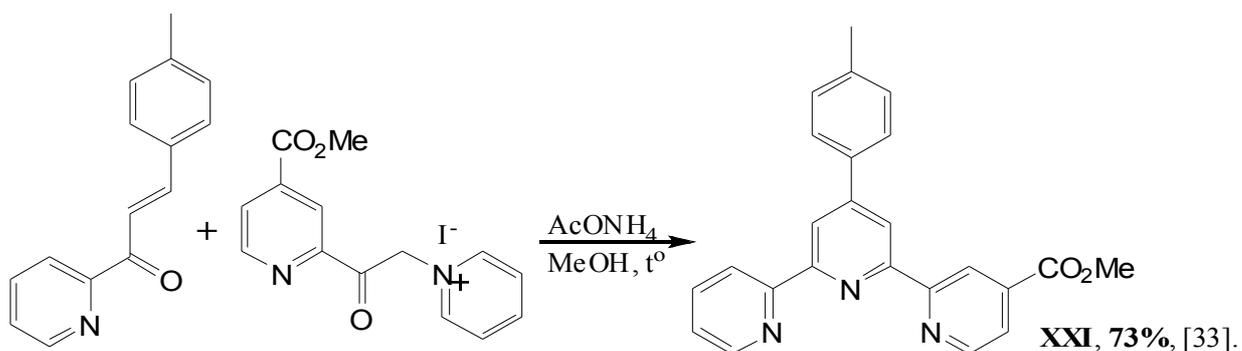


Схема 7. Синтез 4-метоксикарбонил-4'-*n*-толил-2,2':6',2''-терпиридина.

Иная вариация общего двухстадийного подхода представлена в работе [85], где замена иодида *N*-{2-(2'-пиридил)-2-оксоэтил}пиридиния на 2,6-ди[2-(1-пиридил)-1-оксоэтил]пиридин диiodид, а 2-азахалкона на 3-(арил)-1-фенил-2-пропенон позволила авторам выделить ряд 4,4''-дифенил-6,6''-диарил-2,2':6',2''-терпиридинов.

Наряду с представленными выше вариантами конденсации Крёнке в настоящее время часто применяют другую её одностадийную модификацию. Реакция проводится в спиртовом растворе щёлочи между двумя эквивалентами 2-ацетилпиридина и одним эквивалентом альдегида (в большинстве случаев, ароматического) в присутствии водного раствора аммиака. Синтез проводится от нескольких часов до трёх суток при комнатной температуре или при несильном нагревании. Данный подход (схема 8) представлен в работах [8,25,35,43,69,86-96].

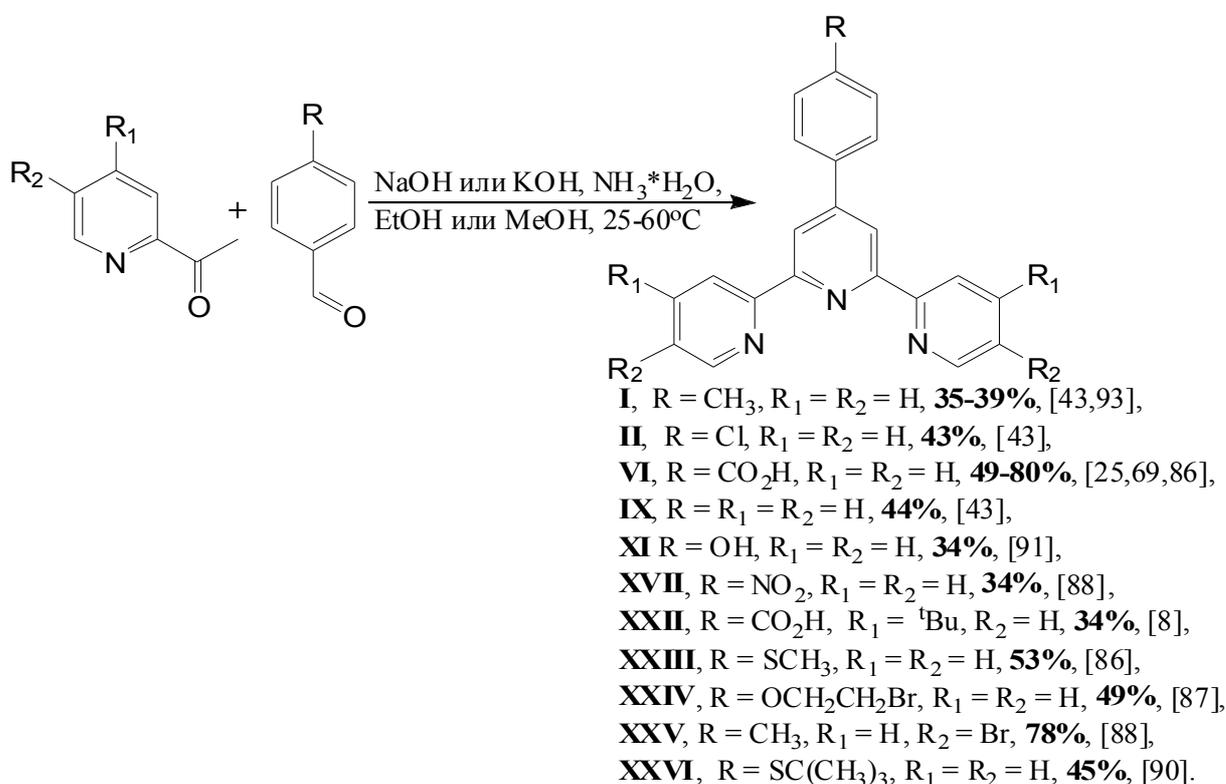


Схема 8. Примеры использования одностадийной модификации реакции Крёнке.

**2.1.2. Конденсация Поттса.** Другим способом получения 2,2':6',2''-терпиридинов с заместителями в 4'-положении является конденсация Поттса. На первой стадии из 2-ацетилпиридина или его производного получают енолят, который затем вводят в реакцию с сероуглеродом в присутствии метилиодида. Образовавшийся дитиоацеталь  $\alpha$ -оксокетона далее реагирует с одним эквивалентом калиевого енолята 2-ацетилпиридина с образованием неопределённого 1,5-дикетона, который при кипячении в уксусной кислоте с ацетатом аммония циклизуется в 4'-метилтио-2,2':6',2''-терпиридин (схема 9), с возможностью последующей замены метилтиогруппы или обессеривания [76,97,98].

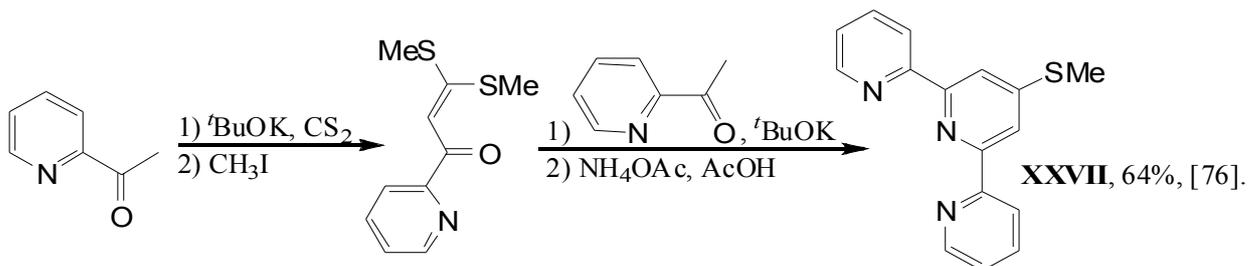


Схема 9. Синтез 4'-метилтио-2,2':6',2''-терпиридина.

**2.1.3. Реакции кросс-сочетания.** Альтернативным методом синтеза терпиридинов является сборка гетероциклического каркаса путём проведения реакций кросс-сочетания между производными пиридина. Как правило, для этого используется методика Стилле [99-101] (схема 10). Она обладает рядом преимуществ, таких как:

- 1) возможность проведения реакции практически с любыми исходными реагентами;
  - 2) простота выделения продукта;
  - 3) целенаправленное введение функциональных групп почти в любые положения.
- Использование пиридингалогенидов и триалкилстанилпиридинов в различных комбинациях придаёт данному методу широкие синтетические возможности.

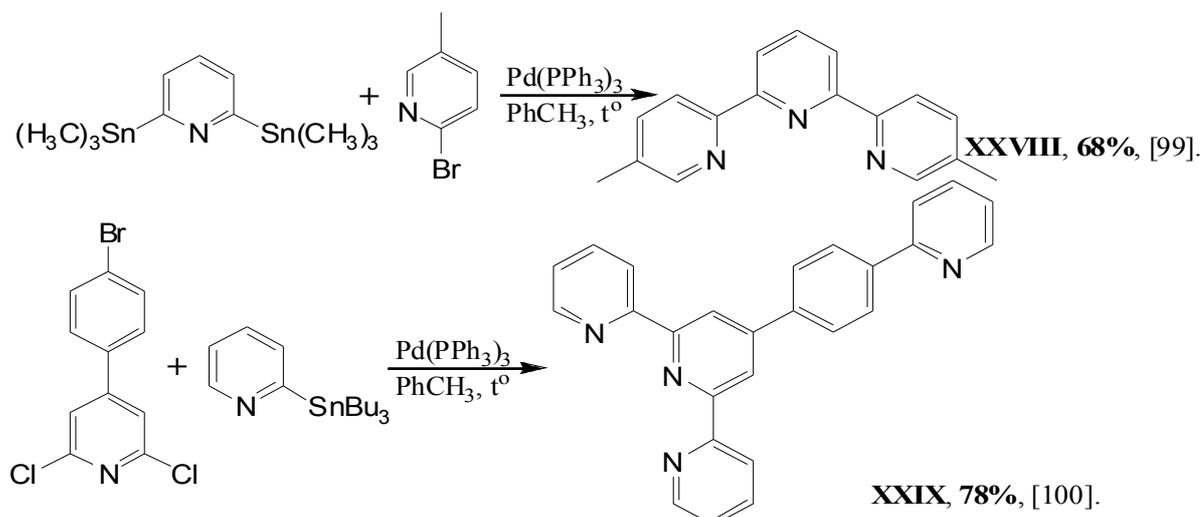


Схема 10. Соединения, полученные по методике Стилле.

**2.1.4. Другие синтетические подходы.** Кроме представленных выше, известны ещё несколько частных методов получения 2,2':6',2"-терпиридина и его производных. В ходе работы [102] был синтезирован 6,6"-диметил-2,2':6',2"-терпиридин по следующей схеме: на первой стадии из 6,6"-диметил-2-ацетилпиридина и *N,N*-диметилгидразина получали *N,N*-диметилгидразон. Далее в результате реакции с метилиодидом получали иодид *N,N,N*-триметилгидразония, который затем под действием тетрафторбората натрия был переведён в соответствующий тетрафторборат *N,N,N*-триметилгидразония. В результате его пиролиза при 200°C был получен целевой продукт.

В ходе работы [103] по синтезу ряда производных 3-нитропиридина из *N*-метил-3,5-динитро-2-пиридона в качестве единственного терпиридина был получен 5,5"-динитро-2,2':6',2"-терпиридин. Вторым исходным реагентом был 2,6-диацетилпиридин. Реакция проводилась в одну стадию нагреванием в автоклаве в метанольном растворе аммиака (схема 11).

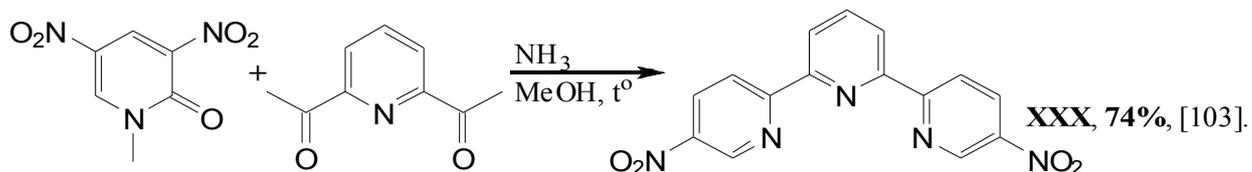


Схема 11. Синтез 5,5"-динитро-2,2':6',2"-терпиридина.

Интересный двухстадийный метод синтеза 2,2':6',2"-терпиридина был представлен в работе [104]. На первой стадии из 2-ацетилпиридина и ДМФА получали енамин, который на второй конденсировали с калиевой солью 2-ацетилпиридина.

Авторами работы [105] был предложен новый путь синтеза 2,2':6',2"-терпиридина и 4,4"-диметил-2,2':6',2"-терпиридина. На первой стадии из 2,6-диацетилпиридина и циклогексиламина был получен 2,6-бис(*N*-циклогексилацетимидил)пиридин, который затем вводили в реакцию с защищёнными 3-бромпропиламинами и после  $\alpha$ -алкилирования, снятия защитных групп и трансаминирования получали соответствующие тетрагидропиридины с высокими выходами. При комнатной температуре их хлорировали *N*-хлорсукцинимидом в тетрахлориде углерода, полученные тетрахлорзамещённые соединения сразу же под действием метилата натрия при комнатной температуре ароматизировали с образованием целевых соединений (схема 12).

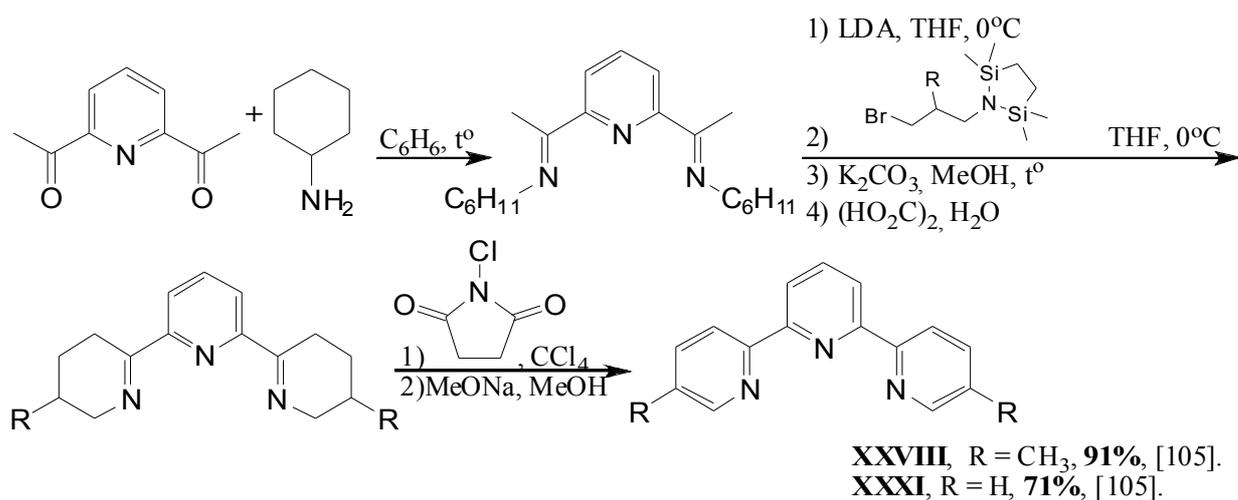


Схема 12. Синтез симметричных 2,2':6',2''-терпиридинов.

## 2.2. Синтез комплексных соединений рутения и родия с 2,2':6',2''-терпиридинами.

Производные 2,2':6',2''-терпиридина, будучи тридентатными лигандами, могут образовывать с металлами, для которых характерно шестичленное координационное окружение, в частности, с рутением и родием, как моно-лигандные, так и бис-лигандные комплексные соединения.

**2.2.1. Синтез моно-лигандных комплексов рутения и родия.** Как правило, такой синтез проводится при кипячении терпиридина и соли металла в присутствии одного эквивалента или небольшого избытка лиганда в полярном растворителе (чаще всего в этаноле). Образовавшийся аддукт моноприсоединения отделяют из охлажденной реакционной смеси фильтрованием. Для получения координационных соединений Ru(III) в подавляющем большинстве случаев исходят из хлорида рутения или одного из его гидратов. В качестве лигандов может выступать широкий ряд функционализированных производных 2,2':6',2''-терпиридина. Соли состава Ru(tpy)Cl<sub>3</sub> обладают высокой стабильностью и плохо растворимы в холодном спирте, поэтому выделять их удаётся с высокими выходами [6,26,31,40,64,70,72,75,79,80,84,106-121]. Данная методика хорошо подходит и для синтеза моно-лигандных комплексных солей родия [91,107,122,123]. В качестве примера на схеме 13 представлен синтез одного из родий-терпиридиновых комплексов.

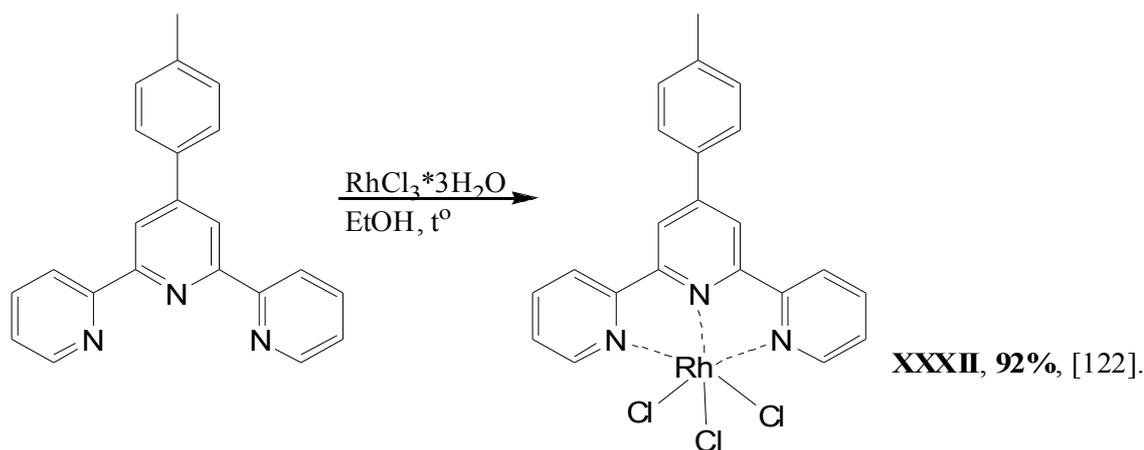


Схема 13. Пример синтеза моно-лигандного комплексного соединения родия.

Интересная синтетическая модификация представленного метода предложена в работе [114]. На первой стадии было получено координационное соединение трихлорида рутения и фенилизопропилсульфида, которое на второй стадии вводилось в реакцию комплексообразования с 2,2':6',2''-терпиридином. Преимуществами данного подхода, по мнению авторов, являются возможность использования в реакции комплексообразования с терпиридином различных растворителей, а не только таких полярных как спирты, и лёгкость очистки целевого комплекса. Недостатком же является снижение общего выхода.

Проведение реакций комплексообразования описано не только для трихлоридов Ru(III), но и для производных Ru(II). В работах [82,124-126] в качестве исходного соединения использовался  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ , который при кипячении в спирте с одним эквивалентом терпиридинового лиганда образовывал аддукт состава  $(\text{tpy})\text{Ru}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ . Соединения такого типа обладают лучшей растворимостью, чем комплексы состава  $\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3$ , что делает их более удобными промежуточными соединениями для последующих преобразований. Пример получения такого комплекса приведен ниже.

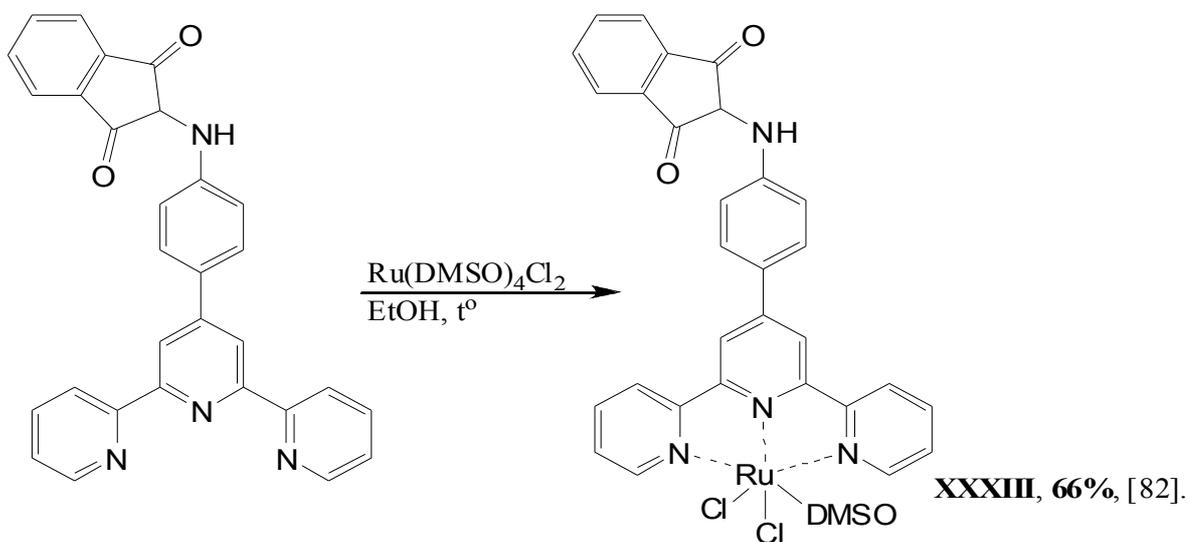


Схема 14. Схема синтеза комплексного соединения состава  $\text{LRu}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$ .

В качестве альтернативного исходного соединения для получения моно-лигандных комплексов двухзарядного рутения может применяться соль состава  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_2]_n$ . В работе [127] описан синтез с использованием этого реагента. Также известно о получении комплекса состава  $[\text{Ru}_2\text{L}_2]\text{Cl}_4$  (L – терпиридин-содержащий лиганд), исходя из  $\text{RuCl}_3$  в условиях микроволнового облучения в присутствии гидрата гидразина в качестве восстановителя.

Из литературы известно также о получении родий-терпиридиновых комплексов, в которых металл имеет степень окисления +1. В работе [19] соль состава  $[\text{RhHal}(\text{COD})]_2$  (COD = 1,5-циклооктадиен; Hal = Cl или Br) вводилась в реакцию с терпиридином в толуоле или в этаноле при комнатной температуре. Выпадавшее в осадок целевое соединение выделяли с количественным выходом (схема 15).

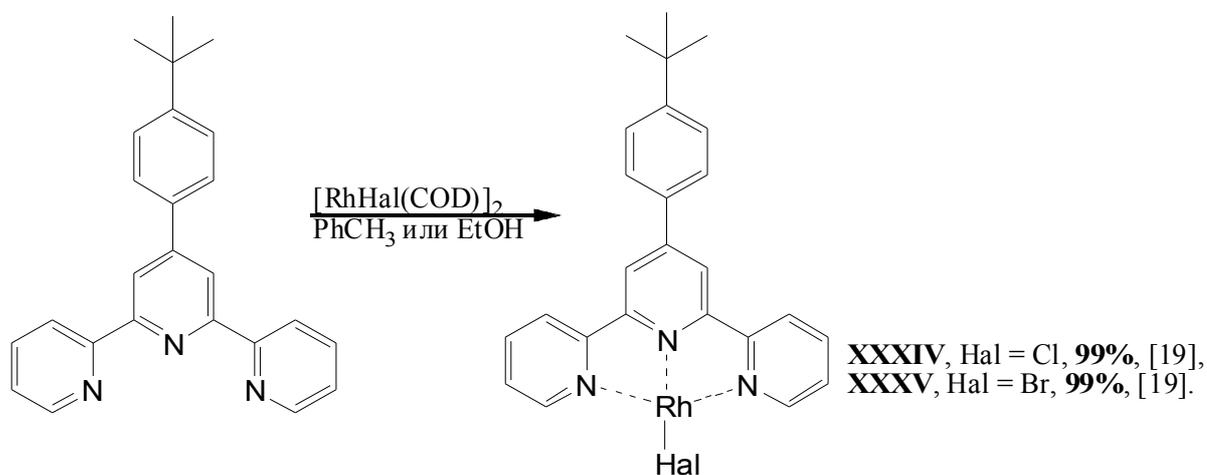


Схема 15. Синтез комплексного соединения Rh(I).

моно-лигандные комплексы рутения и родия являются удобными структурными фрагментами для последующего синтеза более сложных координационных соединений. В подавляющем большинстве работ моно-лигандные комплексы использовались для синтеза бис-лигандных соединений и вводились в последующие реакции без предварительной очистки [75,84,106,110,112,113,119,120]. В некоторых случаях моно-лигандные комплексы подвергали реакциям ионного обмена: хлорид-ионы замещались на различные ионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ), и вводились дополнительные катионы [30,31,70,84,116,117,126,127,129,130]. Пример такого синтеза приведён на схеме 16.

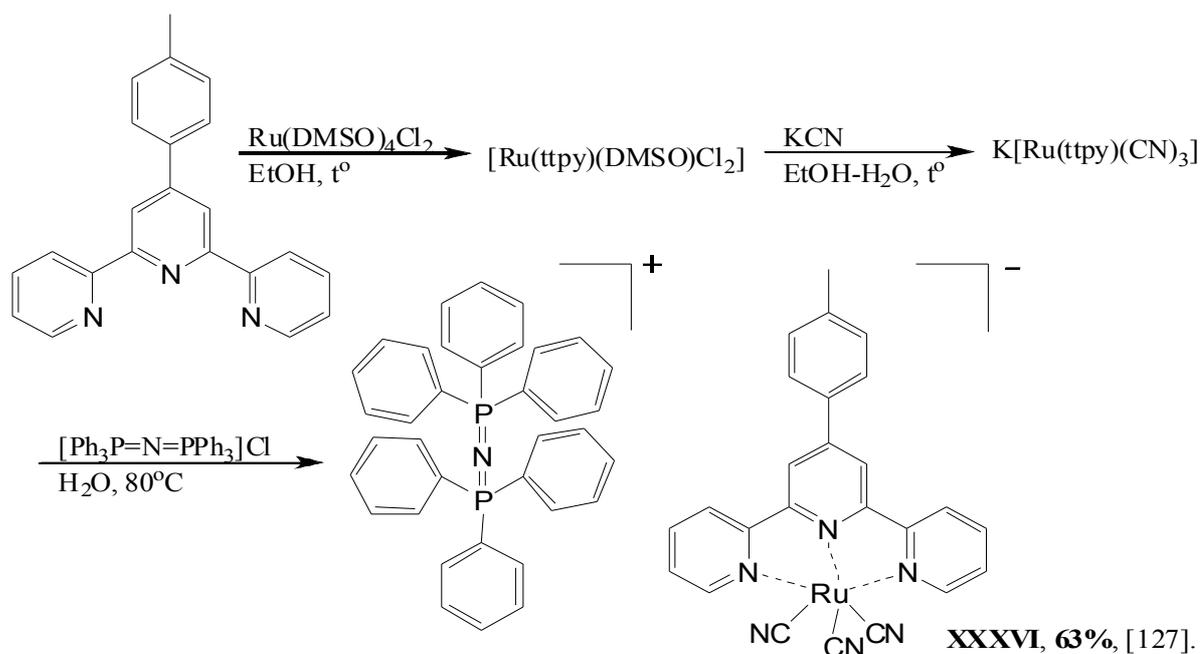


Схема 16. Пример синтеза комплексного соединения рутения, включающего реакции ионного обмена.

**2.2.2. Синтез гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов.** При введении в реакцию с моно-лигандным координационным соединением второго эквивалента лиганда, идентичного входящему в состав комплекса, образуется гомолигандный бис-терпиридиновый комплекс. Так в работах [106,112,122] соли состава  $\text{LMCl}_3$  ( $\text{L}$  = терпиридиновый лиганд,  $\text{M}$  = Ru или Rh) были введены в реакции со вторыми эквивалентами соответствующих лигандов  $\text{L}$  при кипячении в полярных растворителях (как правило, в спиртах или спиртосодержащих смесях) в течение длительного времени. На второй стадии получения бис-лигандных комплексных соединений проводили обмен хлорид-анионов на гексафторфосфат-анионы с целью осаждения комплексов из раствора. Соли состава  $[\text{M}(\text{L})_2](\text{PF}_6)_n$  ( $n = 2$  при  $\text{M} = \text{Ru}$ ;  $n = 3$  при  $\text{M} = \text{Rh}$ ) выделяли фильтрованием с последующей очисткой. Восстановителем Ru(III) до Ru(II), по-видимому, является спирт. В работах [40,64,78,86] на первой стадии в реакционную смесь в качестве восстановителя Ru(III) дополнительно вводили N-этилморфолин (схема 17).

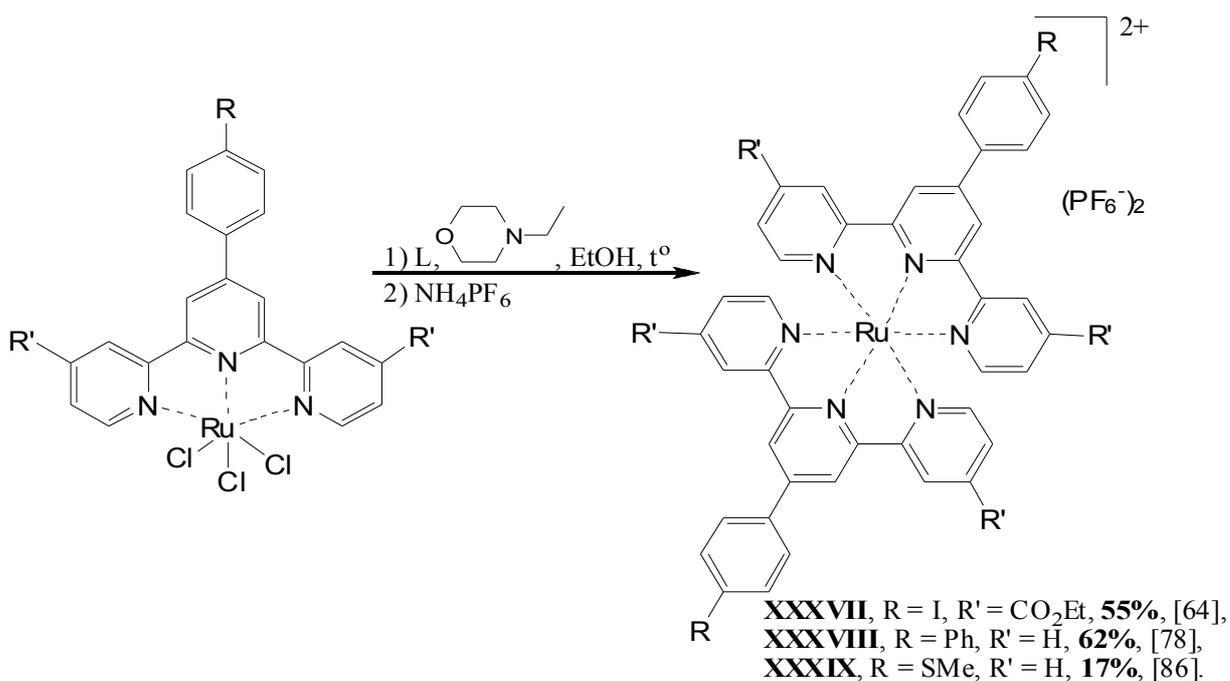


Схема 17. Синтез гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов из соответствующих моно-терпиридиновых производных.

Перед введением в координационное окружение металла второй молекулы терпиридина в ряде случаев производится обмен хлорид-ионов из ближней сферы комплекса состава  $LMCl_3$  на молекулы растворителя (как правило, ацетона) за счёт проведения реакции с нитратом, борфторидом или трифлатом серебра. Это облегчает дальнейшее введение органического лиганда во внутреннюю сферу металла. Объёмные противоионы, такие как  $NO_3^-$ ,  $BF_4^-$  или  $TfO^-$ , находятся во внешней координационной сфере. Использование этого синтетического приёма при получении гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов описано в работах [6,80,110,113].

В настоящее время более распространён иной способ получения комплексных соединений с гомолигандным окружением. Он состоит в одностадийном синтезе из хлорида металла и двух эквивалентов терпиридина. Комплексообразование проводится при длительном нагревании, обычно, в этиловом спирте или этиленгликоле. Далее в подавляющем большинстве случаев проводят ионный обмен посредством добавления водного раствора гексафторфосфата, реже используются перхлорат или нитрат. Целевые продукты выпадают на второй стадии в осадок; при этом, часто их необходимо подвергать дополнительной очистке хроматографическими методами. Такой метод синтеза рутений-терпиридиновых комплексов нашёл широкое применение в синтетической практике и освещён в работах [2,6,29,33,62,80,88,89,98,100,121,131-136], также он подходит для получения гомолигандных бис-терпиридиновых координационных соединений родия [58,137]. На схеме 18 представлены соединения, полученные по данной методике.

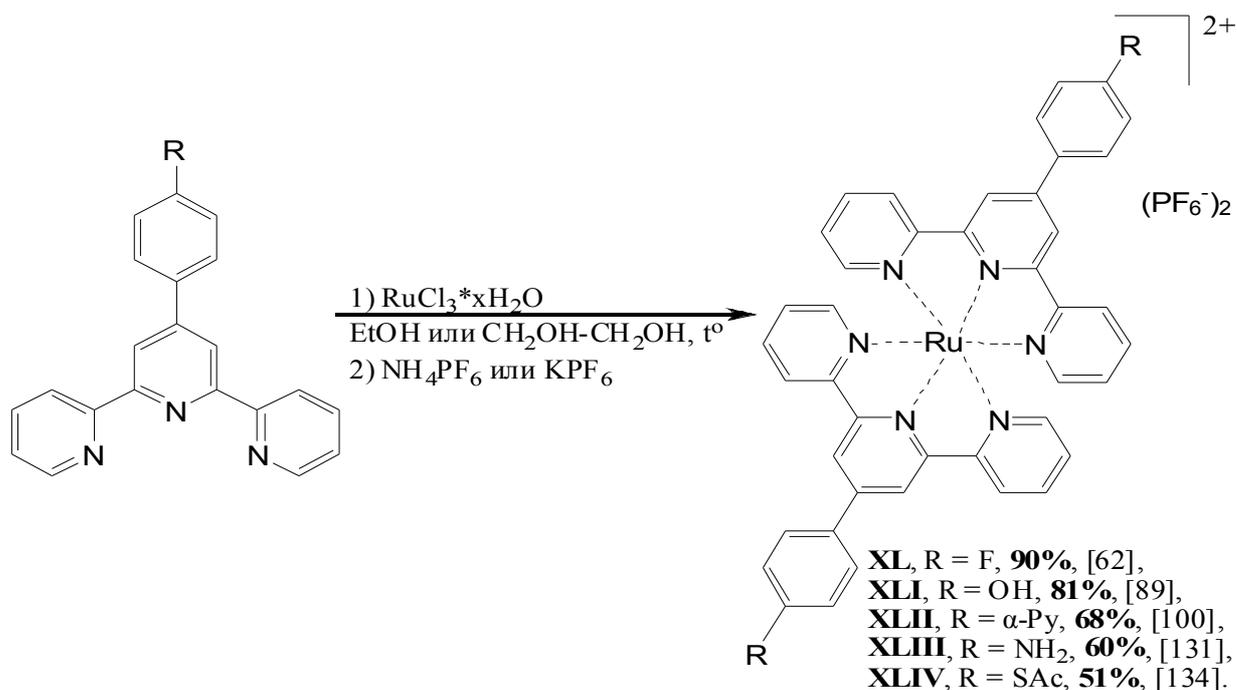


Схема 18. Примеры синтеза гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов.

Модификацией описанной выше схемы является использование микроволнового излучения на первой стадии вместо термического воздействия [96,107,138]. Такой подход позволяет значительно сократить время реакции при сохранении высоких выходов целевых продуктов.

Реакции образования бис-терпиридиновых комплексных соединений Ru(II) как из гидратов трихлорида рутения, так и из моно-лигандных комплексов Ru(III) являются окислительно-восстановительными. Как видно из представленных выше примеров, в роли восстановителя может выступать растворитель, но иногда его дополнительно вводят в реакцию комплексообразования на стадии введения хелатных молекул. В качестве восстановителя чаще всего используют N-этилморфолин [102,139,140], известно также о применении в этих целях аскорбата натрия [34].

Другим известным приёмом, нашедшим применение в синтезе бис-терпиридиновых комплексов рутения, является проведение реакции обмена с солями серебра, связывающего хлорид-анионы. Ненуклеофильный характер противоионов этих солей приводит к тому, что внутренняя координационная сфера металла оказывается легко доступной для терпиридинового лиганда. Этот подход в некоторых вариациях представлен в работах [79,87,141-143]. Синтез ряда координационных соединений по данной методике представлен на схеме 19.

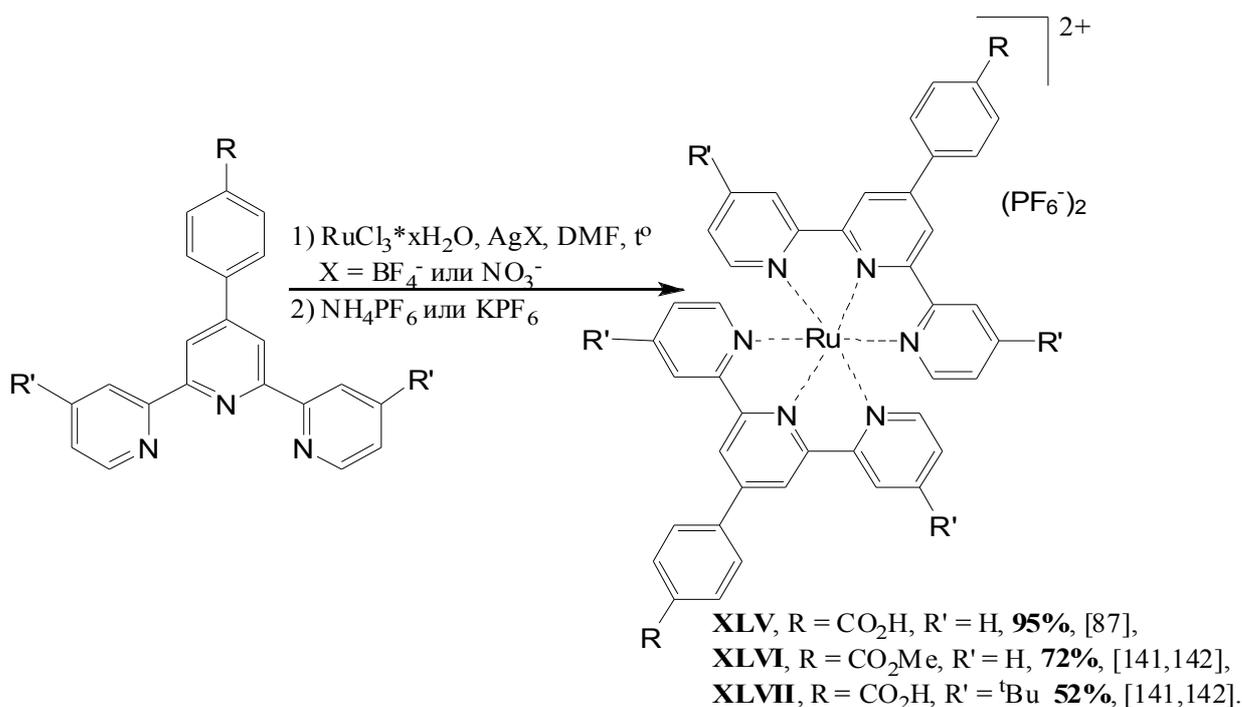


Схема 19. Комплексы рутения, полученные с использованием солей серебра.

Как и при получении моно-лигандных координационных соединений, в синтезе гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов возможно использовать в качестве исходного соединения  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ . Использование этой соли позволяет выделять целевые продукты с достаточно высокими выходами без введения в реакционную смесь дополнительных реагентов (восстановителя или соли серебра) [10,58,82,125,144-148]. Пример синтеза бис-терпиридинового комплекса по этой методике приведён на схеме 20.

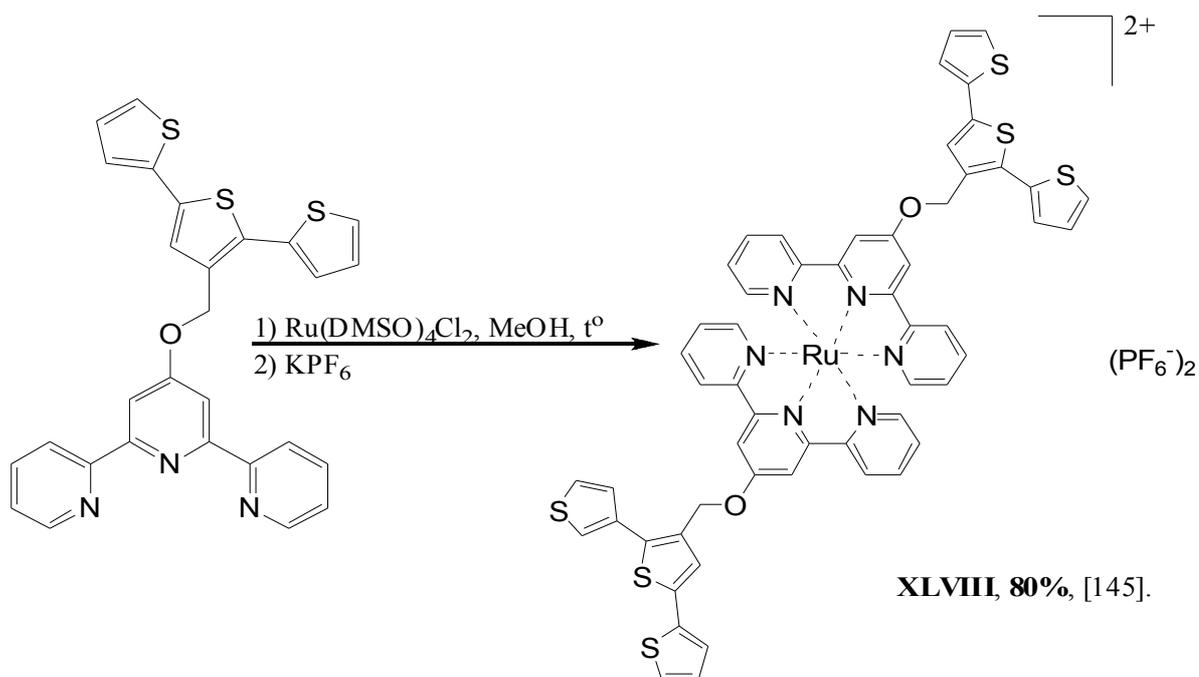


Схема 20. Синтез бис-терпиридинового комплекса Ru(II) из соответствующего лиганда и  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ .

### 2.2.3. Синтез гетеролигандных бис-терпиридиновых комплексов.

Гетеролигандные координационные соединения представляют собой обширный класс металл-терпиридиновых производных. Первоначальный подход к получению таких веществ состоял в проведении реакции комплексообразования между солью металла и смесью двух производных терпиридина, взятых в соотношении 1:1 [2,4]. Однако, необходимость разделения получающихся статистически продуктов и, как следствие, низкие выходы целевых продуктов потребовали поиска иного пути к получению гетеролигандных бис-терпиридиновых комплексов. На данный момент наиболее распространён двухстадийный метод, основанный на получении на первом этапе моно-терпиридиновой соли (см. разд. 2.1.1.) с последующим введением её в реакцию комплексообразования с другим терпиридином. Как и для гомолигандных комплексов, вторая стадия комплексообразования обычно проводится при кипячении в спирте (метаноле, этаноле) или в спиртосодержащих смесях [91,135,137,149-151], в этиленгликоле [28,29,38,57,135,136,139], в диметилформамиде или в диметилацетамиде [57,60,152]. Известно также об использовании микроволновой активации [90].

Популярным вариантов данного метода является введение в реакцию смесь дополнительного восстановителя – *N*-этилморфолина при кипячении моно-лигандного терпиридинового комплекса трихлорида рутения с эквивалентным количеством другого терпиридина [9,32,40,37,61,72,78,80,83,108,110,111,115,119,153-155]. В качестве растворителя, как правило, используется метанол, реже этанол или другие растворители (схема 21). Замена растворителя на этиленгликоль позволяет использовать для данной реакции микроволновое облучение [83,156,157]; при облучении низкой мощности (100 MW) возможно также проведение реакции в этаноле [158].

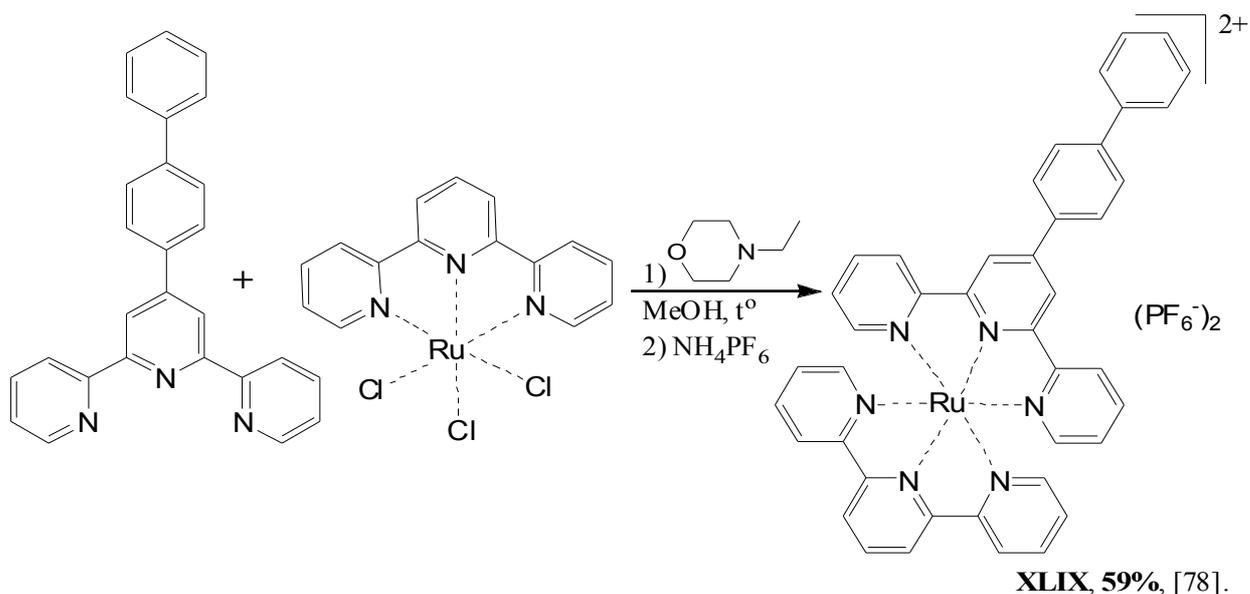


Схема 21. Синтез комплексного соединения Ru(II) в присутствии *N*-этилморфолина.

Круг применяемых восстановителей не ограничивается *N*-этилморфолином, в литературе известно об использовании триэтиламина [57,58,121,159] и аскорбата натрия [34]. Интересно отметить, что в работе [121] триэтиламин использовали для восстановления соли  $[\text{Ru}(\text{tpy})\text{Cl}_3]$  в нерастворимый в водно-спиртовой смеси биметаллический комплекс состава  $[\text{((tpy)(Cl)Ru)}_2(\text{Cl})_2]$ . Последний легко очищается от нежелательной примеси гомолигандного комплекса  $[\text{Ru}(\text{tpy})_2][\text{Cl}]_2$ , образующегося в ходе восстановления Ru(III). Очищенная соль  $[\text{((tpy)(Cl)Ru)}_2(\text{Cl})_2]$  вводилась далее в реакцию комплексообразования с 4'-гидрокси-2,2':6',2''-терпиридином с образованием после проведения анионного обмена целевого комплекса  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpyOH})][\text{PF}_6]_2$ , не требующего длительной очистки от обычных в подобных реакциях примесей гомолигандных координационных соединений.

Как и для получения гомолигандных бис-терпиридиновых комплексов рутения, в синтезе гетеролигандных соединений применяется методика, основанная на удалении хлорид-ионов из комплекса типа  $\text{LRuCl}_3$  путём проведения на первой стадии обменной реакции с солью серебра. Часто для этого используется тетрафторборат серебра [5,35,36,79,85,106,122,128,133,160-162]. Растворителем, молекулы которого занимают внутреннюю сферу комплекса после удаления хлорид-ионов, как правило, является ацетон. Получившиеся продукты состава  $[\text{LRu}(\text{Ac})_3](\text{BF}_4)_3$  далее вводят в реакции комплексообразования со вторым эквивалентом терпиридина. Использование таких солей позволяет выделять целевые соединения в тех случаях, когда синтез напрямую из соли состава  $\text{LRuCl}_3$  оказывается невозможным [161]. Затем, как правило, проводят замену аниона на внешней сфере на гексафторфосфат-, нитрат- или перхлорат-ионы (схема 22). Данная модификация также используется для синтеза координационных соединений родия [122,160,162]. В подавляющем большинстве случаев, если проводится обменная реакция с тетрафторборатом серебра, при введении в реакцию второй молекулы терпиридина дополнительный восстановитель не участвует в реакции. Однако имеется и пример реакционной схемы, в которой на первой стадии протекает взаимодействие с солью серебра, а на второй реакция проводится в присутствии *N*-этилморфолина [163].

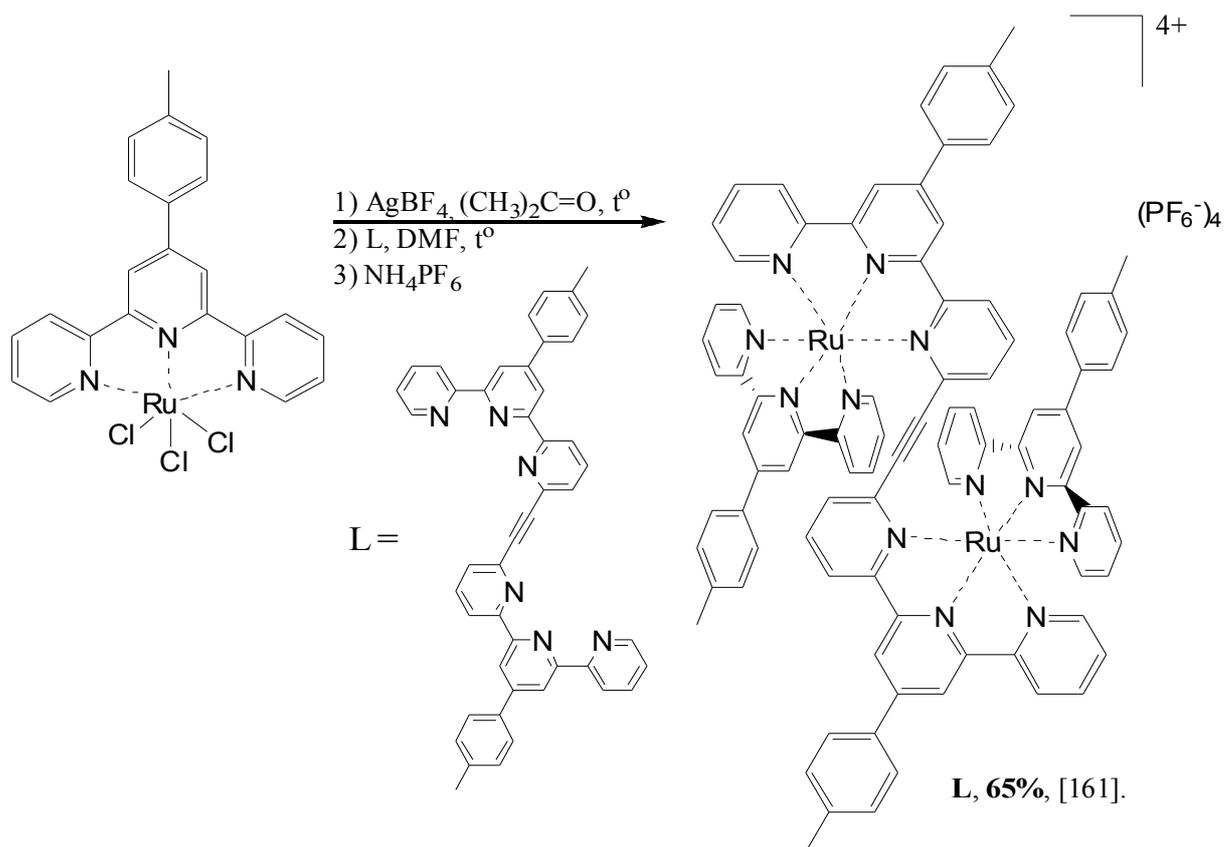


Схема 22. Получение координационного соединения Ru(II) по методике [161].

В реакцию обмена с моно-терпиридин-содержащими трихлоридами рутения вводили также трифлат [7,82,137,164,165], нитрат [143] и гексафторфосфат серебра [166]. Использование этих солей в ряде случаев позволяет избежать дополнительной стадии замены противоиона на последней стадии синтеза.

Использование солей рутения состава  $\text{LRuCl}_3$  для синтеза бис-терпиридиновых комплексных соединений, будучи достаточно распространено, не всегда приводит к положительному результату. Авторы работ [167,168] предложили использовать для решения этой проблемы в качестве исходного соединения соль состава  $(\text{trpy})\text{Ru}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$  ( $\text{trpy} = 2,2':6',2''$ -терпиридин). Описанная ими синтетическая последовательность включала в себя реакцию обмена противоиона под действием тетрафторбората серебра на первой стадии, реакцию лигандного обмена с терпиридином на второй и реакцию обмена противоиона на гексафторфосфат на третьей. В более поздних работах [82,125,159] была предложена упрощённая схема, состоящая в последовательности реакций комплексообразования между солью  $\text{LRu}(\text{DMSO})\text{Cl}_2$  и терпиридином в спиртовом растворе и обмена противоиона по реакции с гексафторфосфатом аммония. Пример соединения, полученного по данной методике, представлен на схеме 23.

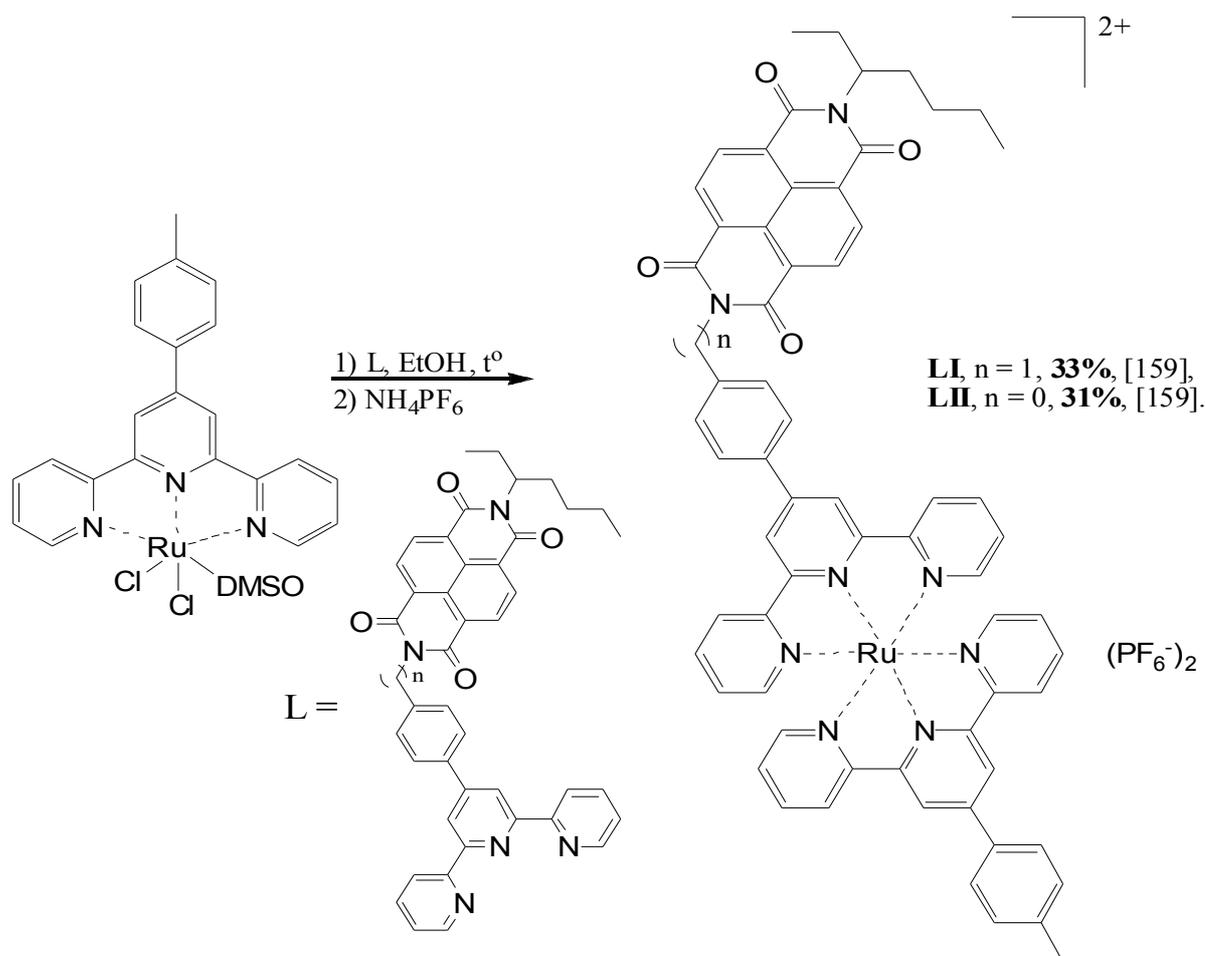


Схема 23. Синтез бис-терпиридинового комплекса исходя из LRu(DMSO)Cl<sub>2</sub>.

**2.2.4. Синтез других терпиридин-содержащих комплексов.** Рутений-терпиридиновые моно-лигандные комплексные соединения - удобные синтетические блоки для получения различных бис-лигандных производных, в том числе – содержащих лишь один терпиридиновый фрагмент. В роли дополнительных лигандов могут выступать соединения различных классов, часто близкие по строению к 2,2':6',2''-терпиридину лиганды N,N,N-типа. Данные о синтезе подобных координационных соединений в реакциях с моно-лигандными комплексами рутения типа LRuCl<sub>3</sub> (L – производное 2,2':6',2''-терпиридина) описаны в работах [35,105,169-174]. Также есть данные об использовании комплексов состава LRu(DMSO)Cl<sub>2</sub> в реакциях комплексообразования с «нетерпиридиновыми» лигандами [175].

Другой распространённой группой соединений, строение которых сходно с 2,2':6',2''-терпиридинами, являются C,N,N-лиганды. Ионы рутения, внедряясь по связи C-N, способны образовывать циклометаллированные производные. В литературе известно о синтезе таких комплексов с производными 6-фенил-2,2'-бипиридина и 2-фенил-1,10-фенантролина [15,170,176,177] (схема 24), с производными 3,5-ди(2-бипиридил)бензола

[3,59,81,120,178-180] и с рядом других сходных по строению соединений [181-193]. Терпиридин-рутениевые комплексы на основе других тридентатных лигандов (не относящиеся ни к N,N,N-, ни к C,N,N-типу) также описаны в литературе [123,184,185].

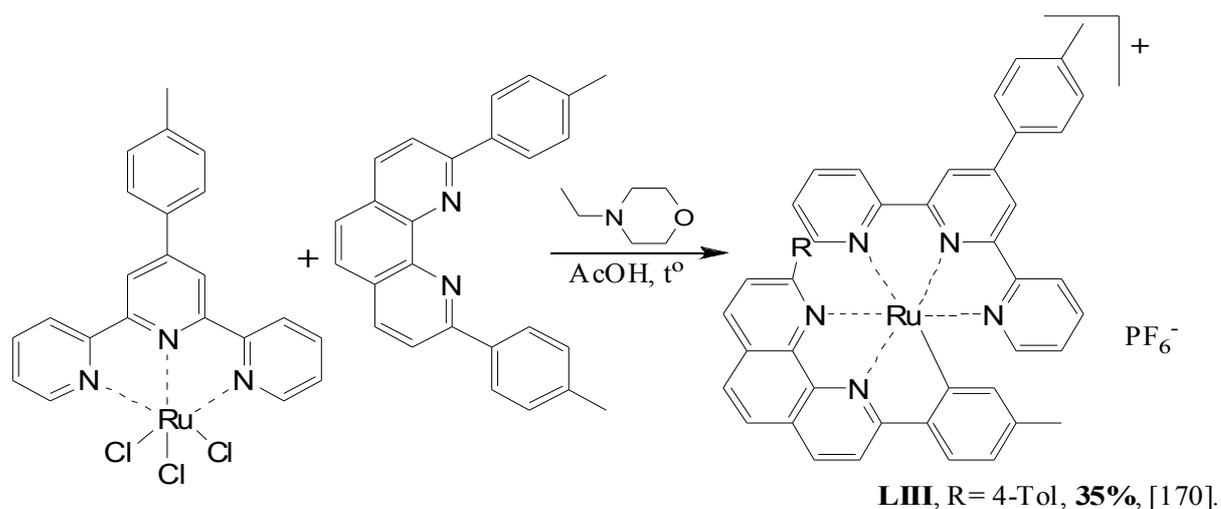


Схема 24. Синтез циклометаллированного рутений-терпиридинового комплекса.

Использование бидентатных органических лигандов в реакциях комплексообразования с солями  $LRuCl_3$  позволяет получать комплексные соединения, у которых из шести возможных положений в координационной сфере пять будут заняты гетероатомами органических молекул. Часто для синтеза таких координационных соединений используются различные производные 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина [26,42,43,63,186-188] (схема 25). Их можно обозначить как N,N-лиганды.

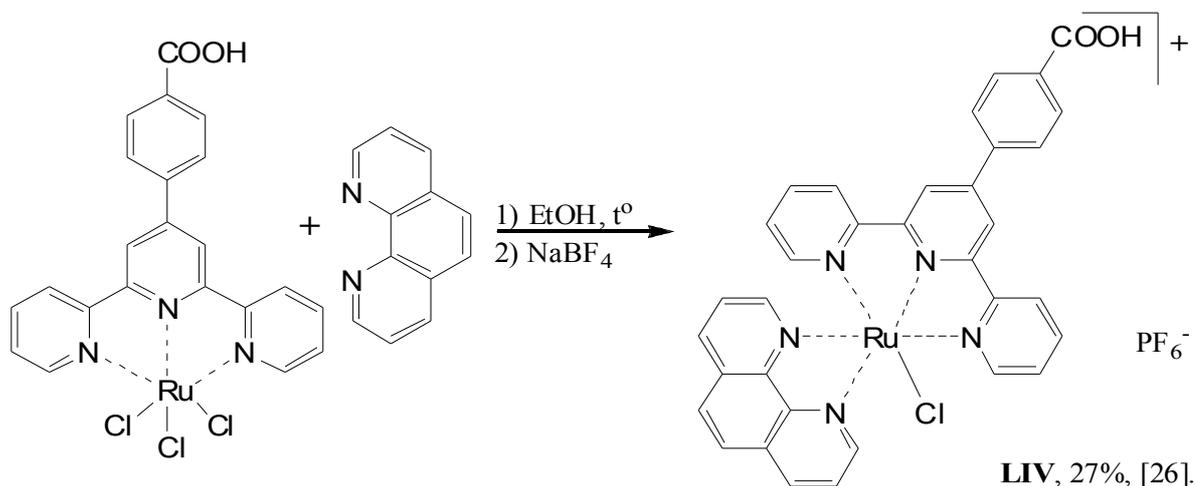


Схема 25. Синтез рутениевого комплекса состава  $[LRu(phen)Cl](PF_6)$ .

Описаны и другие комплексные соединения с бидентатными лигандами, не входящими в эту группу. Они могут содержать не только азот, но и способные координировать ион рутения углерод, кислород и фосфор [20,189-192]. Подобные координационные соединения известны и для родия [193].

На основе бис-лигандных комплексов рутения, в координационную сферу которого входят терпиридин и бидентатный лиганд, возможно получение трис-лигандных координационных соединений [20,192,194,195]. Для синтеза таких комплексов может быть использована синтетическая схема, основанная, как и в случаях с бис-терпиридиновыми гетеролигандными комплексами, на введении моно-терпиридинового комплекса в реакцию со вторым эквивалентом лиганда с последующим анионным обменом. Однако имеется ограниченный круг работ, в которых использовался подход, основанный на обратном порядке введения лигандов в координационную сферу металла. Такая схема для соединений рутения известна по работам [17,132,133,152,162,173,197-200], для производных родия - по работам [24,162]. Пример соединения, полученного по такой методике, представлен на схеме 26.

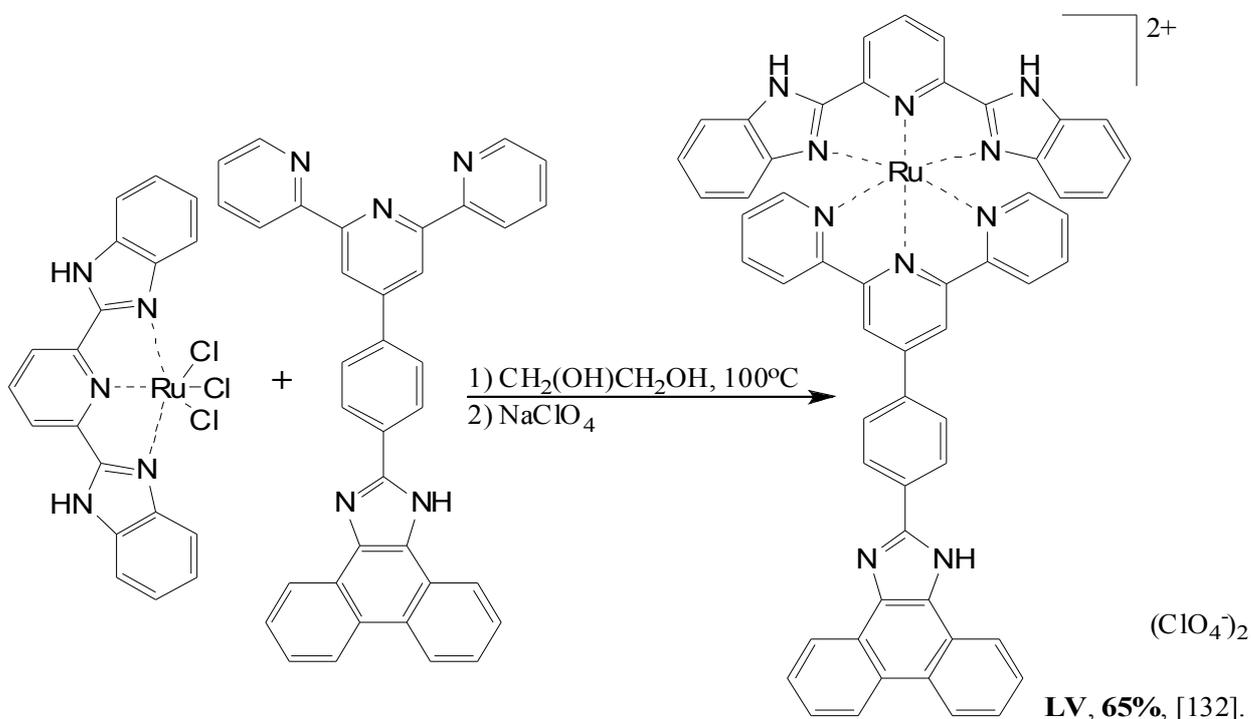


Схема 26. Реакция терпиридина с нетерпиридиновым комплексом рутения

Выбор между двумя подходами, отличающимися порядком введения в состав координационного соединения терпиридиновых и «нетерпиридиновых» лигандов, по известным данным затруднителен. Отдать предпочтение одному из методов достаточно сложно, так как они оба подразумевают проведение реакций комплексообразования в сходных жёстких условиях, с последующей длительной очисткой по сходным методикам.

### 2.3. Свойства комплексов рутения и родия с терпиридиновыми лигандами.

Наличие в комплексных соединениях ионов переходных металлов обуславливает появление ряда физико-химических свойств, которые могут быть использованы при создании новых материалов. Ниже кратко описаны основные свойства терпиридиновых комплексов родия или рутения, обуславливающие возможность их практического применения.

**2.3.1. Электрохимические свойства.** Важнейшим методом изучения окислительно-восстановительных свойств терпиридин-содержащих комплексов является циклическая вольтамперометрия. Реже применяются дифференциальная импульсная вольтамперометрия [23,58,60,83,84,87,128,159,187,190,201] и квадратно-волновая вольтамперометрия [29,110,162,174,202,203]. Для большинства бис-терпиридиновых комплексов рутения на вольтамперограммах в анодной области наблюдается пик обратимого или квазиобратимого окисления Ru(II) в Ru(III) в интервале от 0,5 В [153] до 1,53 В [100]. Подобный разброс величин окислительных потенциалов рутения обусловлен разнообразием заместителей в терпиридиновой системе, которые могут обладать как сильными электронодонорными, так и электроноакцепторными свойствами [4,27,33,39, 40,58, 60,65, 73,78, 82,83, 87,89, 90,96, 107,110, 121,132, 133,140, 145,146, 148,159, 164,174, 202,204-207]. При переходе к бис- и поли-рутениевым координационным соединениям значения потенциалов окисления «по металлу» остаются в вышеуказанных пределах. Количество пиков на вольтамперограмме возрастает, если ионы металла имеют неэквивалентное окружение [205]; для симметричных рутениевых комплексов наблюдается один пик окисления [10,57,58,60,61,71,150,155]. В отличие от бис-терпиридиновых комплексов, литературные данные об окислительно-восстановительных свойствах моно-терпиридиновых координационных соединений достаточно скудны. Так, в работе [84] представлены окислительные потенциалы ряда металлокомплексов состава  $LRu(NCS)_3$ . Обнаружено, что они составляют 0,82-0,83 В.

Иные редокс-свойства проявляют бис-терпиридиновые производные Rh(III), на вольтамперограммах которых отсутствуют окислительные пики. Основным металлоцентрированным процессом для соединений Rh(III) является двуэлектронное восстановление до Rh(I). Пики, соответствующие этому процессу, располагаются в катодной области в интервале потенциалов от -0,44 до -0,8 В [18,137,162,164]. Известны примеры металлокомплексов, содержащих одновременно оба металла (Rh и Ru), координированные терпиридиновыми лигандами [160]. Также в литературе описаны соединения, в которых кроме ионов рутения или родия, координированных двумя

терпиридиновыми фрагментами, присутствуют ионы других переходных металлов или рутения в ином координационном окружении [5,29,60,125,187,202,208,209]. Значения окислительно-восстановительных потенциалов ионов Ru(II) и Rh(III) в бис-терпиридиновом окружении во всех примерах полностью укладываются в описанные выше интервалы. Комплексные соединения рутения и родия, в которых вместе с терпиридин-содержащими молекулами в координации металла участвуют лиганды, не имеющие в своей структуре терпиридинового фрагмента (синтез таких соединений рассмотрен в разделе 2.2.3. настоящей диссертационной работы), также интенсивно исследуются электрохимическими методами. В значительном количестве работ [17,20,23-26,29,41,124,128,130,162,171-174,187-190,192,196,199,201,206,209-216] представлены потенциалы окисления Ru(II) в Ru(III). Они различаются в зависимости от характера внутренней координационной сферы металла, укладываясь при этом в интервал потенциалов от 0,5 до 1,5 В.

Для терпиридиновых координационных соединений рутения и родия помимо металлоцентрированных редокс-переходов характерны пики в катодной области, соответствующие восстановительным процессам в ароматических системах лигандов. Их, как правило, наблюдают два [5,29,40,58,71,78,90,107,110,133,146,148,153,155,174,204], но в ряде случаев было обнаружено три и более пика восстановления органических фрагментов [29,40,82,87,100,148,159,202]. Обычно процессы восстановления «по терпиридину» необратимы. В зависимости от заместителей, входящих в состав молекулы, на вольтамперограмме могут наблюдаться дополнительные пики в анодной области, обусловленные окислением одного из фрагментов лиганда [4,57].

Электрохимические методы позволяют изучать зависимости величин потенциалов окислительно-восстановительных переходов от pH, что обычно определяется для металлоцентрированных процессов [215]. Одним из интересных химических свойств ряда координационных соединений на основе производных 2,2':6',2"-терпиридина является электрополимеризация за счёт наличия определённых заместителей в лиганде [18,76,140,145,146]. В литературе описан пример и другой электрохимической модификации лиганда в комплексе – его электроциклизация [217]. Подобные соединения, по мнению авторов статьи, являются перспективными для применения в микроэлектронике. Пример такого рутениевого комплекса представлен на схеме 27.

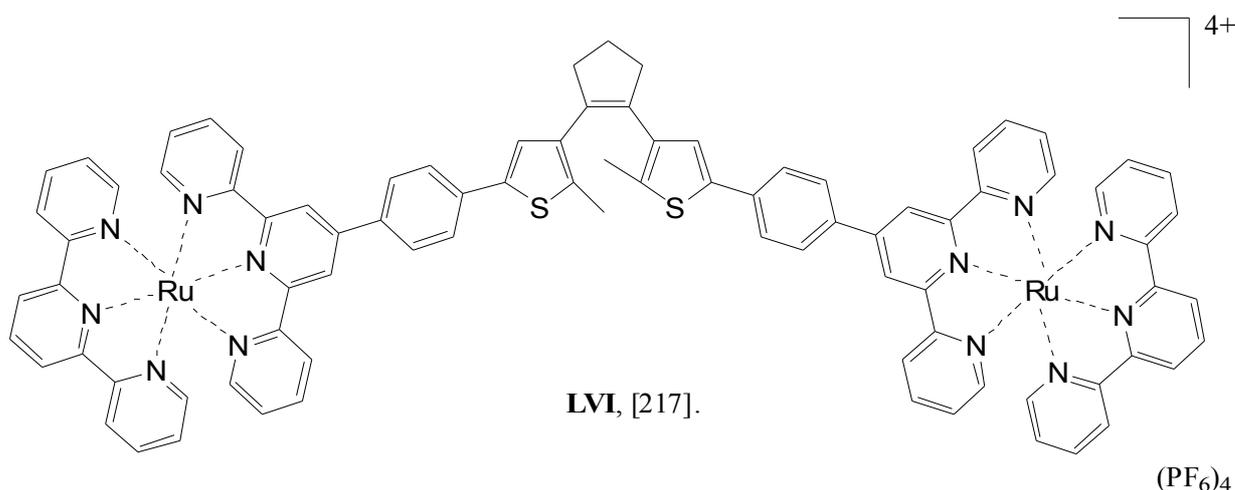


Схема 27. Координационное соединение Ru(II), способное к электроциклизации лиганда.

Другое практическое применение могут найти соединения, представленные в работах [17,132,133,199,206]. Так, комплекс **LIV** (схема 26) способен выступать электрохимическим сенсором на фторид-анионы [206].

**2.3.2. Каталитические свойства.** Важным следствием окислительно-восстановительных свойств металлов в комплексных соединениях является наличие у таких соединений каталитических свойств. Они обусловлены способностью иона металла к обратимым переходам между состояниями с разными степенями окисления и, соответственно, к приёму-передаче электрона или заряда на участвующую в катализируемой реакции молекулу.

Рассматривая известные по литературным данным каталитически активные комплексные соединения рутения и родия, можно найти лишь небольшое число монолигандных производных и их ближайших структурных аналогов. Так, в работе [129] изучена каталитическая активность комплекса состава [(tpy)Rh(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в реакции окисления трифенилфосфина в трифенилфосфиноксид. В ходе работы был изучен механизм этой реакции, и установлено, что на одной из стадий под действием водорода образуется низковалентный комплекс родия, который затем, окисляясь до перокси-комплекса, активирует молекулярный кислород для целевой реакции.

Близким аналогом монолигандного комплекса состава LRuCl<sub>3</sub> можно считать соединение, описанное в работе [128]. Оно представляет из себя биядерный комплекс состава (LRuCl)<sub>2</sub>(Cl)<sub>2</sub> (L = 4'-азуленил-2,2':6',2''-терпиридин) с двумя мостиковыми атомами хлора. Данный комплекс катализирует реакции окисления аминов в нитрилы под действием кислорода или воздуха в автоклаве. Предложенный в статье механизм включает окисление первоначального комплекса с последующим восстановлением его амином.

Наиболее широко изученным типом каталитически активных терпиридин-содержащих комплексных соединений рутения и родия являются соединения, второй лиганд в котором является бидентатным. Чаще всего это лиганды N,N-типа. Известно, что подобные комплексы способны участвовать в электрокаталитической реакции окисления воды [187,188,214,218], катализировать окисление первичных и вторичных спиртов [186,187,209], а также восстановление воды до водорода и ацетона до изопропанола [216]. Примеры комплексных соединений, в состав которых входят бидентатные лиганды с другим набором координирующих гетероатомов, также имеются в литературе. Такие соединения способны катализировать реакции окисления воды [194], эпоксицирования [191] и расщепления алкенов [189], окисления спиртов до карбонильных соединений [20] и восстановления кетонов в спирты [219], а также трёхкомпонентного синтеза пропаргиламинов [26].

В отдельную группу терпиридин-рутениевых катализаторов можно выделить биядерные производные бис(2-пиридил)-3,5-пиразола и пиридазин-3,6-дикарбоновой кислоты, которые в виде пирозолат-иона или дикарбоксилата, соответственно, координируют два иона металла (схема 28). Способность этих соединений катализировать реакции окисления воды [21], эпоксицирования алкенов [190] и восстановления углекислого газа в муравьиную кислоту [195] известны из литературных данных.

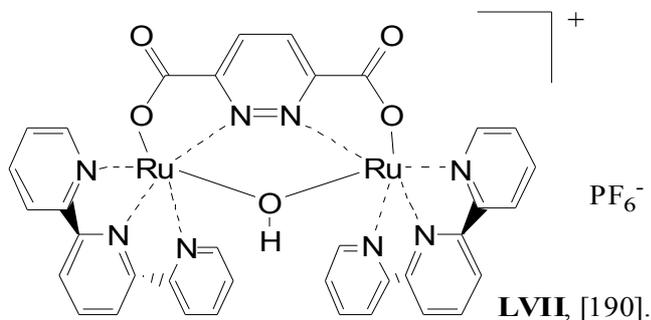


Схема 28. Биядерный комплекс Ru(II), *in situ* превращающийся в каталитически активную форму.

Стоит отметить, что известен ограниченный круг литературных данных о каталитической активности симметричных бис-терпиридиновых комплексов состава  $L_2RhX_3$ , где  $L = 4'$ -замещённый 2,2':6',2''-терпиридин, а  $X = PF_6^-$  или  $ClO_4^-$ . Эти соединения являются катализаторами реакции восстановления  $NAD^+$  в 1,4-NADH [18,22].

Для всех рассмотренных в данном разделе катализаторов - терпиридин-содержащих комплексов рутения и родия предложенные каталитические циклы обязательно включают промежуточные соединения с различными степенями окисления переходных металлов, в том числе с высокими: III, IV и V.

**2.3.3. Спектрофотометрические свойства.** Одними из наиболее важных с точки зрения перспектив практического применения являются спектральные свойства координационных соединений рутения и родия. Они привлекают к себе внимание исследователей достаточно давно [5,16,27,29,30,58,60,62,106,122,153,154,160,169,220,221], оставаясь неотъемлемой частью многих работ по данной тематике вплоть до недавних исследований [25,84,76,96,100,133,156,183,188,197]. В основе этих свойств лежит способность ионов металлов в составе данных комплексов к поглощению энергии в видимой области спектра, что приводит к переносу заряда от металла к лиганду (MLCT). Полоса поглощения, соответствующая данному переходу, может лежать в интервале от 400 до 700 нм для производных рутения и от 300 до 400 нм для производных родия, в зависимости от строения лиганда и растворителя, в котором проводится регистрация спектра. Наличие таких абсорбционных свойств представляет большой интерес и является перспективным для создания солнечных батарей [10,31,83,116,173,175,185,200,204,214].

Другой важной особенностью терпиридиновых комплексов родия и рутения являются их эмиссионные свойства, делающие их перспективными для создания люминесцентных материалов. Несмотря на то, что при комнатной температуре рутений-терпиридиновые комплексы люминесцируют слабо [27,39,78,113,150,160,168,222], обладая коротким временем жизни в возбуждённом состоянии и низким квантовым выходом, ряд структурных модификаций позволяет их увеличить, улучшая люминесцентные свойства образца. Такими модификациями являются введение различных функциональных группировок в лиганд [116,148,155,168,202,223], введение дополнительных ионов металлов в структуру [9,16,155,168,212], введение «нетерпиридинового» соединения в качестве «второго» лиганда [3,26,124,133,174]. Полоса испускания рутений-терпиридиновых комплексов находится в красной области спектра и способна проявляться в интервалах от 600 до 800 нм в зависимости от строения комплекса.

Авторами работ [17,199,206] установлено, что добавление к растворам исследуемых комплексов анионов  $\text{CN}^-$  и  $\text{F}^-$  приводит к гашению люминесценции и изменению спектра поглощения, добавление  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  способно усиливать люминесценцию ряда сенсоров, а также, что различные анионы способны гасить полосу поглощения в электронном спектре.

**2.3.4. Биологические свойства.** Перспективы применения координационных соединений рутения и родия на основе производных 2,2':6',2''-терпиридинов не ограничиваются областями, связанными с материаловедением. Эти соединения обладают рядом свойств, делающих их интересными для современной медицины и биологии. Важнейшим направлением в области исследования биологической активности рутений- и родий-содержащих терпиридиновых комплексов является изучение их взаимодействия с ДНК. В ходе одной из первых работ, посвящённой данной теме, были получены лиганд 1-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензил]тимин (L) и его комплекс состава [LRu(tpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>. Было изучено их связывание с 2',3'-изопропилиден-аденозином (A). Исходя из проведённых авторами расчётов, оказалось, что  $\log K_{\text{уст}}(\text{LRu}(\text{tpy})^{2+}:\text{A})$  равен примерно 1,44 в ацетонитриле при комнатной температуре. Такая величина константы устойчивости аденозин-тиминового комплекса оказалась выше, чем первоначально ожидалось, и обусловлена наличием связи с катионным центром [37].

Связывание ДНК с моно-терпиридиновым и бис-терпиридиновым трихлоридами родия было изучено в ходе работы [123]. Согласно данным, полученным в ходе исследования электрофоретической подвижности образцов ДНК в присутствии родиевых комплексов, было установлено, что соль состава Rh(tpy)Cl<sub>3</sub> связывается с молекулами ДНК наиболее сильно, превосходя по этому показателю, в том числе, и комплексы с «нетерпиридиновыми» лигандами.

Во многих работах, посвящённых изучению взаимодействия рутений-терпиридиновых комплексов с ДНК, приводятся результаты экспериментов по их расщеплению. Так в работах [42,43] были изучены процессы связывания с молекулами ДНК и их расщепления комплексами состава [LRu(dmphen)Cl](ClO<sub>4</sub>); L = различные 4'-арилзамещённые 2,2':6',2''-терпиридины, dmphen = 2,9-диметил-1,10-фенантролин. Исследования проводились спектральными, вискозиметрическими, электрофоретическими методами, измерялась температура плавления аддуктов ДНК и комплексов. Исходя из полученных экспериментальных данных, авторами был сделан вывод о том, что комплексы с электроноакцепторной группой в терпиридиновом лиганде обладает большей аффинностью к ДНК, чем комплексы с электронодонорной группой. Также было установлено, что большинство исследованных координационных производных взаимодействуют с ДНК посредством частичной интеркаляции, а комплекс, лигандом которого является 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридин – электростатически.

Сходные по строению внутренней координационной сферы иона рутения комплексы были описаны в работе [192]. В качестве бидентатного лиганда авторами был использован 2-(2'-гидроксифенил)-бензоксазол (hpb). В ходе работы спектроскопическими

методами были изучены реакции комплексообразования солей состава  $[LRu(hpb)(H_2O)](PF_6)_2$  ( $L = 2,2':6',2''$ -терпиридин и его 4'-арилзамещённые производные) с 1-метилимидазолом, пурином и глутатионом, а также с молекулами ДНК телячьего тимуса. Исследователями было выдвинуто предположение, что взаимодействие комплексов с низкомолекулярными соединениями и с ДНК происходит аналогичным образом – атом азота молекул этих соединений заменяет воду в координационной сфере рутения. В ходе работы было показано, что рассмотренные рутениевые комплексы могут выступать катализаторами расщепления ДНК при электролизе и не проявляют такого вида активности в отсутствии тока.

Интересный подход к получению биологических активных соединений описан в работе [41]. Её авторами были получены комплексы, в которых ион рутения координирован терпиридиновой группировкой и «бипиридинной» группой 2,3-бис(2-пиридил)пиразина. Другой бидентатный фрагмент лиганда координировал дихлорплатиновый фрагмент. Таким образом в молекулах присутствовали два фрагмента, способные взаимодействовать с ДНК. Описанные комплексы представлены на схеме 29.

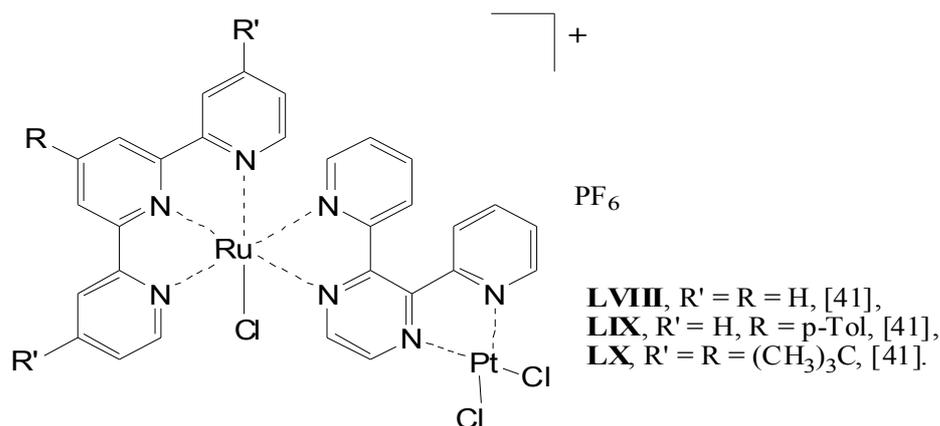


Схема 29. Биядерные гетерометаллические комплексы, описанные в работе [41].

По утверждению авторов, только фрагмент – аналог цис-платина, известного способностью образовывать ковалентные связи с G-7 фрагментами молекул ДНК, обуславливает связывание с нуклеиновыми кислотами. Рутений-содержащий фрагмент, в свою очередь, обеспечивает молекуле требуемые фотофизические свойства – способность поглощать свет в видимой области. В ходе работы было установлено, что соединение **LX** (схема 26), имея в своей структуре три объёмных заместителя, связывается с молекулами кольцевой плазменной ДНК серии pUC18 наихудшим из исследованных соединений образом. Два других соединения, связываются с ДНК прочнее, чем цисплатин. Далее в работе проводились исследования по фоторасщеплению молекул ДНК, и было установлено, что в образце с комплексом **LX** процент не изменивших структуру молекул

ДНК был наибольшим, то время как наибольшее количество расщеплённых молекул оказалось в образце с соединением **LIX**.

Следствием способности рутений- и родий-терпиридиновых комплексов к связыванию с молекулами ДНК оказывается возможность получать на их основе цитостатические и цитотоксичные препараты – перспективные противораковые средства. Так, в работе [123] было продемонстрировано, что комплекс  $Rh(tpy)Cl_3$ , связываясь с ДНК наиболее прочно из представленных в работе образцов, показывает одно из лучших значений цитостатической активности на клетках карциномы серии HCV29T. Наилучший же результат ( $ID_{50}$  ниже, чем у цисплатина) проявило соединение  $[Rh(tpy)_2(Him)]Cl_3 \cdot 3H_2O$  ( $Him$  = имидазол), показавшее при этом средний результат в эксперименте по связыванию с ДНК.

Исследования, проведённые в работе [224], показали возможность реакций  $Ru(tpy)Cl_3$  с единичными нуклеотидами и его связывания с ДНК телячьего тимуса. Также в работе изучалась цитотоксичность этого комплекса на клеточной линии L1210 мышиной лейкемии. Было установлено, что  $ID_{50}$  ( $Ru(tpy)Cl_3$ ) примерно на полпорядка ниже, чем у карбоплатина, и примерно в четыре раза выше, чем у цисплатина.

Интересное сочетание способности к связыванию с ДНК и цитотоксических свойств в одной молекуле представлено в работе [130]. Её авторами исследовались моно-терпиридиновые комплексы рутения, три оставшихся положения в координационной сфере которых были заняты тремя молекулами ацетонитрила, хлорид-ионом и двумя молекулами ацетонитрила или тремя молекулами 5-цианоурацила (5CNU), являющегося ингибитором катаболизма пиримидина. Обнаружено, что связывание с ДНК возможно только после облучения этих комплексов, т.е. после лигандного обмена двух аксиальных молекул на воду. Далее проводились исследования цитотоксической активности на клетках рака серии HeLa; было показано, что  $[Ru(tpy)(MeCN)_3](Cl_2)$  не проявляет заметной активности ни в темноте, ни после облучения светом, в то время как  $[Ru(tpy)(5CNU)_3](Cl_2)$  проявляет её после высвобождения молекул 5-цианоурацила, вызванного световым облучением.

Возможность взаимодействия комплексных соединений с молекулами ДНК, по-видимому, позволяет им сочетать цитотоксические свойства с противовирусными. Так в работах [38,39] описаны лиганды, в состав которых входили пуриновый [38] и 7-деза-2'-деоксиаденозиновый фрагмент [39], а также комплексные соединения рутения с бис-терпиридиновым и трисбиридиновым окружением на их основе. Далее изучались антивирусная активность этих соединений – ингибирование субгеномного репликона вируса гепатита С и цитотоксичность по отношению к серии клеток печени Huh-7. Было

установлено, что комплексы с пуриновым фрагментом в лиганде обладают худшей антивирусной активностью, чем исходные лиганды. Их  $EC_{50}$  на 1-2 порядка превышает аналогичные показатели соответствующих лигандов, причём бис-терпиридиновый комплекс рутения оказался менее активным по сравнению с бипиридиновыми координационными соединениями. При этом  $CC_{50}$  бис-терпиридинового комплекса оказалась ниже, чем у лиганда. При переходе к терпиридину, содержащему 7-деаза-2'-деоксиаденозиновый фрагмент,  $CC_{50}$  на три порядка превышает аналогичный показатель лиганда, и  $EC_{50}$  также возрастает, становясь при этом средним в ряду  $EC_{50}$  исследованных рутениевых комплексов.

К другим видам биологической активности рутений-терпиридиновых комплексов можно отнести их антибактериальную и антигрибковую активность. В работе [40] описана серия из четырёх бис-терпиридиновых комплексов рутения (схема 30) и исследованы их активности на группе патогенных бактерий и грибов.

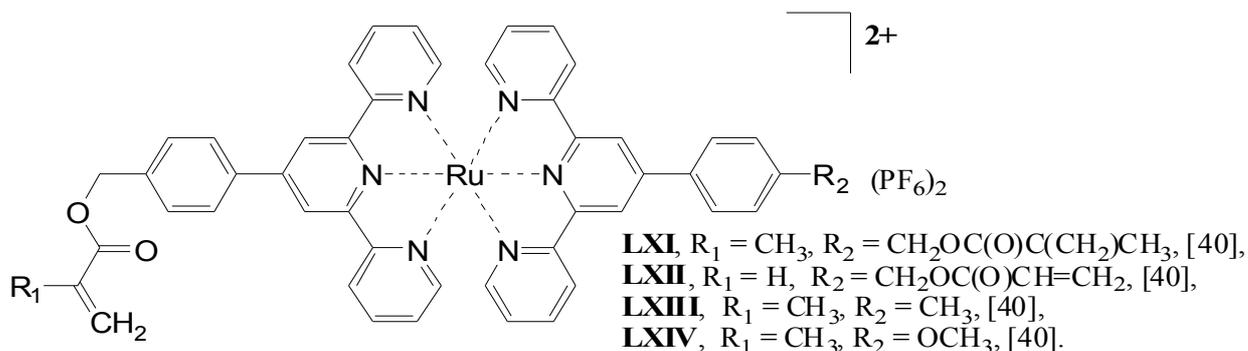


Схема 30. Комплексы, проявляющие антимикробную и антигрибковую активность.

Антибактериальная активность соединений **LXI-LXIV** была изучена на колониях грам-отрицательных бактерий: *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Proteus mirabilis* и *Pseudomonas aeruginosa*. Лучшие результаты, т.е. наименьшее значение минимальной ингибирующей концентрации (МИС), показали соединения **LXIV**, МИС которого на всех культурах ниже аналогичных показателей тетрациклина в 1,25-1,5 раза, и **LXIII**, МИС которого ниже тетрациклина для *Escherichia coli*, *Proteus mirabilis* и *Pseudomonas aeruginosa*. Показатели МИС **LXI** и **LXII** в большинстве случаев оказались хуже, оставаясь при этом сопоставимыми по порядку величин (несколько десятков мкг/мл). Исследовалась активность соединений **LXI-LXIV** на культурах патогенных грибов: *Curvularia lunata*, *Fusarium oxysporum*, *Fusarium udum*, *Macrophomina phaseolina* и *Rhizoctonia solani*. Результаты данной группы экспериментов оказались менее однородными. Так для *R. solani*, *M. phaseolina* и *F. oxysporum* есть 1-2 соединения из серии **LXI-LXIV**, чья МИС в 1,5-2 раза ниже, чем для коммерчески доступного фунгицида карбендазима. Для *F. udum* только показатели **LXIII** оказались сопоставимыми с аналогичными характеристиками

карбендазима, показатели остальных комплексов его заметно превышают. Для *C. lunata* MIC карбендазима равна 8 мкг/мл, а MIC **LXI-LXIV** лежат в интервале 8-11 мкг/мл, и здесь лучший результат принадлежит соединению **LXIII**.

Антибактериальная активность исследовалась также для рутений-терпиридиновых комплексных соединений, «второй» лиганд которых был производным 2,2'-бипиридина или 1,10-фентролина. В работе [42] кроме взаимодействия с ДНК изучалась также антибактериальная активность координационных соединений рутения на группе грам-положительных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus* и *Bacillus subtilis*, и грам-отрицательных: *Serratia marcescens*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli*. Во всех случаях активность лигандов оказалась ниже активности комплексов, а активность комплексов ниже активности пefлоксацина.

В работе [225] описаны биядерные терпиридиновые комплексы рутения и иридия, металлические центры которых были соединены посредством 4-метил-4'-[(4'-метил-2,2'-бипиридин-4-ил)алкил]-2,2'-бипиридинов с длинами алкильных линкеров в 7, 12 и 16 метиленовых звеньев. В координационную сферу этих комплексов входили также 2,2':6',2"-терпиридин и хлорид-анион. В качестве объектов исследования антимикробной активности были выбраны грам-положительные бактерии: *Staphylococcus aureus*, метицилин-резистентный *Staphylococcus aureus* (*MRSA*), и грам-отрицательные: *Escherichia coli* и *Pseudomonas aeruginosa*. В ходе работы были установлены не только минимальные ингибирующие концентрации испытуемых соединений, но и их минимальные бактерицидные концентрации (МБС). Было установлено, что для всех патогенных культур наилучшие показатели продемонстрировал бис-рутениевый комплекс, содержащий хлорид-анионы, с длиной линкера в двенадцать метиленовых звеньев. Его значения MIC и МБС оказались наименьшими как внутри гомологов, так по сравнению с рутений-фенантролиновыми и различными иридиевыми комплексами.

Таким образом, координационные соединения родия и рутения с терпиридиновыми лигандами обладают рядом важных с точки зрения возможности практического использования их химических, физических и биологических свойств. В то же время, имеющиеся в литературе данные о рутениевых и, в особенности, родиевых комплексах серосодержащих терпиридинов крайне ограничены, что делает актуальной задачу разработки методов получения и исследования подобных координационных соединений.

### 3. Обсуждение результатов

Целями настоящей диссертационной работы явились:

а) разработка методик синтеза и получение ряда производных 2,2':6',2''-терпиридина с различными терминальными серосодержащими функциональными группами (сульфидными, тиольными и дисульфидными, тиацетатными и тионными);

б) изучение реакций комплексообразования полученных терпиридинов с солями рутения и родия, разработка методов получения моно- и бис-терпиридиновых производных Ru(II) и Rh(III);

в) изучение физико-химических и биологических свойств полученных комплексов.

#### 3.1. Синтез лигандов.

**3.1.1. Синтез исходных терпиридинов.** Для получения серии 4'-арилзамещённых 2,2':6',2''-терпиридинов после анализа литературных данных была выбрана трёхкомпонентная модификация реакции Крёнке (см. разд. 2.1.1.). Данная методика была выбрана нами в силу своих экспрессности и достаточной эффективности. В качестве исходных соединений для этой реакции, в основном, были использованы коммерчески доступные пара-замещённые бензальдегиды. Также в качестве исходного соединения был получен 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегид **1** по реакции нуклеофильного ароматического замещения между пара-нитробензальдегидом и *трет*-бутилмеркаптаном [226] (схема 31).

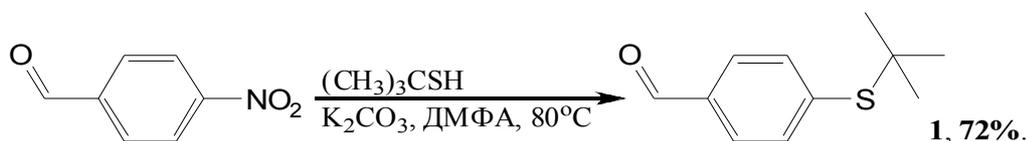


Схема 31. Синтез исходного 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегида.

Синтез терпиридинов **2-7** проводился в спиртовом растворе KOH в присутствии водного аммиака при комнатной температуре в течение двух суток (схема 32).

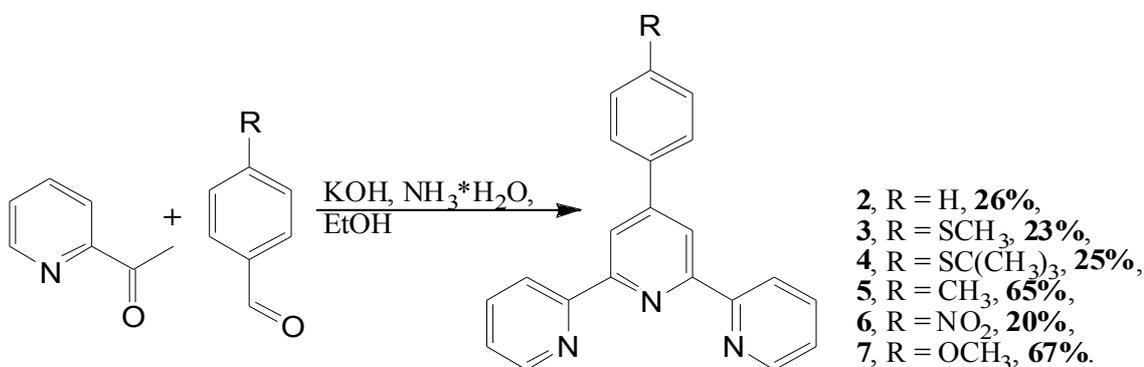


Схема 32. Синтез исходных 4'-арилзамещённых 2,2':6',2''-терпиридинов.

**3.1.2. Функционализация терпиридинов.** Исходя из целей данной работы, нами были выбраны пути химической модификации терпиридиновой системы. Целевые молекулы ауروفильных терпиридинов можно представить показанной на схеме 33 общей формулой. Их молекулы состоят из трёх структурных фрагментов: 4'-фенилен-2,2':6',2"-терпиридиновой системы, серосодержащей группировки и соединяющего их фрагмента-линкера. В качестве серосодержащих группировок были выбраны следующие: сульфидные (группа I), тиольные и дисульфидные (группа II), тиацетатные (группа III), а также тионные в составе 2-тиогидантоинового фрагмента (группа IV).

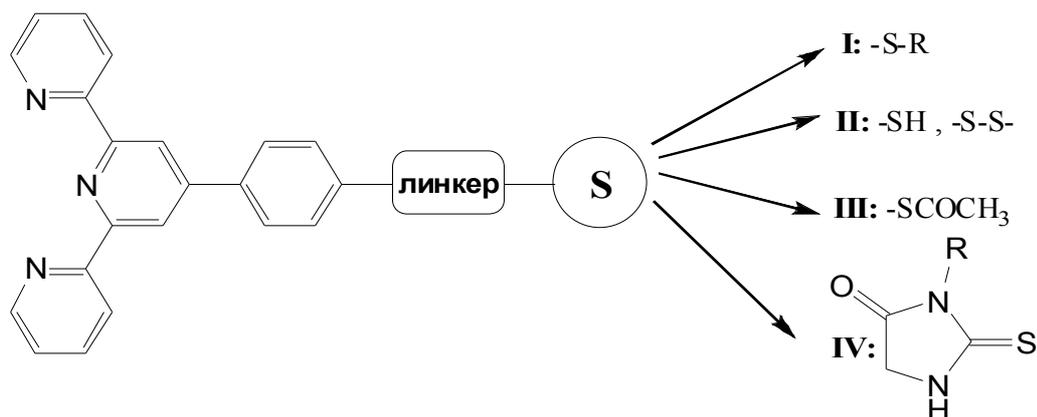


Схема 33. Общая схема строения полученных в работе терпиридиновых лигандов.

К лигандам I группы относятся соединения 3 и 4, напрямую получаемые конденсацией Крёнке из соответствующих альдегидов (см. предыдущий раздел). К этой же группе стоит отнести и модельный терпиридин 2. Других лигандов первой группы нами синтезировано не было.

**3.1.2.a Синтез лигандов II группы.** Удобным способом введения в молекулу тиольной группы является нуклеофильное замещение атома галогена в алкилгалогенидах под действием серосодержащего нуклеофила [227]. По этому методу нами в две стадии был получен описанный ранее [4-(2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил)фенил]метантиол 9 (схема 34). Вначале из 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2"-терпиридина 5 синтезировали 4'-(4-(бромометил)фенил)-2,2':6',2"-терпиридин 8 бромированием *N*-бромсукцинимидом в присутствии инициатора радикальных реакций азобисизобутиронитрила [67]. Затем полученный алкилгалогенид вводили в реакцию с тиомочевинной с выделением тиурониевой соли и ее последующим гидролизом в целевое соединение 9 [68]. Наличие тиольной группы в полученном соединении было подтверждено данными спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H (наличие сигнала протонов группы -SH при 1.46 м.д.); отсутствие в выделенном образце примеси дисульфида доказывает отсутствие в масс-спектре пиков ионов с *m/z* > 355.

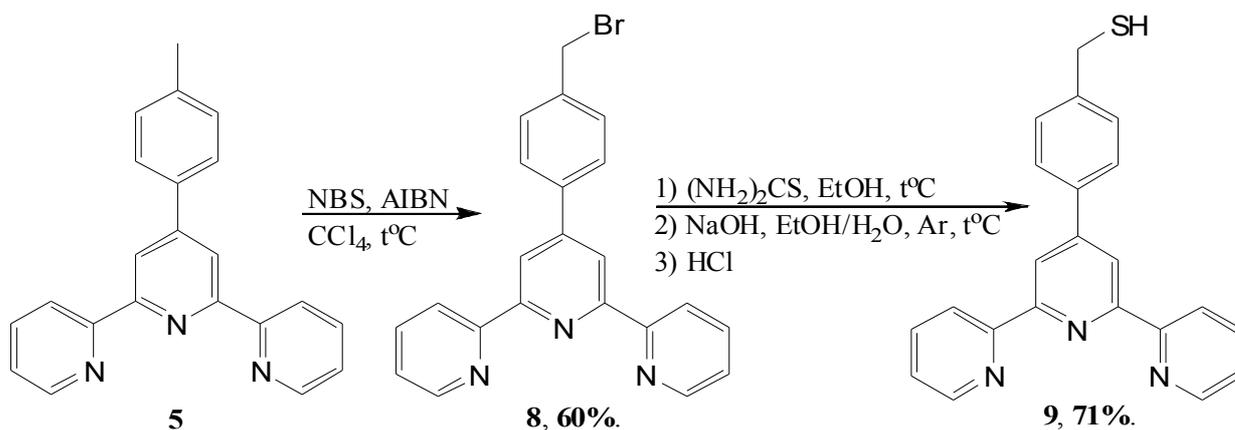


Схема 34. Синтез [4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил]метантиола.

Альтернативным способом введения серосодержащей группировки в исходные терпиридины является взаимодействие терпиридин-содержащих электрофилов с нуклеофильными молекулами, имеющими в составе дополнительные дисульфидные фрагменты. В данной работе в качестве таких дисульфид-содержащих нуклеофилов были выбраны цистамин и липоевая кислота.

Исходным соединением для получения имида в реакции с цистамином был альдегид **10**, полученный по описанной в работе [67] реакции из 4'-(4-(бромометил)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **8** с гидрокарбонатом натрия в ДМСО (схема 35).

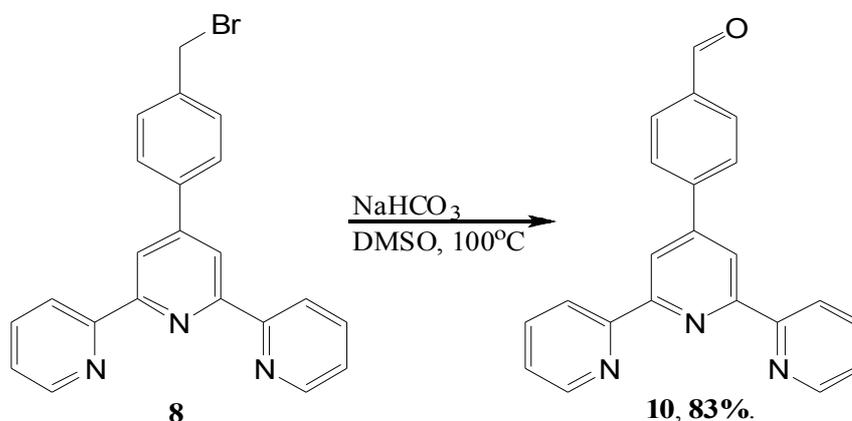


Схема 35. Синтез 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида.

При взаимодействии цистамина с альдегидом **10** был получен имин **11** (схема 36). Цистамин предварительно был переведён из дигидрохлорида в свободное основание действием гидроксида калия в этаноле. Строение соединения **11** было доказано данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , ИК-спектроскопии. Состав подтверждён данными масс-спектрологии высокого разрешения. Строение соединения **11** подтверждается отсутствием в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  сигнала бензальдегидного протона при 10.05 м.д. и наличием сигналов протонов группировок  $-\text{N}-\text{CH}_2-$  и  $-\text{S}-\text{CH}_2-$  при 3.91 и 3.16, соответственно.

Соединение **11** содержит в своем составе лабильную иминную группировку, способную гидролизаться в условиях реакции комплексообразования (см. раздел 3.2.1.). Поэтому далее было проведено восстановление диимина **11** до соответствующего амина **12** под действием боргидрида натрия в смеси ТГФ : этанол. Так как продукт восстановления представлял собой вязкое маслянистое вещество, для удобства дальнейшей работы целевое соединение **12** было выделено в виде гексагидрохлорида обработкой эфиром, насыщенным газообразным HCl. Строение данного соединения было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии, состав - данными элементного анализа. Сдвиг сигнала протонов группировки Ar-CH<sub>2</sub>-N- в более сильное поле по сравнению с исходным соединением и отсутствие полосы поглощения группировки C=N, сопряжённой с ароматической системой, в ИК-спектре соединения **12** подтверждает полноту протекания реакции.

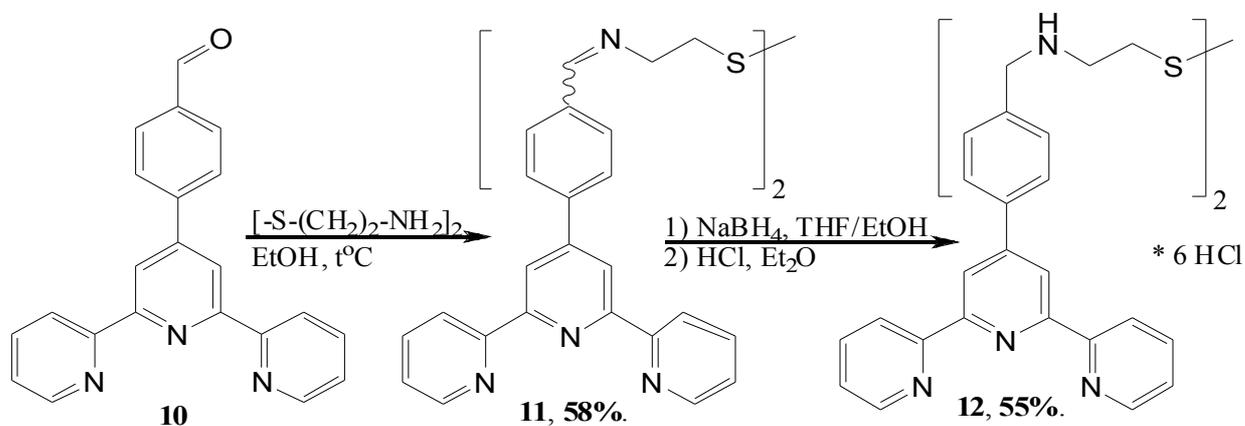


Схема 36. Синтез терпиридинов, содержащих дисульфидную группировку: диимина **11** и гексагидрохлорида **12**.

Для получения терпиридинов, содержащих фрагмент липоевой кислоты, мы выбрали реакцию образования сравнительно устойчивой к гидролизу амидной связи, на основании известных литературных данных по взаимодействию липоевой кислоты со сходными терпиридин-содержащими молекулами [53,228]. С этой целью полученный конденсацией Крёнке 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6',2"-терпиридин **6** был восстановлен до амина **13** (схема 37) хлоридом олова по методике, описанной в работе [131] или гидразингидратом в присутствии 10%-ного палладия на угле. Второй метод привел к получению целевого соединения с существенно большим выходом.

Получение амида **14** проводили реакцией карбодиимидного синтеза в пиридине (схема 37). Условия этого синтеза являются достаточно мягкими, и позволяют избежать нежелательных превращений лабильной дисульфидной группировки липоевой кислоты. Строение продукта **14** было подтверждено спектроскопическими данными, а состав данными масс-спектроскопии высокого разрешения.

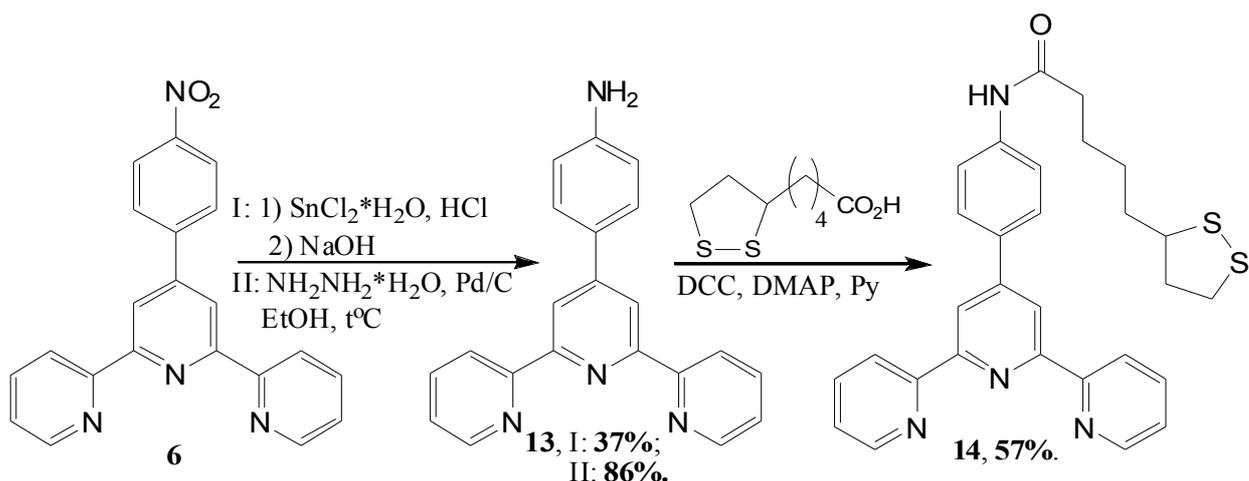


Схема 37. Синтез терпиридина, модифицированного липоевой кислотой.

3.1.2.6 Синтез лигандов III группы. Как было упомянуто выше, одним из наиболее распространённых методов введения в молекулу серосодержащей группировки является нуклеофильное замещение в алкилгалогенидах под действием S-нуклеофилов. Поэтому прежде всего перед нами встала задача получения серии 4'-арил-2,2':6',2''-терпиридинов, содержащих  $\omega$ -бромалкильные фрагменты. Для синтеза этих соединений в качестве исходных были выбраны  $\alpha,\omega$ -дибромалканы с различной длиной полиметиленовой цепи и 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенол (соединение **15**). Последнее было получено гидролизом 4'-[4-метоксифенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**7**) смесью концентрированной бромоводородной и ледяной уксусной кислот [56]. Данная реакция протекает с высокими выходами, но, как было обнаружено в ходе работы, оказывается очень чувствительной к концентрации  $\text{HBr}$ . При использовании раствора с содержанием бромоводорода ниже 40% наблюдается значительное снижение выхода целевого продукта. Поэтому нами была опробована альтернативная методика получения фенола **15** - конденсация Крёмке с *para*-гидроксибензальдегидом. Выход этой реакции оказался несколько ниже, чем суммарный выход синтеза, основанного на гидролизе метилового эфира **7**, но данная методика даёт воспроизводимые выходы и более удобна в синтетическом плане (см схему 38).

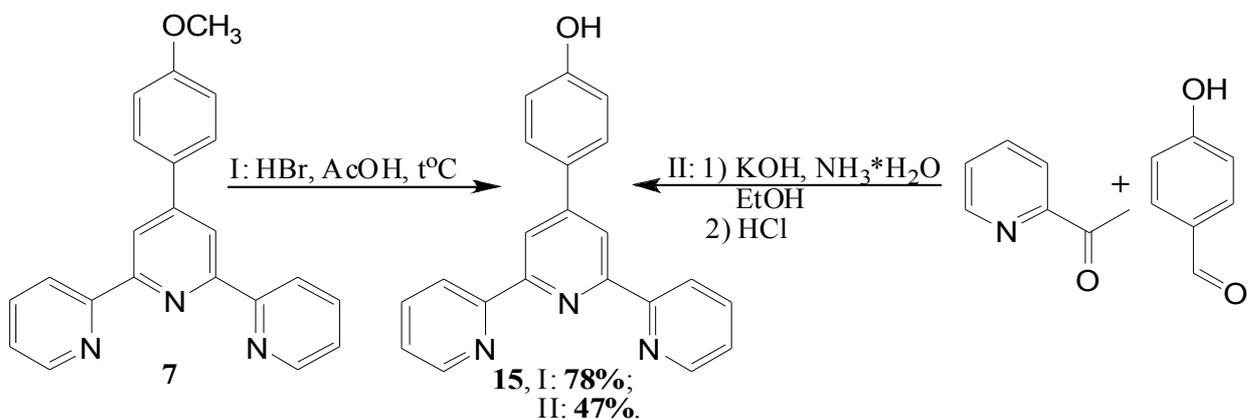


Схема 38. Два способа синтеза 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола **15**.

Далее фенол **15** вводили в реакции алкилирования  $\alpha,\omega$ -дибромалканами в присутствии карбоната натрия. В ходе оптимизации метода получения 4'-[4-( $\omega$ -бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридинов реакции проводились в ацетоне, диметилформамиде и ацетонитриле. Было установлено, что при одинаковой концентрации исходного фенола и сходных временах нагревания реакционных смесей целевое соединение удастся выделить с наибольшим выходом при проведении реакции в ацетонитриле. Для подавления образования побочных продуктов нуклеофильного замещения обоих атомов брома в дибромалканах алкилирующий реагент вводился в реакцию в избытке (2-кратный избыток в случае 1,11-дибромундекана и 5-кратный избыток в случае других дибромалканов) с одновременным снижением концентрации фенола в реакционной смеси. Подобный подход потребовал увеличения времени реакции, но при этом позволил добиваться от удовлетворительных до высоких выходов целевых продуктов и значительно упростить процесс выделения целевых соединений за счёт отказа от очистки методом колоночной хроматографии. Таким методом в ходе данной работы были получены терпиридинокси-содержащие алкилбромиды **16-20**, синтез которых представлен на схеме 39.

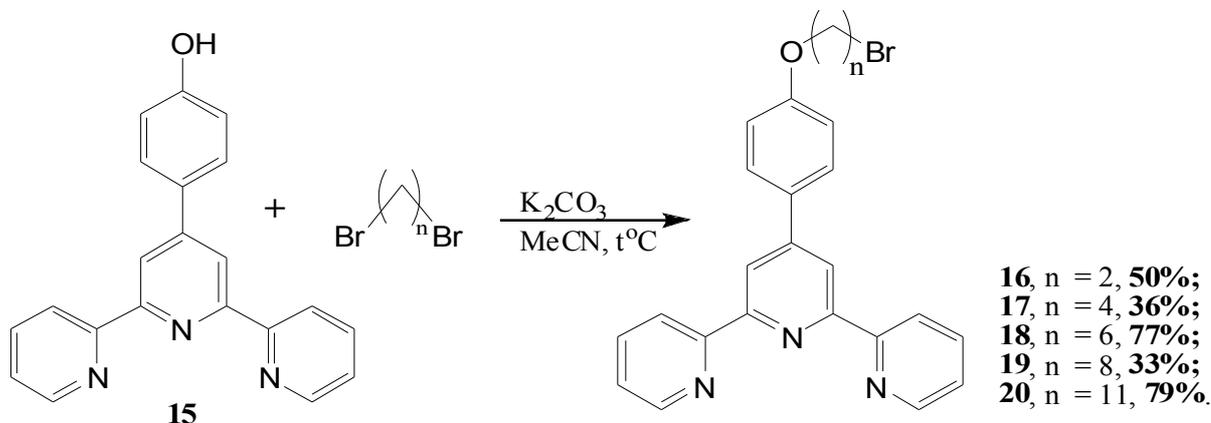


Схема 39. Синтез бром-содержащих терпиридинов с различной длиной полиметиленового линкера.

Вначале мы планировали трансформировать бромиды **16-20** в соответствующие тиолы. Однако, применение для этой цели тиомочевины (аналогично синтезу соединения **9**) оказалось низкоэффективным: тиурониевые соли из описанных выше бромидов образовывались с низкими выходами, а в продуктах их гидролиза были обнаружены соответствующие дисульфиды. С аналогичной проблемой мы столкнулись при попытках получения тиолов при помощи тиоацетата калия с последующим гидролизом образующегося тиоацетата *in situ* раствором хлорида аммония. Поэтому в реакциях с тиоацетатом калия было решено отказаться от выделения тиолов и остановиться на стадии получения устойчивых при хранении S-{ $\omega$ -[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]алкил}

этанттиоатов, поскольку органические тиацетаты, аналогично тиолам и дисульфидам, также могут быть использованы для адсорбции на поверхности золота [229,230].

Синтез тиацетатов **21-25** проводился в аналогичных описанным в статье [89] условиях получения S-{2-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]этил} этанттиоата (схема 40). Данная методика позволила нам получить ряд целевых лигандов с высокими выходами. Тем самым мы расширили применение данной реакции на гомологический ряд 4'-[4-(ω-бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридинов, не представленных в оригинальной работе.

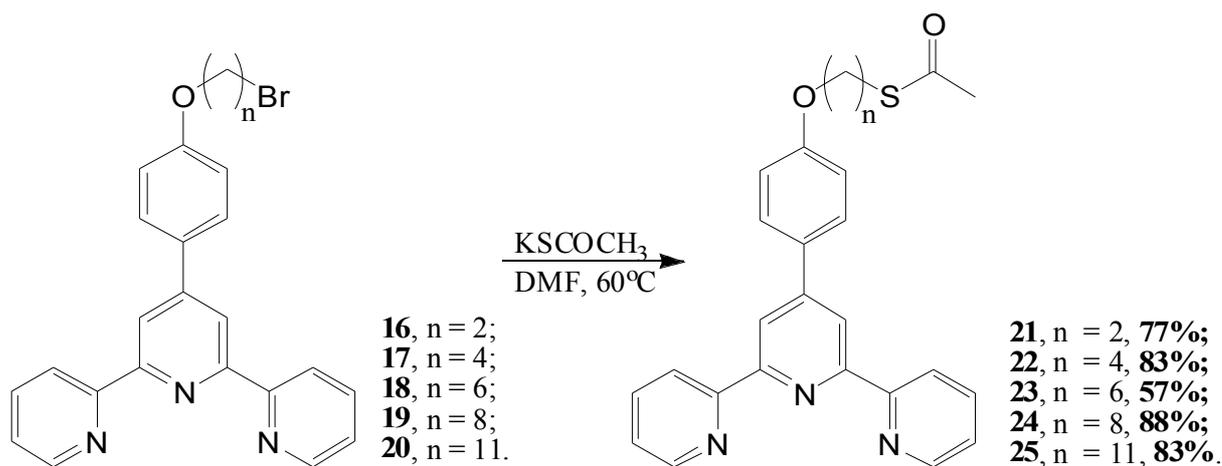


Схема 40. Синтез терпиридинов, содержащих тиацетатную группировку и полиметиленовый линкер различной длины.

3.1.2.в Синтез лигандов IV группы. К началу наших исследований терпиридил-содержащие тиогидантоины представляли собой неизвестный класс органических лигандов. Для их получения была выбрана катализируемая основанием реакция конденсации альдегида **10** с N(3)-замещенными производными 2-тиогидантоина – серосодержащего гетероцикла, способного к таутомеризации с образованием тиольной группировки (схема 41).

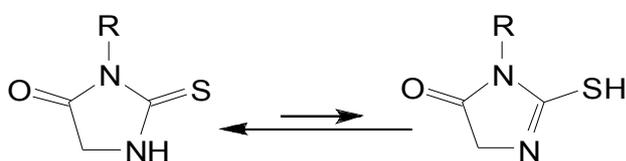


Схема 41. Две таутомерные формы N(3)-замещённого 2-тиогидантоина.

В данной работе изучались реакции конденсации **10** с коммерчески доступным 2-тиоксоимидазолидин-4-оном (2-тиогидантоином), а также с описанными ранее 3-метил-2-тиоксоимидазолидин-4-оном (**26**) [231] и 3-фенил-2-тиоксоимидазолидин-4-оном (**27**) [232]. Синтез соединений **26** и **27** представлен на схеме 42.

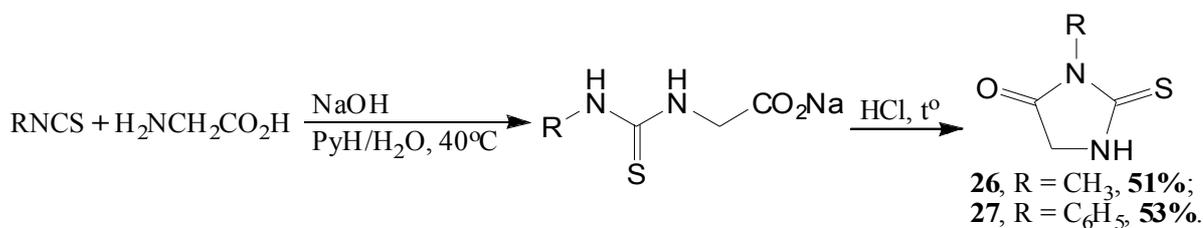


Схема 42. Синтез 3-метил- и 3-фенил-2-тиогидантоинов.

Одной из основных трудностей, с которыми мы столкнулись в ходе проведения реакций конденсации 2-тиогидантоина и производных **26** и **27** с альдегидом **10**, была низкая растворимость последнего в различных растворителях при комнатной температуре. Использование умеренного нагревания или ТГФ в качестве растворителя позволило нам получить гомогенный раствор альдегида **10** и синтезировать продукты его конденсации с 3-N-замещёнными 2-тиогидантоинами **26** и **27** – соединения **28** и **29**, соответственно (схема 43). Данные соединения выделялись как в тионной форме после подкисления, так и в виде калиевых солей **28'** и **29'**. Получить продукт конденсации с N-незамещённым 2-тиогидантоином не удалось, что, по-видимому, связано с его низкой растворимостью в органических растворителях. Добавление воды к реакционной смеси, в свою очередь, резко снижает растворимость альдегида **10**. Строение образовавшихся продуктов было подтверждено данными ЯМР и ИК-спектроскопии, а состав – данными масс-спектроскопии высокого разрешения. Соединения **28** и **29** образуются в виде единственных геометрических изомеров, что было установлено по наличию одного сигнала винильного протона в их спектрах ЯМР <sup>1</sup>H в области 6.60-6.80 м.д., характерной для Z-изомеров [233].

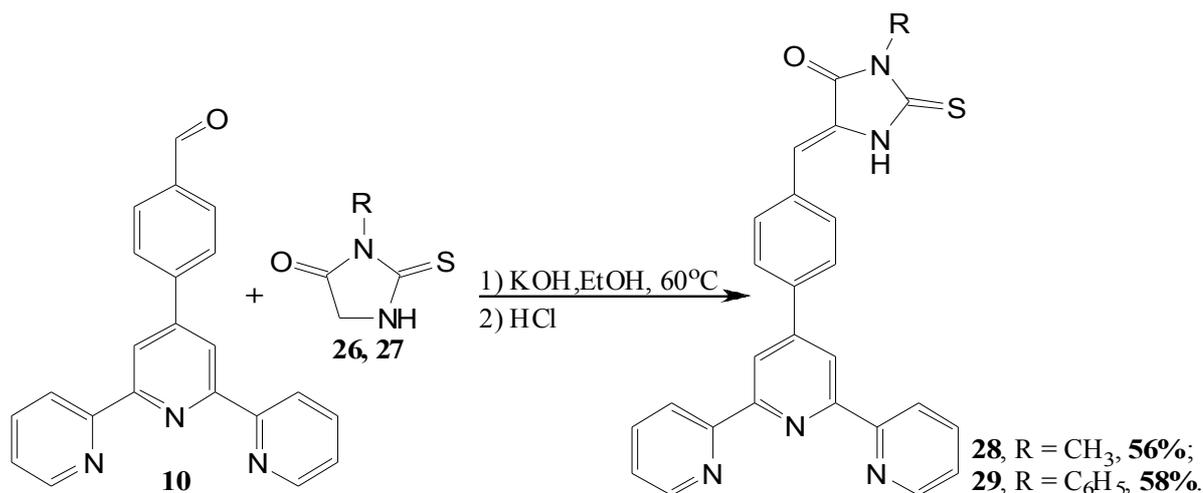


Схема 43. Синтез терпиридин-содержащих тиогидантоинов **28** и **29**.

Мы также опробовали альтернативный метод синтеза соединения **29**, условия которого позволяли преодолеть трудности, связанные с растворимостью исходных соединений. Реакция проводилась как трёхкомпонентная конденсация альдегида **10**,

глицина и фенилизотиоцианата при кипячении в ледяной уксусной кислоте. Данный способ значительно сократил время реакции и позволил получить целевое соединение в чистом виде, однако выход оказался несколько ниже, чем в предыдущей методике.

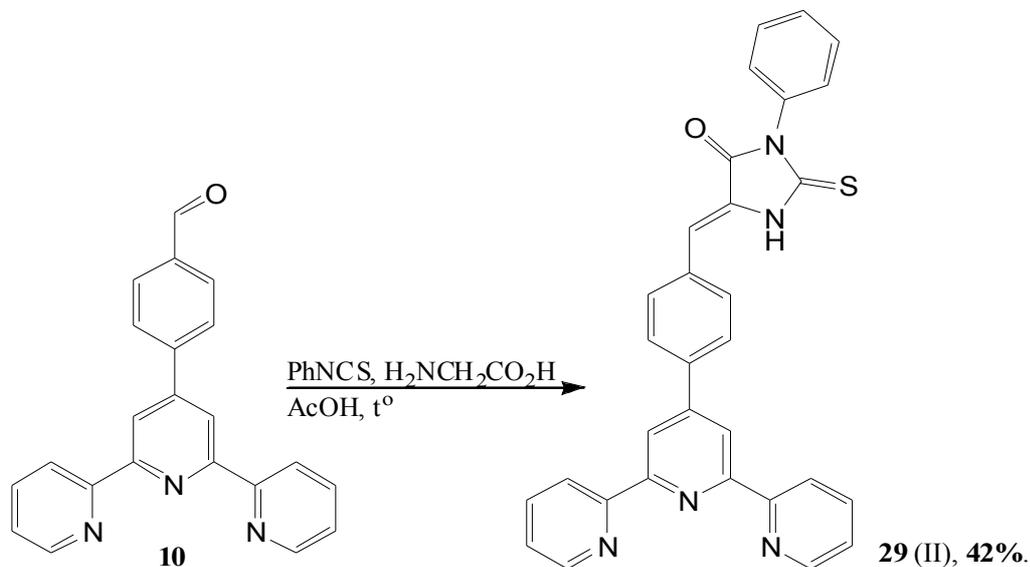


Схема 44. Альтернативный метод синтеза соединения **29**.

Для изучения закономерностей реагирования впервые полученных терпиридил-тиогидантоинов с электрофилами соединения **28** и **29** и их калиевые соли были введены в реакцию с метилиодидом, в результате чего были получены S-алкилированные производные **30** и **31**. Реакции проводились в закрытых реакторах при умеренном нагревании для увеличения растворимости тиолятов (схема 45), образующихся из **28** и **29** при добавлении основания, или вводимых сразу в виде солей **28'** и **29'**. По ходу работы проводилась оптимизация условий данных реакций за счёт подбора растворителей. Наилучших выходов целевых соединений удалось добиться для тиона, проводя реакцию в этаноле в присутствии этилата натрия, и для тиолята в ацетонитриле.

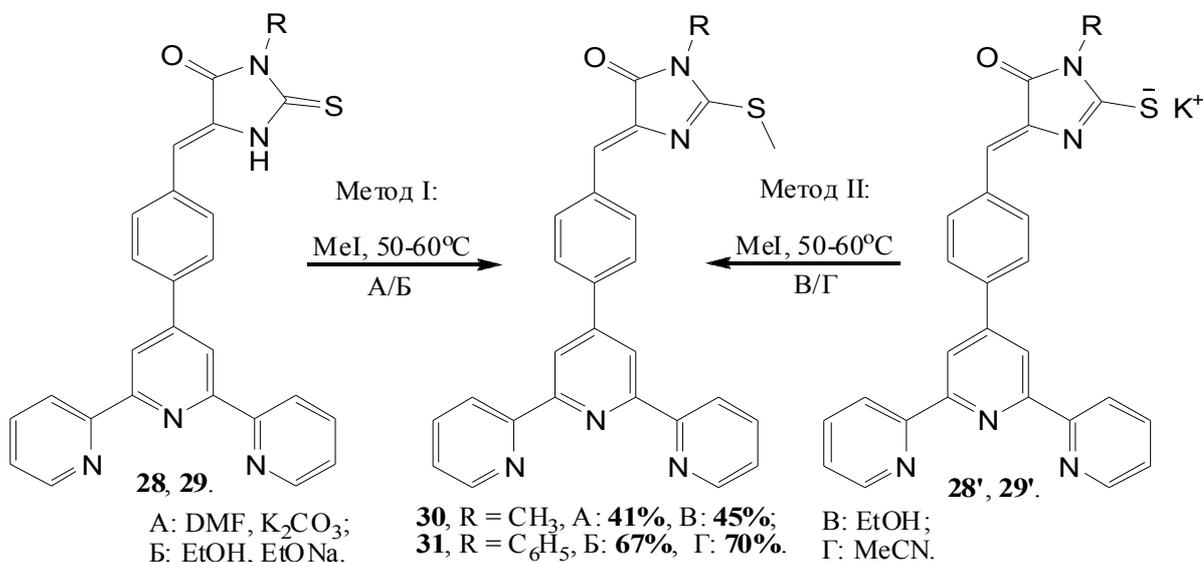


Схема 45. Синтез S-метилированных производных **30** и **31**.

Соединение **31** было также синтезировано другим способом - конденсацией альдегида **10** с 2-(метилтио)-3-фенил-3,5-дигидро-4*H*-имидазол-4-оном, полученным метилированием тиогидантоина **27** по методике, описанной в работе [234] (схема 46).

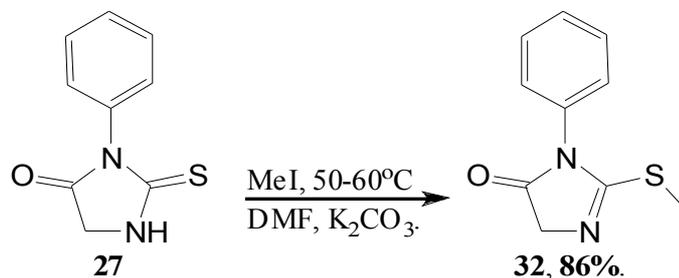


Схема 46. S-метилирование 3-фенил-2-тиогидантоина.

Введение в реакцию производного **32** позволяет повысить суммарный выход соединения **31** в расчёте на исходный альдегид **10** (схема 47).

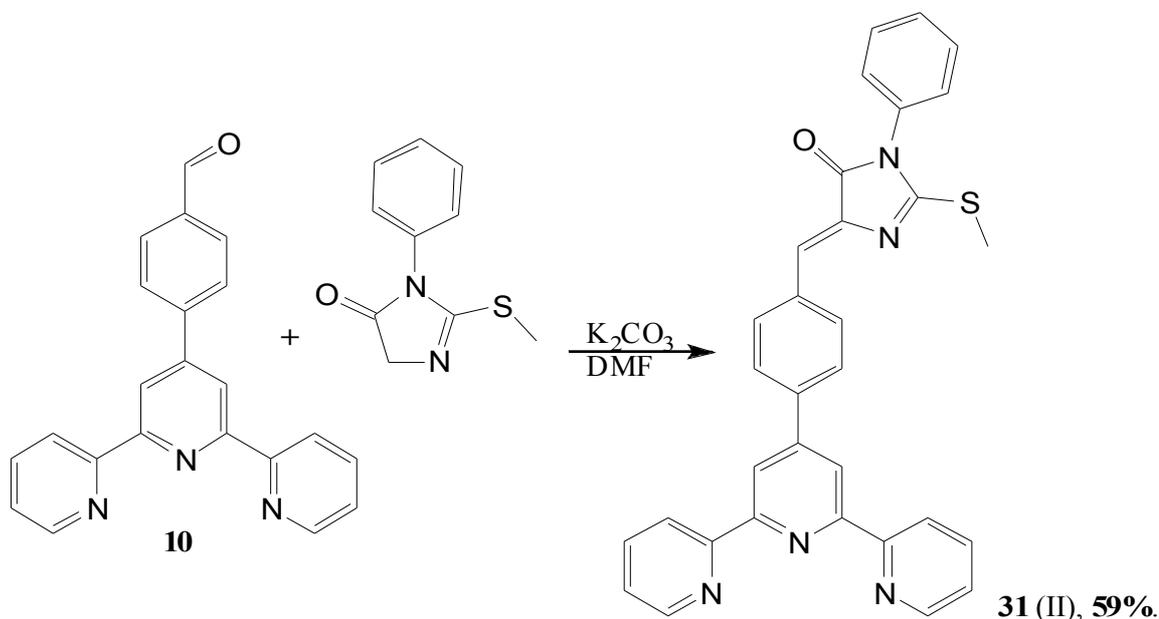


Схема 47. Альтернативный подход к синтезу S-метилированного производного **31**.

### 3.2. Синтез комплексов рутения и родия с 2,2':6',2''-терпиридинами.

Модельные и серосодержащие 2,2':6',2''-терпиридины **2-4** (*I группа*), **9, 11, 12** и **14** (*II группа*), **21-25** (*III группа*), **28-31** (*IV группа*), описанные в предыдущем разделе, были исследованы в качестве лигандов в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов. Основными целевыми соединениями являлись симметричные бис-терпиридиновые и несимметричные терпиридин-фенантролиновые комплексы рутения и родия. Для некоторых лигандов были проведены также модельные реакции с хлоридом кобальта (II). Кобальт был выбран в качестве металла-комплексообразователя, поскольку он является аналогом родия в реакциях образования координационных соединений.

### 3.2.1. Синтез бис-терпиридиновых комплексных соединений.

3.2.1.a Синтез комплексных соединений с лигандами I группы. На первом этапе исследования были изучены реакции комплексообразования с метилтио-содержащим лигандом **3**. Описанный в работе [86] синтез комплекса  $[\text{Ru}(\text{MeS-Ph-tpy})_2](\text{PF}_6)_2$  проводился в две стадии и позволил авторам работы получить целевое соединение с низким общим выходом. Для оптимизации условий получения этого комплекса нами была опробована методика, основанная на микроволновой активации. Такой подход известен по работам [96,107,138], в которых, однако, не исследовались серосодержащие лиганды. Несколько изменив описанные в этих работах методики, мы смогли в одну стадию синтезировать комплексное соединение **33** с высоким выходом (схема 48).

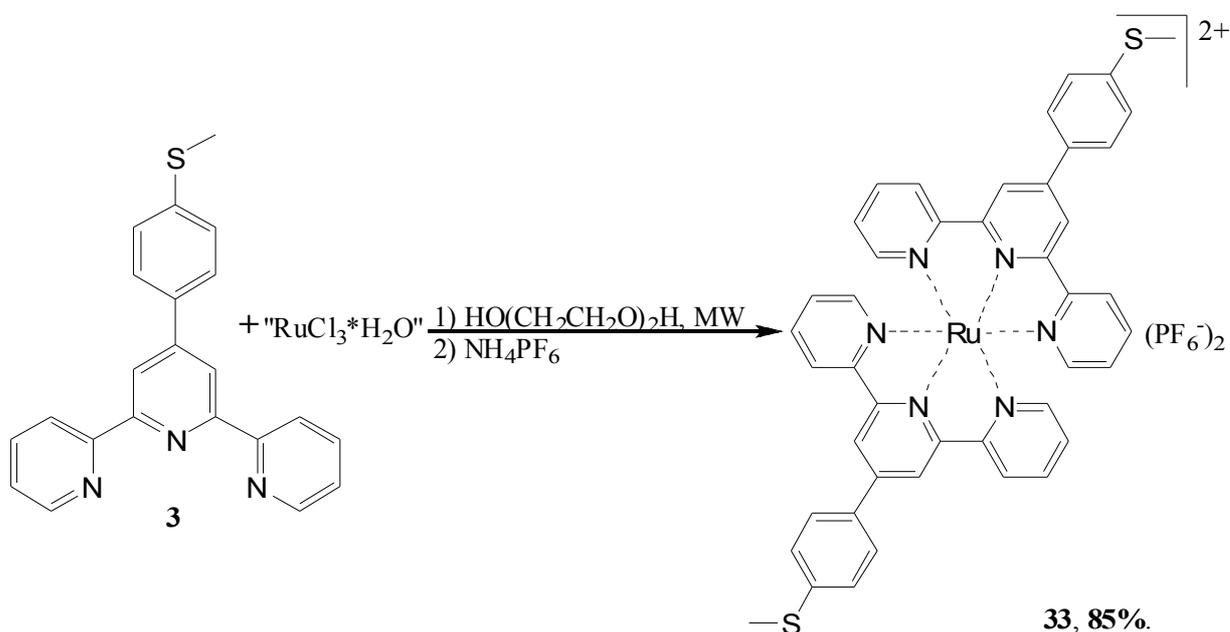


Схема 48. Синтез комплекса **33** в условиях микроволнового облучения.

Простота, экспрессность и высокий выход целевого соединения привлекли наше внимание, и далее мы продолжили изучение реакций комплексообразования в условиях микроволнового облучения. В реакцию комплексообразования с лигандом **3** была введена родий-содержащая соль  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в сходных с предыдущей реакцией условиях. При этом после выделения по аналогичной методике нами была получена смесь целевого координационного соединения **34** с лигандом **3** и, возможно, монотерпиридиновым комплексом, что было установлено по данным спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Оптимизация условий реакции, подбор режима и времени облучения не привели к желаемым результатам, и нами было принято решение отказаться от использования микроволнового облучения для получения комплексов Rh(III). Препаративный синтез комплексов **34** и **35** был проведён в условиях, известных по работам [58,137], при этом время кипячения в смеси спирт-вода было увеличено (схема 49).

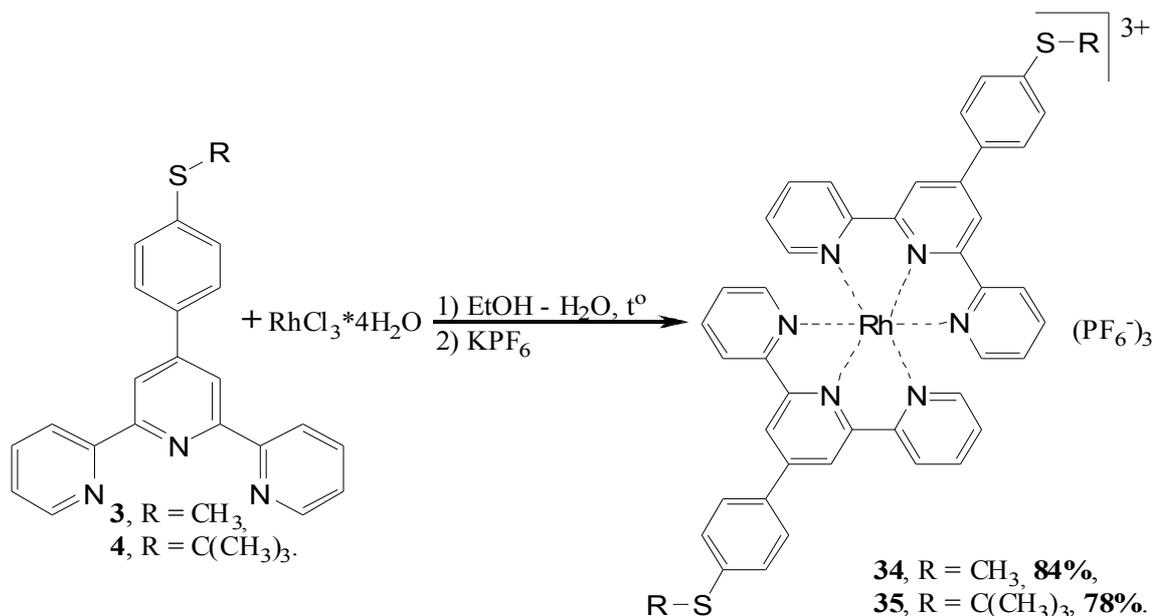


Схема 49. Синтез комплексов **34** и **35** при кипячении в водно-спиртовой смеси.

Исследование процессов комплексообразования солей рутения с терпиридином **4** мы начали с проведения реакций в условиях микроволнового облучения, аналогично синтезу комплекса **33**. В результате анализа данных спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектрометрии полученного продукта было установлено, что *tert*-бутил-арил-сульфидный фрагмент неустойчив к облучению (мощность 354 В) и подвергается дезалкилированию с потерей C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>-фрагмента. Так нами были определены субстратные рамки данной методики, и показана невозможность применения микроволновой активации в случае, если лиганд содержит лабильные *tert*-бутилтио-группировки. Отказавшись от микроволновой активации, мы с невысоким выходом получили рутениевый комплекс **36** методом кипячения в абсолютном этаноле в инертной атмосфере (схема 50).

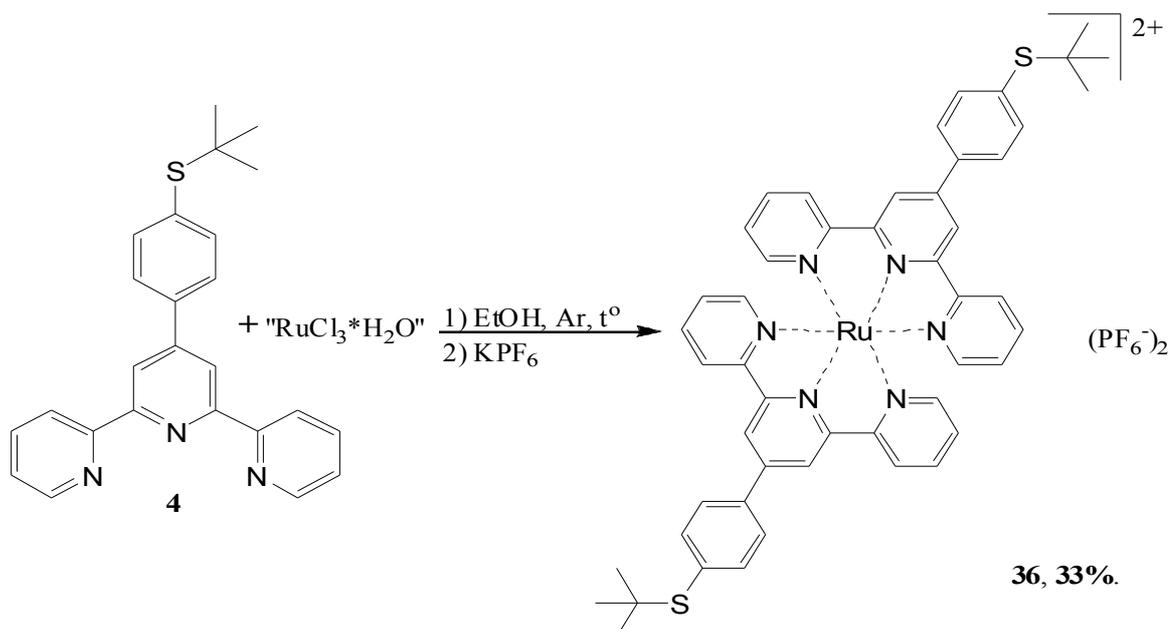


Схема 50. Синтез комплекса **36** при кипячении в этаноле.

Одной из трудностей, с которой нам пришлось столкнуться, работая с коммерчески доступным хлоридом Ru(III), стало образование примеси оксида рутения в реакционной смеси. Для подавления этого процесса необходимо было проводить реакцию в инертной атмосфере. Другой причиной недостаточно высокого выхода целевого продукта, по-видимому, явилась низкая реакционная способность образующегося на первой стадии моно-терпиридинового комплекса типа  $\text{LRuCl}_3$ . Реакция образования бис-терпиридиновых комплексов протекает более эффективно при использовании избытка лиганда, что, однако, приводит к необходимости дополнительной очистки от избытка лиганда и негативно отражается на выходе целевого соединения. Использование в качестве исходной соли рутения  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  (**37**) позволяет избежать данных проблем. Более высокая реакционная способность этого вещества также даёт возможность снизить время синтеза и заменить растворитель на метанол, т.е. проводить реакции комплексообразования в более мягких условиях, что важно для работы с лигандами, содержащими лабильные группировки.

Исходный  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  был получен по методике, разработанной на основе известных по работам [235,236] способам.

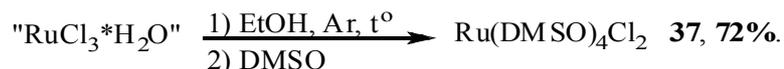


Схема 51. Получение соли  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ .

Полученный комплекс Ru(II) далее был введён нами в реакцию комплексообразования с лигандом **4**. После кипячения в течении пяти часов был выделен комплекс **36** с выходом 63% (схема 52).

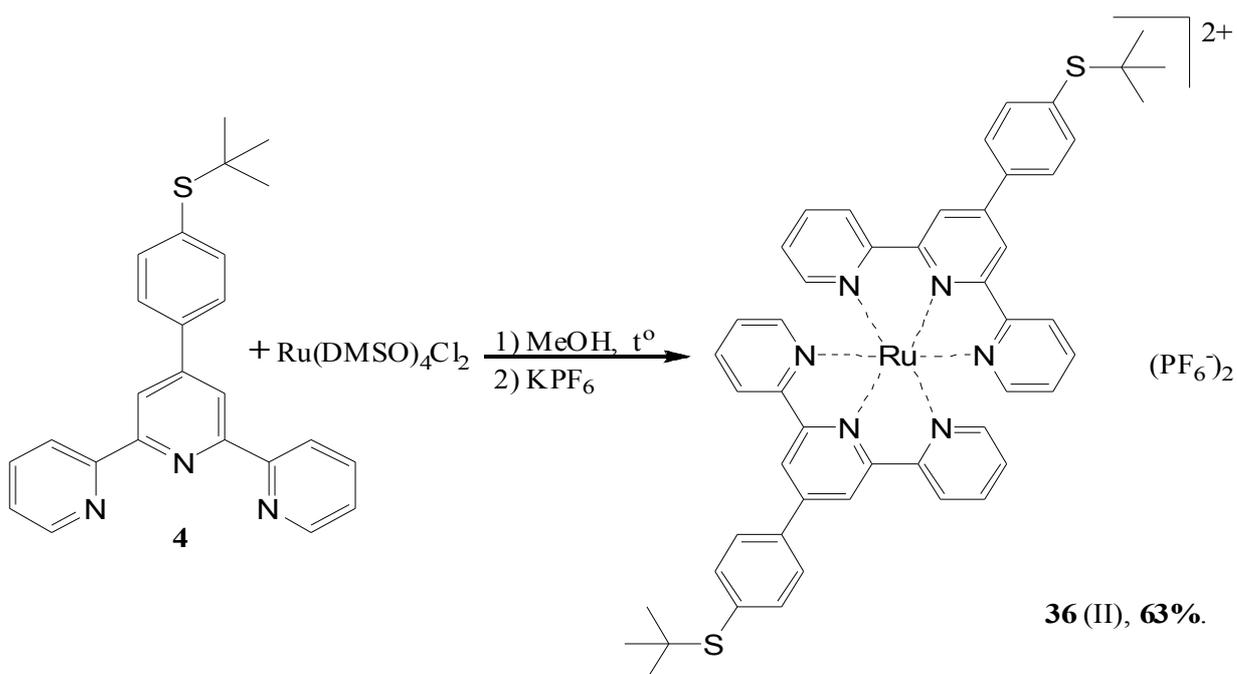


Схема 52. Альтернативный подход к синтезу комплекса **36**.

3.2.1.6 *Синтез комплексных соединений с лигандами II группы.* Реакцией терпиридина **11** с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  мы планировали синтезировать биметаллический комплекс состава  $\text{L}(\text{RhCl}_3)_2$ . Реакцию проводили кипячением исходных соединений в этаноле и после охлаждения выделили светло-жёлтый осадок, который был проанализирован методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI). Согласно спектроскопическим данным, полученное соединение **38** представляло собой моно-лигандный родиевый комплекс альдегида **10** – продукта гидролиза C=N-фрагмента лиганда **11** (см. схему 53). Варьирование условий реакции (использование безводного хлорида родия и абсолютного растворителя, проведение реакции в атмосфере аргона) также привело к получению соединения **38** с аналогичным выходом.

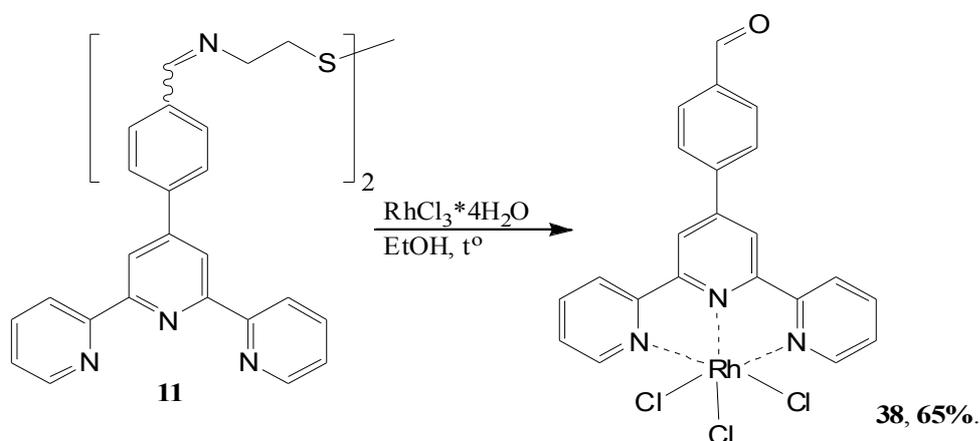


Схема 53. Исследование комплексообразования терпиридина **11** с хлоридом Rh(III).

Продукт восстановления диимина **11** - гексагидрохлорид диамина **12** был введён в реакцию с хлоридом Rh(III) в присутствии основания, добавляемого для связывания HCl. Образовавшийся кристаллический осадок представлял собой комплексное соединение родия, однако достоверно установить его строение и состав нам не удалось.

Продолжая изучение синтеза координационных соединений на основе лигандов *II группы*, мы исследовали возможность использования терпиридина **14** для получения комплекса с несимметричным лигандным окружением (см. раздел 3.2.2.б). Однако, данные спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  выделенного продукта показали, что он не содержит протонов алифатических углеводородных фрагментов. По-видимому, в условиях этой реакции происходил гидролиз амидной связи лиганда. Поэтому в дальнейшем мы отказались от получения комплексов напрямую из терпиридина **14** и выбрали иной синтетический путь введения фрагмента липоевой кислоты в молекулу координационного соединения. Для этого вначале были синтезированы бис-лигандные комплексы рутения и родия с терпиридил-содержащим фенолом **15**. Синтез рутениевого комплекса **39** проводили согласно литературным данным [89] при нагревании в этиленгликоле. Родиевый комплекс **40** был получен по методике, успешно использованной нами для получения соединений **35** и

36, (схема 54). Строение производного **40** было доказано методом ЯМР  $^1\text{H}$ -спектроскопии, а состав – методом масс-спектрометрии MALDI и данными элементного анализа.

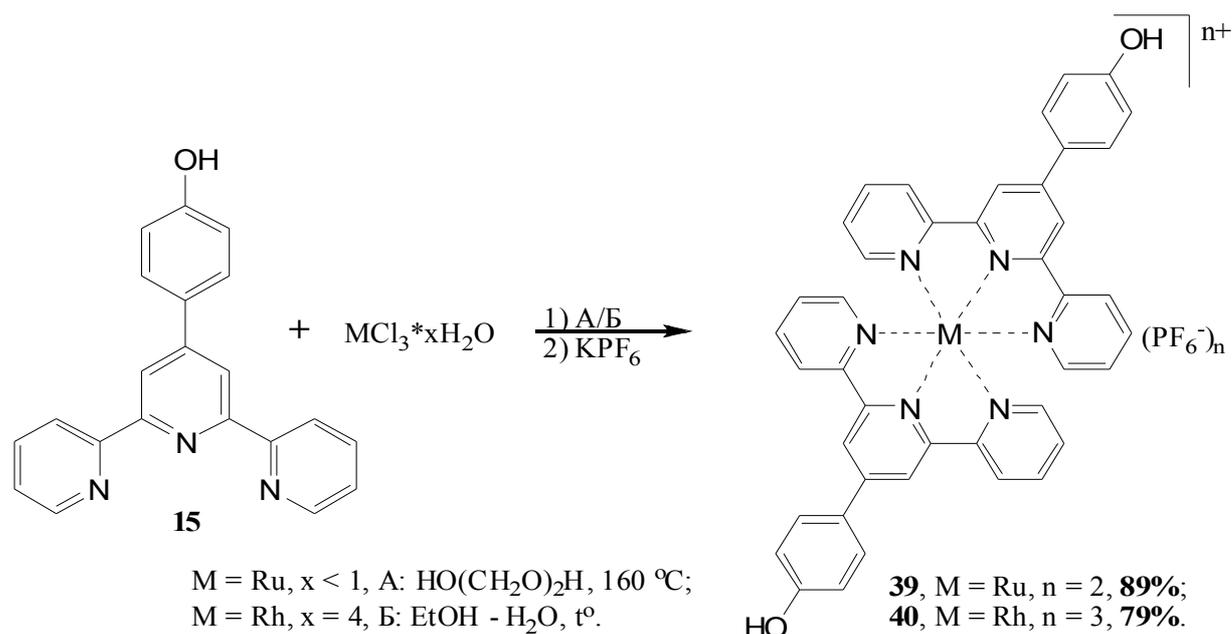


Схема 54. Синтез бис-терпиридинил-фенольных комплексов **39** и **40**.

На следующем этапе мы проводили реакции карбодиимидного синтеза между липоевой кислотой и комплексами **39** и **40**. Они протекали в смеси ацетонитрила, в котором хорошо растворимы исходные комплексы, и пиридина, необходимого для растворения кислоты. Такая методика позволила упростить процесс очистки целевых продуктов от образующейся в ходе реакции мочевины и выделить соединения **41** и **42** с достаточно высокими выходами (схема 55).

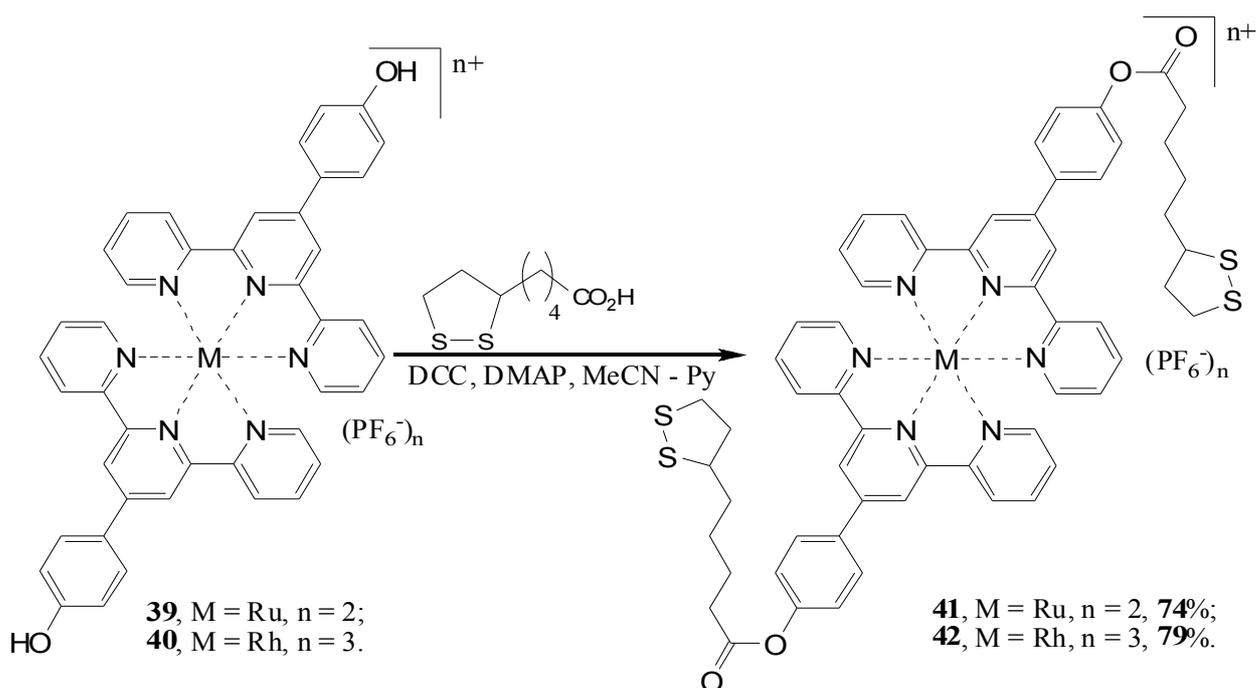


Схема 55. Введение фрагмента липоевой кислоты в комплексы Ru(II) и Rh(III).

3.2.1.в Синтез комплексных соединений с лигандами III группы. В предыдущем разделе было показано, что использование  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  в качестве исходного соединения даёт хорошие результаты при синтезе симметричных рутениевых бис-терпиридиновых комплексов. Поэтому далее оно было использовано в качестве рутений-содержащего исходного соединения в реакциях комплексообразования с лигандами **21-25** (схема 56). Полученные по данной методике соединения были синтезированы впервые (**44-47**) или впервые с применением такого подхода (**43**). Все они были охарактеризованы данными физико-химических методов исследования.

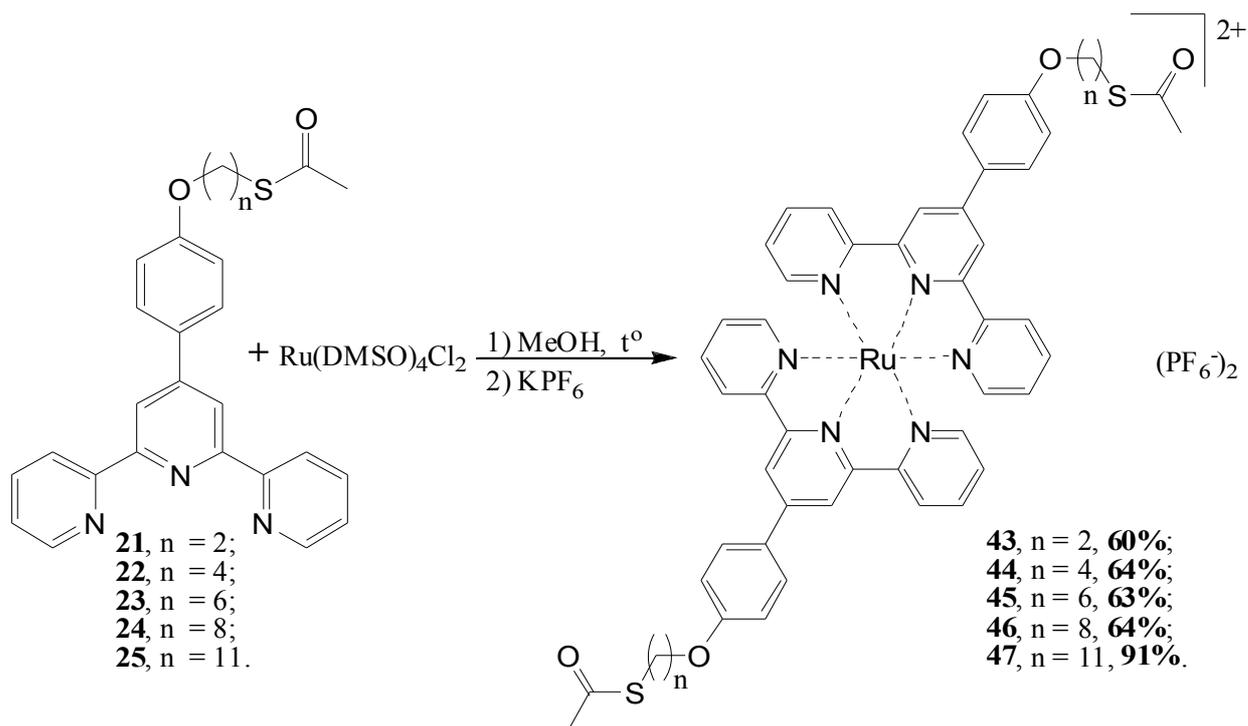


Схема 56. Синтез симметричных бис-терпиридиновых комплексов рутения.

Получение аналогичных по строению комплексов родия проводили в ряд последовательных этапов. Вначале мы вводили тиацетаты **22**, **23** и **25** в реакцию с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  по отработанной методике. Таким способом нам удалось выделить координационные соединения **48** и **49** – производные лигандов **22** и **23**, соответственно (схема 57). Однако, возникли трудности с выделением родиевого производного терпиридина **25**, содержащего длинный алкильный линкер. Они были связаны с тем, что соединение **25** в использованном нами водно-спиртовой смеси полностью не растворялось и частично осмолалось, что приводило к неполному протеканию реакции и наличию в выделенном образце существенной примеси исходного лиганда, несмотря на длительное протекание реакции. Поэтому в дальнейшем методика синтеза бис-терпиридиновых родиевых комплексов подверглась изменениям.

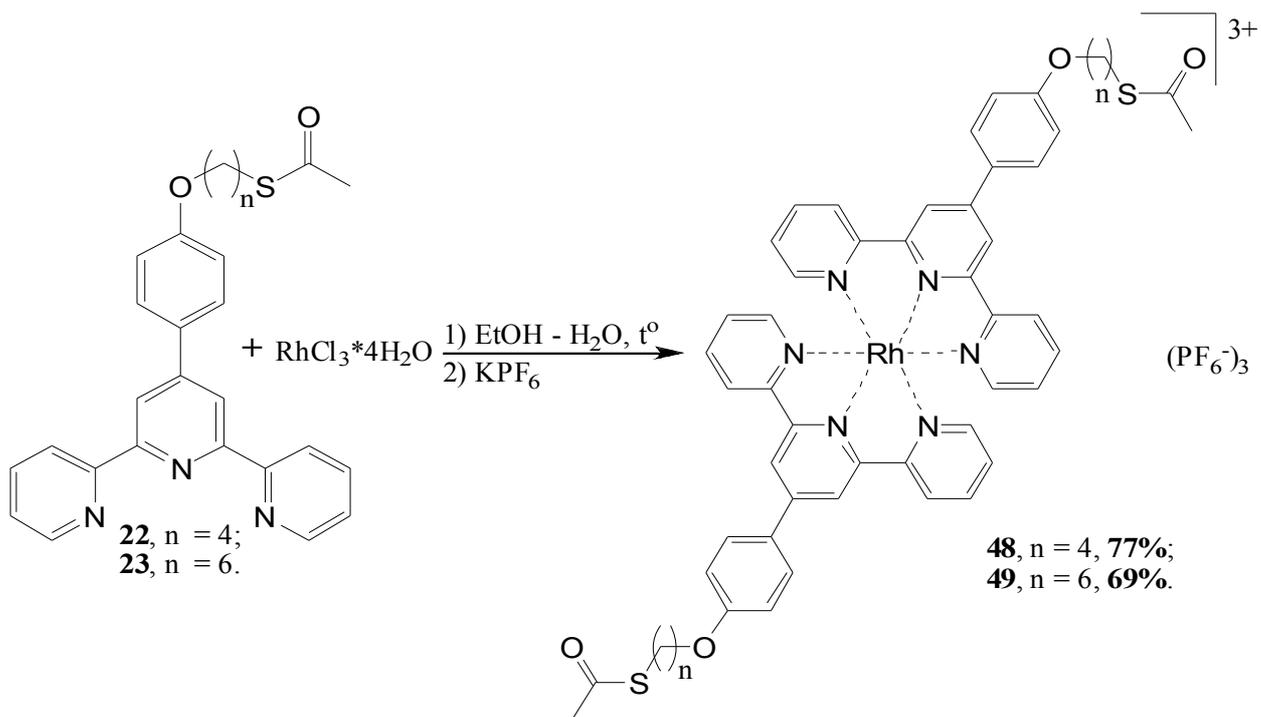


Схема 57. Синтез комплексов Rh(III) по стандартной методике.

Для получения координационных соединений лигандов **21** и **25** был использован подход, основанный на добавлении в реакционную смесь соли серебра, активирующей ионы родия в реакции комплексообразования за счёт удаления из их внутренней сферы хлорид-ионов. Мы использовали доступный нитрат серебра, который вводился непосредственно в реакционную смесь. Предполагалось, что использование соли серебра позволит сократить время реакции без снижения выходов целевых соединений. Для синтеза комплекса **50** из лиганда **21**, имеющего в своём строении короткую полиметиленовую цепочку, в качестве растворителя была использована смесь этанол : вода в соотношении 2:1. При получении комплекса **51** доля воды была уменьшена до одной четверти объёма, чтобы повысить растворимость лиганда. Данная методика позволила сократить время реакции и выделить целевые комплексы в чистом виде, но выходы при этом заметно снизились по сравнению с описанным выше методом получения бис-терпиридиновых родиевых комплексов (схема 58).

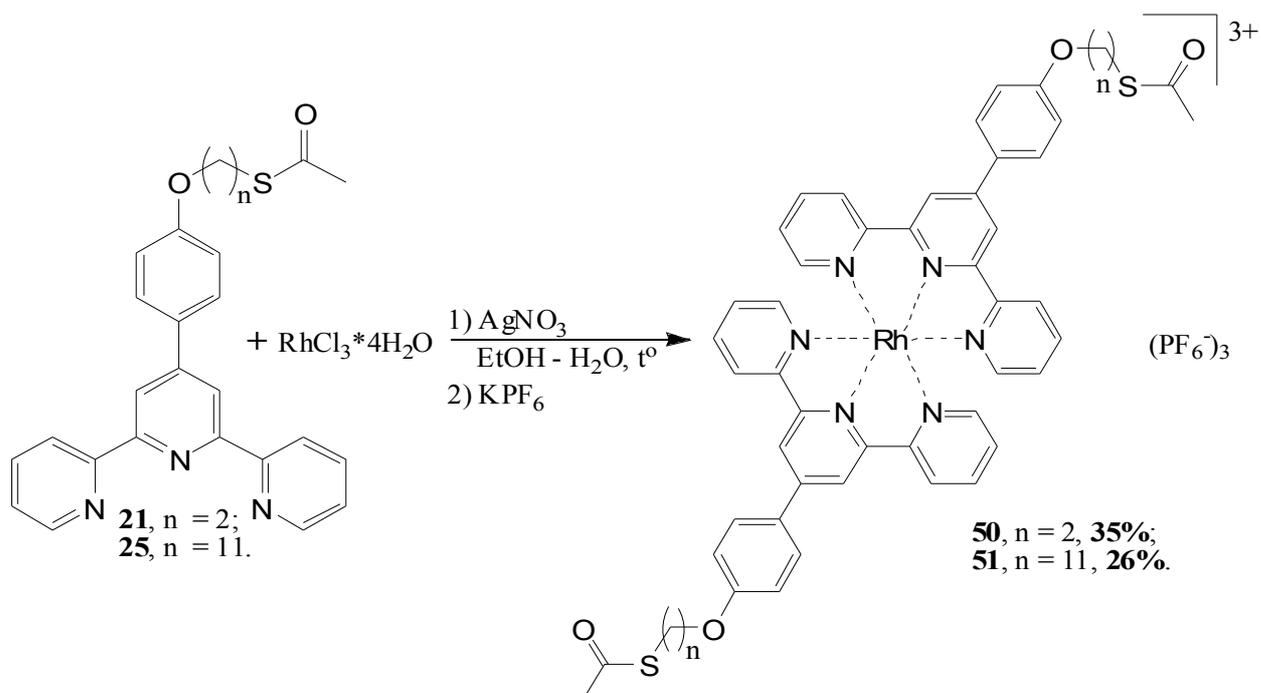


Схема 58. Синтез комплексов Rh(III) в присутствии нитрата серебра.

Невысокие выходы соединений **50** и **51**, а также ожидаемые проблемы с растворимостью лиганда **24**, имеющего относительно длинную метиленовую цепочку, побудили нас исследовать альтернативный синтетический путь к получению бис-терпиридиновых комплексных соединений родия, состоящий в последовательном выделении моно-лигандного комплекса с последующим введением его в реакцию со вторым эквивалентом лиганда в присутствии нитрата серебра (схема 59).

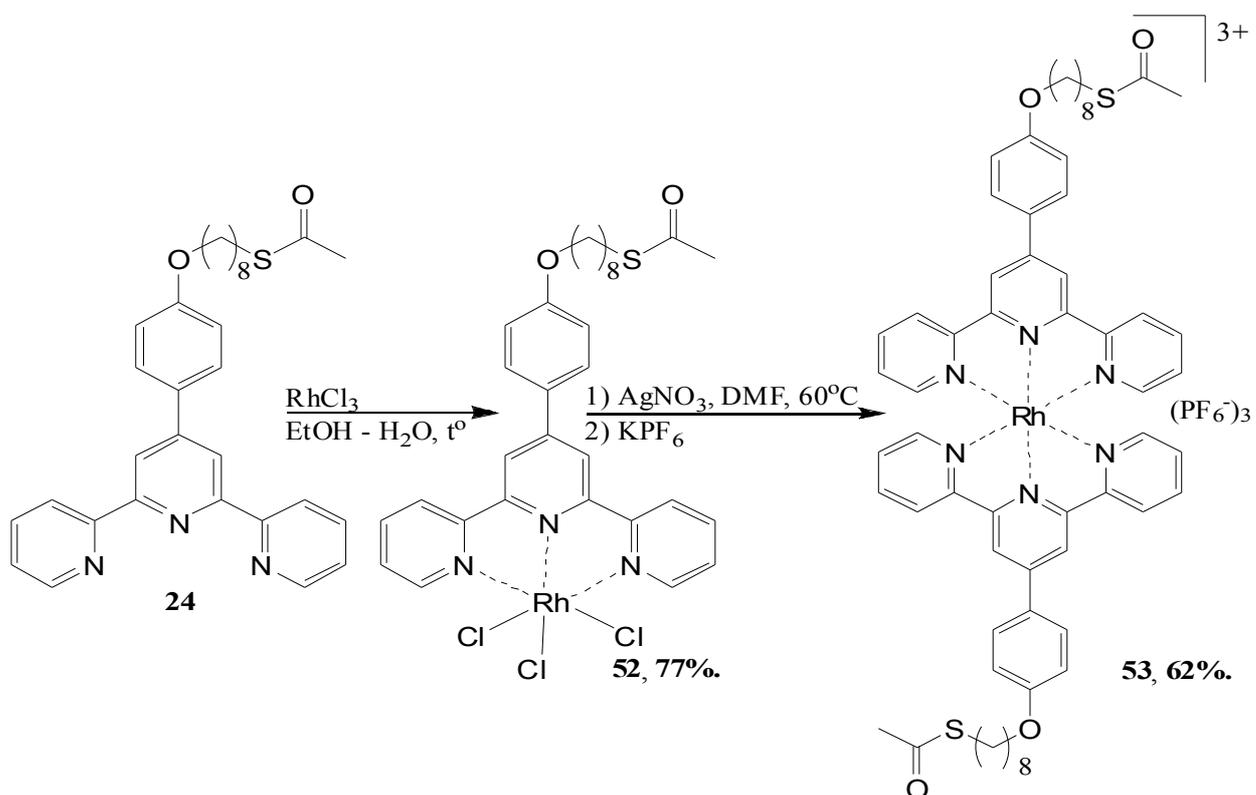


Схема 59. Альтернативный подход к синтезу бис-терпиридинового комплекса родия.

Выходы продуктов на обеих стадиях оказались неплохими, благодаря чему суммарный выход целевого комплекса **53** оказался выше, чем для соединений **50** и **51**. При этом общее время двухстадийного синтеза оказалось меньше всех остальных испробованных подходов к получению бис-терпиридиновых координационных соединений родия, применявшихся нами ранее.

3.2.1.2 Синтез комплексных соединений с лигандами IV группы. Исследуя координационные возможности впервые синтезированных нами тиогидантоин-содержащих терпиридинов **28** и **29** и их калиевых солей **28'** и **29'**, мы провели реакции этих лигандов с  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  и  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  по стандартным для синтезов производных этих солей условиям. По результатам анализа данных масс-спектрометрического исследования (MALDI) было установлено, что выделенные продукты реакции **28** и **29** с  $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$  в метаноле представляли из себя бис-лигандные комплексы терпиридилфенилметилена-гидантоинов, т.е. в ходе реакции происходит замещение тио-группы тиогидантоина под действием кислород-содержащего нуклеофила, аналогично описанному в работах [237,238]. Продукты реакции **29**, **28'** и **29'** с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в водно-спиртовой растворителе по данным масс-спектрометрии представляли собой смеси, содержащие комплексы терпиридил-тиогидантоинового и терпиридил-гидантоинового лигандов (схема 60). Таким образом, для лигандов группы IV при комплексообразовании с солями рутения и родия наблюдается трансформация лигандного фрагмента.

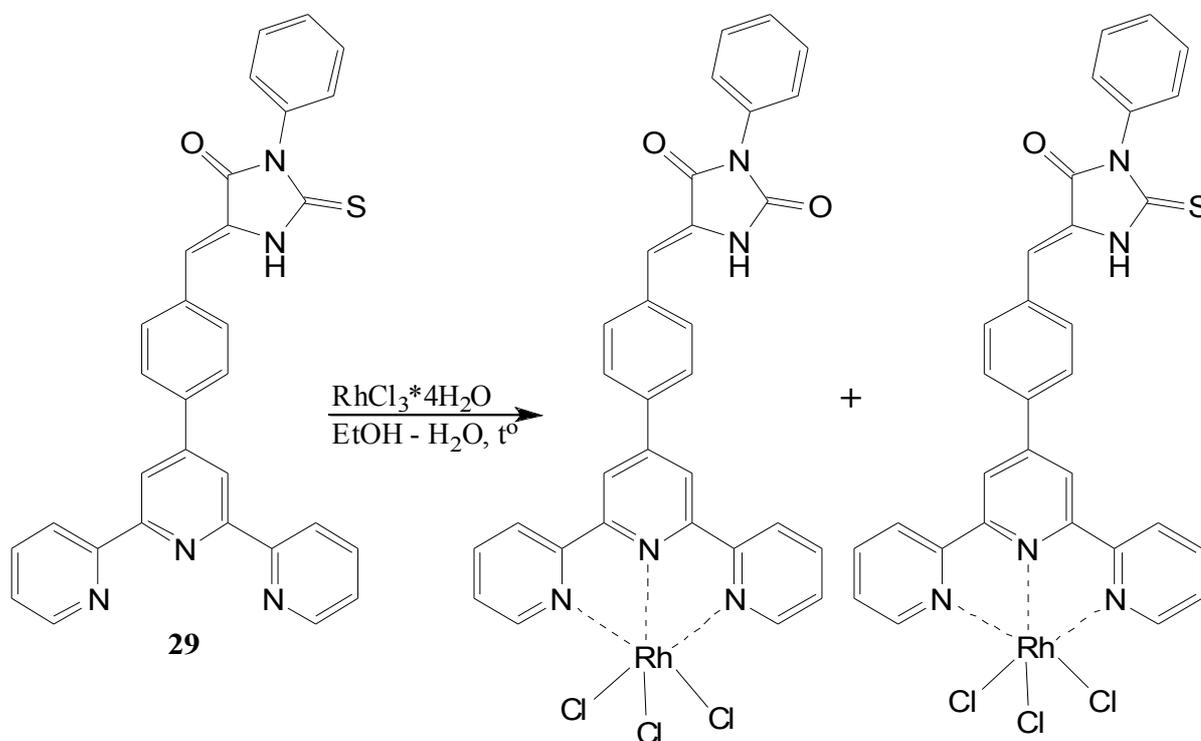


Схема 60. Взаимодействие тиона **29** с  $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Далее в качестве модельной реакции нами было изучено взаимодействие тиона **29** с безводным хлоридом кобальта (II). Реакция проводилась при кипячении в абсолютном метаноле в инертной атмосфере (схема 60). В выделенном образце **54** по данным масс-спектрометрии следов комплекса гидантоинового лиганда не обнаружено. По данным масс-спектрометрии и элементного анализа полученному комплексу **54** была приписана формула  $[L-H]_2Co_3Cl_4$ , где  $L = \mathbf{29}$ . Возможная структура соединения **54** приведена на схеме 61.

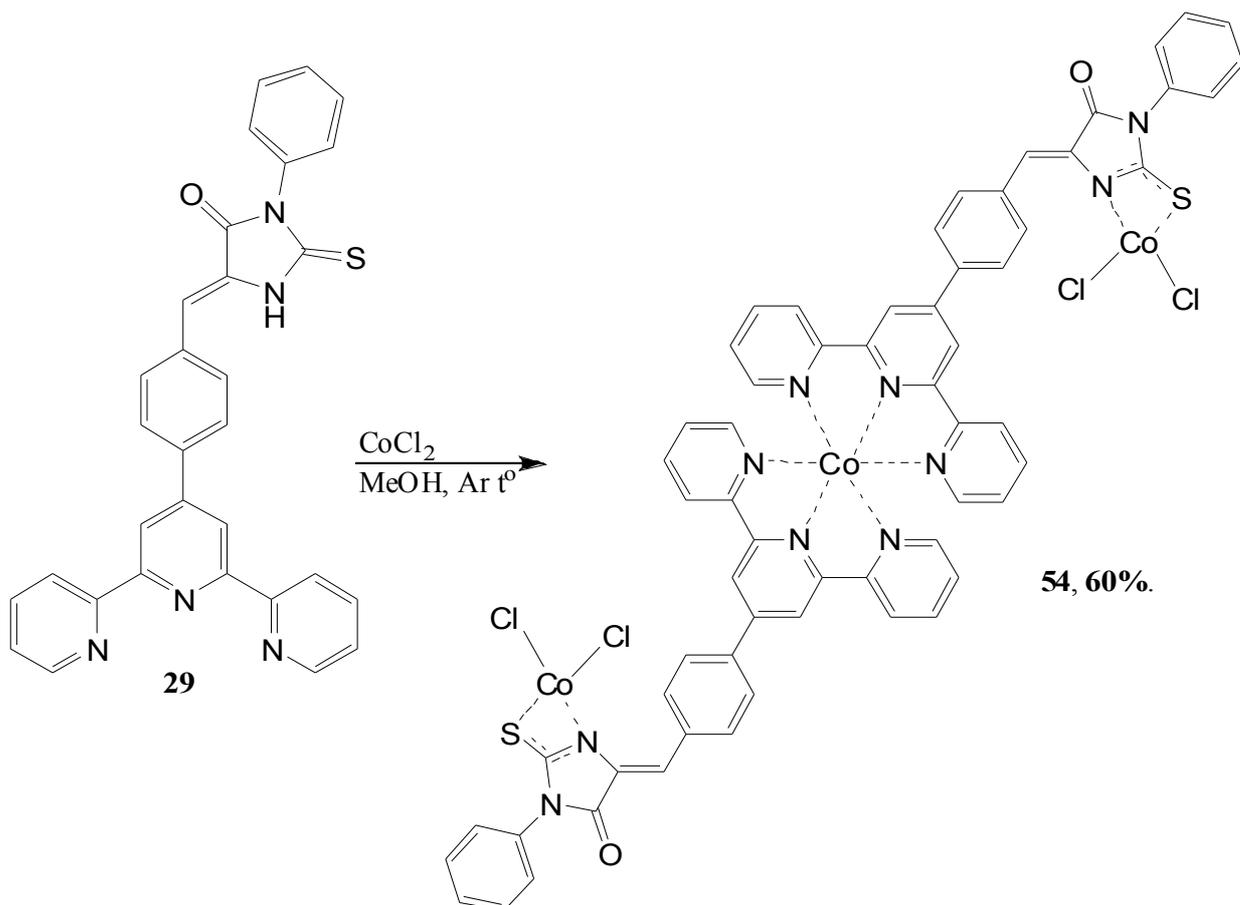


Схема 61. Получение модельного комплекса **54** и его предполагаемая структура.

Введение в реакцию с  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  терпиридил-содержащих тиогидантоинов в калиевых солей (**28'** и **29'**) при кипячении в метаноле приводит к образованию продуктов, в масс-спектрах которых также не было обнаружено пиков ионов с гидролизованной тионной группировкой. Однако получить соответствующие осадки удалось с низкими выходами и, как показали результаты элементного анализа, они содержали значительные количества примеси исходного хлорида кобальта.

Строение комплекса, образующегося по реакции хлорида кобальта и тиона **29**, изучалось нами спектрофотометрически. Для этого одинаковые объёмы раствора **29** в ДМСО и  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  в этаноле перемешивались при комнатной температуре. Изучались образцы с мольным соотношением лиганда к соли 2:1 и 1:1. В ходе эксперимента, по

положению полос поглощения и значению коэффициентов экстинкции было установлено, что вначале в обоих образцах происходит образование комплекса, с октаэдрическим координационным окружением иона кобальта ( $\lambda_{\text{окт}} = 520 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{окт}} = 920 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$  \*), т.е. вероятно,  $\text{Co}^{2+}$  координируется двумя терпиридиновыми фрагментами. В дальнейшем в образце, содержащем большее количество ионов кобальта, появляются пики, соответствующие комплексу с тетраэдрическим окружением иона  $\text{Co}^{2+}$  ( $\lambda_{\text{тетр}} = 575 \text{ нм}$ ,  $\epsilon_{\text{тетр}} = 1740 \text{ л*моль}^{-1}\text{*см}^{-1}$  \*\*), что, как мы предполагаем, свидетельствует о координации N,S-фрагмента тиогадантоина (рис. 1). Эти данные являются дополнительным подтверждением структуры комплекса 54.

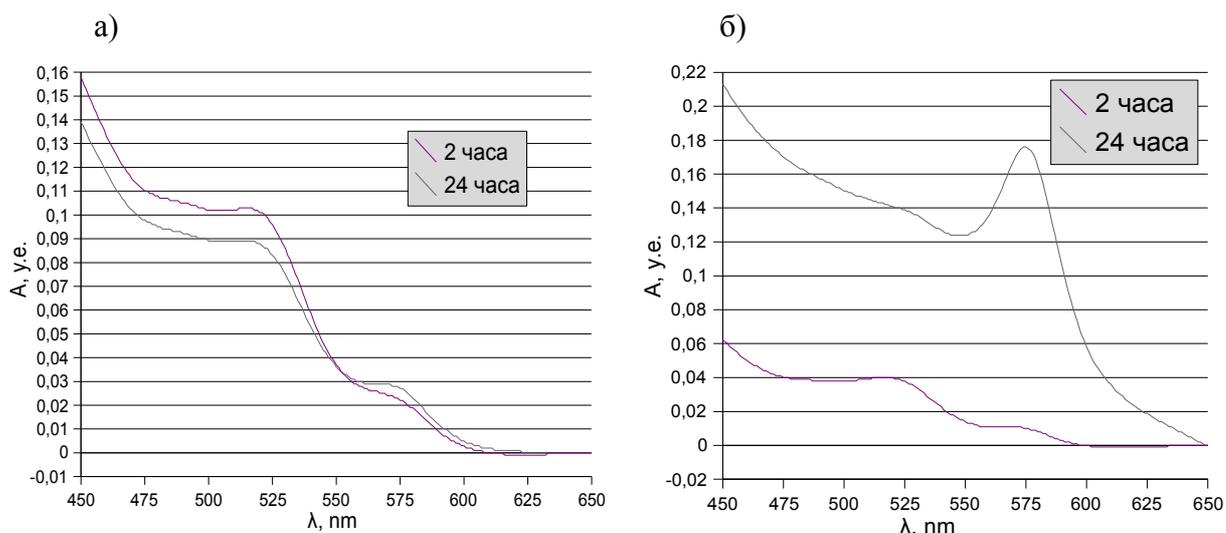


Рисунок 1. Спектры поглощения образцов с мольным соотношением лиганда к соли 2:1 (слева) и 1:1 (справа) через 2 и 24 часа.

### 3.2.2. Синтез моно-терпиридиновых фенантролин-содержащих комплексов.

3.2.2.a Выбор метода синтеза. В ходе данной работы мы планировали получить ряд моно-терпиридиновых комплексов, во внутренней координационной сфере которых присутствует один хлорид-ион. Такие соединения представляют интерес в связи с возможностью последующей замены хлорид-иона на различные монодентатные лиганды, содержащие разнообразные терминальные функциональные группы. Вначале в качестве дополнительного бидентатного лиганда N,N-типа нами был использован 2,2'-бипиридин (буру); целевые комплексы при этом имели общие формулы  $[\text{Ru}(\text{R-Ph-tpy})(\text{буру})\text{Cl}]\text{PF}_6$  и  $[\text{Rh}(\text{R-Ph-tpy})(\text{буру})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ , соответственно. Для получения этих соединений нами первоначально была опробована наиболее широко представленная в литературе методика,

\* Коэффициент экстинкции рассчитан, предполагая, что в 1-ом образце через 2 часа все ионы кобальта октаэдрически координированы молекулами лиганда.

\*\* Коэффициент экстинкции рассчитан, предполагая, что в 2-ом образце через сутки все ионы кобальта координированы.

основанная на выделении на первой стадии соединений состава  $LMCl_3$  ( $L$  = производное 2,2':6',2''-терпиридина,  $M$  = Ru или Rh) с последующим введением «не-терпиридинового» лиганда. В рамках данного подхода нами были получены соединения **55** и **56** – производные терпиридина **3** и хлоридов Ru(III) и Rh(III) (схема 62), по методикам, описанным в работах [86] для **55** и [91] для **56**.

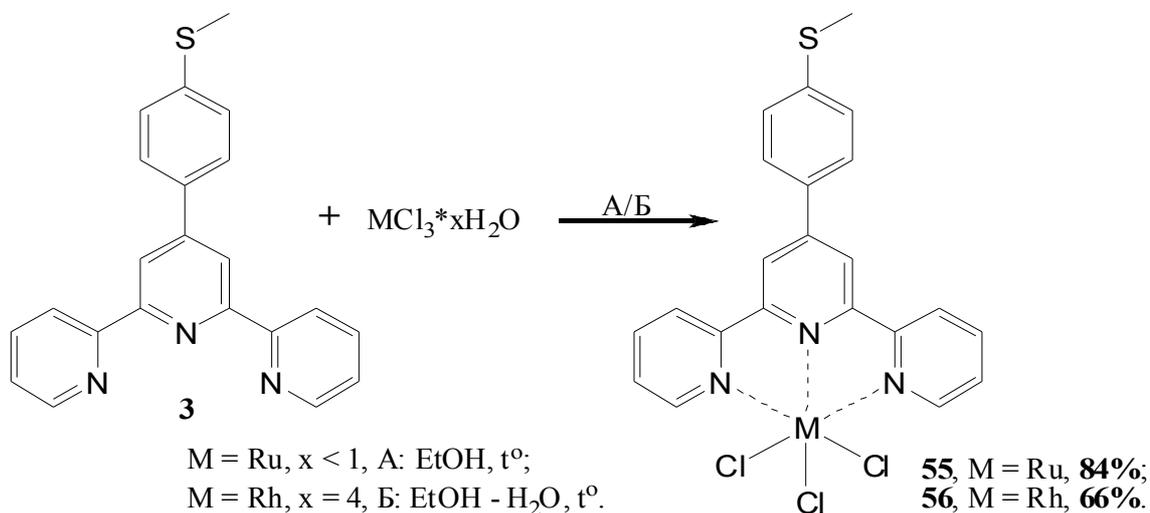


Схема 62. Получение исходных комплексных соединений Ru(III) и Rh(III).

Далее соли **55** и **56** исследовались нами в реакциях с 2,2'-бипиридином. Синтезы проводились по общим методикам, представленным в работе [237] для производного рутения и в [238] для производного родия. В выделенных продуктах по данным спектроскопии ЯМР  $^1H$  были обнаружены примеси исходного 2,2'-бипиридина и, возможно, продуктов побочных реакций лигандного обмена. Попытки очистки полученных смесей различными методами, в том числе представленными в статьях [237,238], не увенчались успехом. Решением возникших синтетических сложностей для нас стал отказ от синтеза координационных производных бипиридина и введение соединений **55** и **56** в реакции комплексообразования с 1,10-фенантролином. Этот гетероцикл обладает плоским строением, что, по нашему предположению, должно было облегчать процесс образования бис-лигандных комплексов из соединений **55** и **56**. В выделенных продуктах реакций с 1,10-фенантролином также присутствовали примеси, однако, после подбора последовательных процедур очистки нам удалось выделить с умеренным выходом родий-содержащий комплекс **57** в виде индивидуального вещества (схема 63).

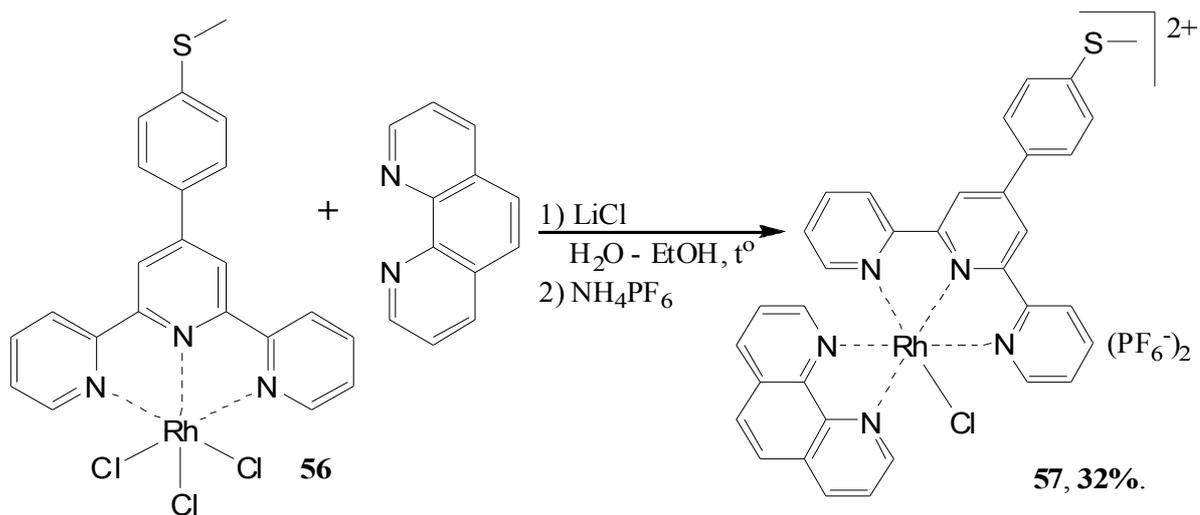


Схема 63. Получение комплекса **57** с несимметричным лигандным окружением.

По нашему мнению, основными причинами низкого выхода целевого соединения явились низкая реакционная способность моно-лигандных комплексных трихлоридов, приводящая к наличию в выделяемом образце существенных примесей исходных соединений, а также протекание побочных реакций лигандного обмена.

Для преодоления этих проблем мы изменили синтетический подход, и в дальнейшем использовали для получения искомым координационных соединений взаимодействие серосодержащего терпиридинового лиганда с предварительно полученным фенантролиновым комплексом родия или рутения. В качестве такого фенантролинового комплекса родия был выбран *fac/mer*-[RhCl<sub>3</sub>(phen)(CH<sub>3</sub>OH)]\*2H<sub>2</sub>O (**58**), описанный в работе [239]. Его синтез представлен на схеме 64.

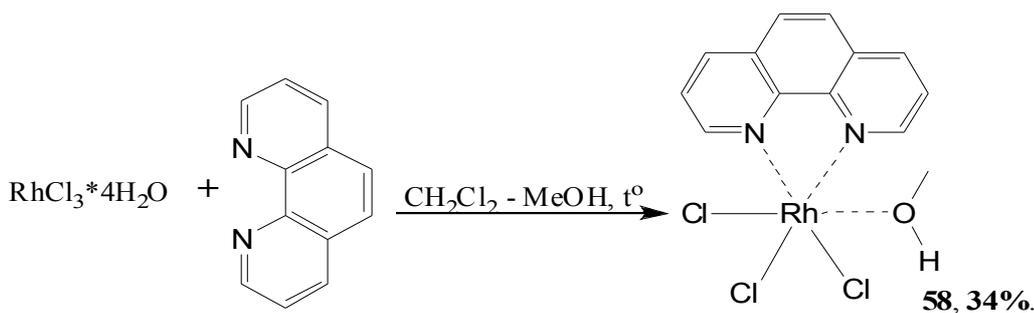


Схема 64. Получение исходного родиевого комплекса **58**.

Подбор удобного в синтезе рутений-содержащего комплекса потребовал значительного экспериментального поиска. После получения нескольких известных из литературы монофенантролиновых производных Ru(II) и Ru(III) и изучения их в реакциях комплексообразования с лигандами *I* и *II групп* наш выбор был остановлен на соединении *cis,cis*-[RuCl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>(phen)] (**59**), метод синтеза которого представлен в работах [240,241] (схема 65).

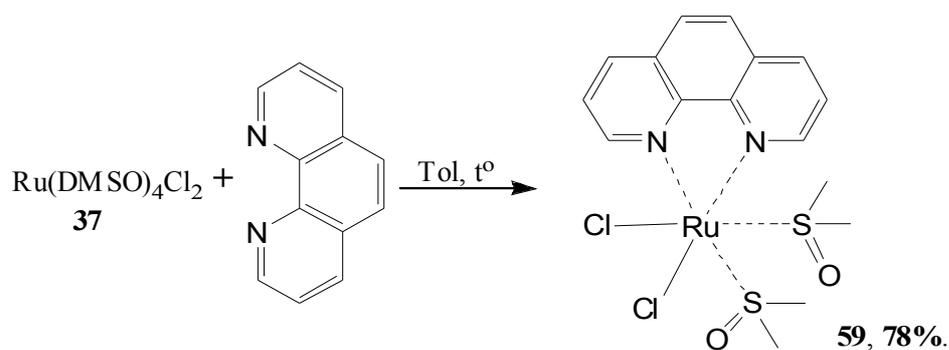


Схема 65. Получение исходного рутениевого комплекса **59**.

3.2.2.6 *Синтез комплексных соединений с лигандами I и II групп.* В качестве модельной мы провели реакцию родиевого комплекса **58** с терпиридином **2**. В результате их взаимодействия при кипячении в системе этанол – вода 2:1 и последующей обработки реакционной смеси был получен кристаллический продукт розового цвета. В его спектре ЯМР  $^1\text{H}$  помимо сигналов целевого соединения присутствовал второй набор фенол-терпиридинового фрагмента. Мы предположили, что эти сигналы относятся к продукту побочной реакции лигандного обмена, т.е. к симметричному бис-терпиридиновому комплексу родия с лигандом **2**. Для подтверждения этой гипотезы мы, несколько модифицировав описанную методику [137], выделили бис-терпиридиновый комплекс **60** (схема 66), ЯМР-спектр которого полностью совпал со спектром ЯМР минорного продукта реакции родиевого комплекса **58** и терпиридина **2**.

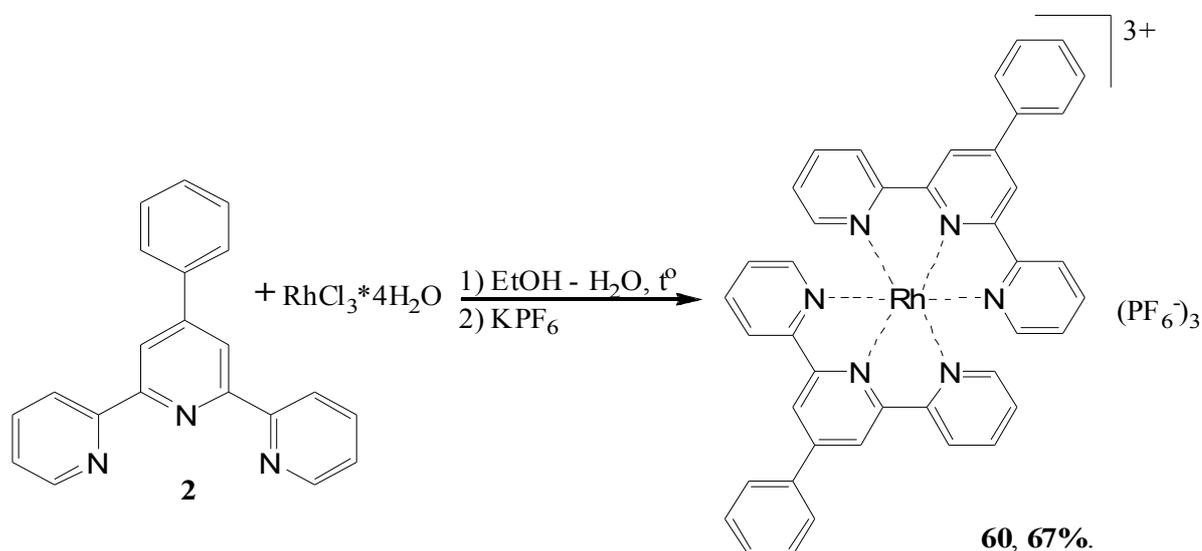


Схема 66. Получение симметричного родиевого комплекса с модельным лигандом **2**.

Дополнительное подтверждение образования двух терпиридиновых комплексов (моно- и бис-лигандного) в реакциях терпиридинов с фенантролиновым комплексом родия мы получили, вырастив монокристаллы продуктов взаимодействия комплекса **57** с лигандом **2**. При кристаллизации образуются кристаллы двух типов - слабо окрашенные светло-охристые пластинки (основной продукт) и ярко-красные игольчатые кристаллы

(минорный продукт). Оба полученных типа кристаллов были охарактеризованы данными рентгеноструктурного анализа, которые подтвердили, что основным продуктом является целевое соединение, а минорным – комплекс **60**. Молекулярные структуры комплексов **60** и **61** приведены на схеме 67.

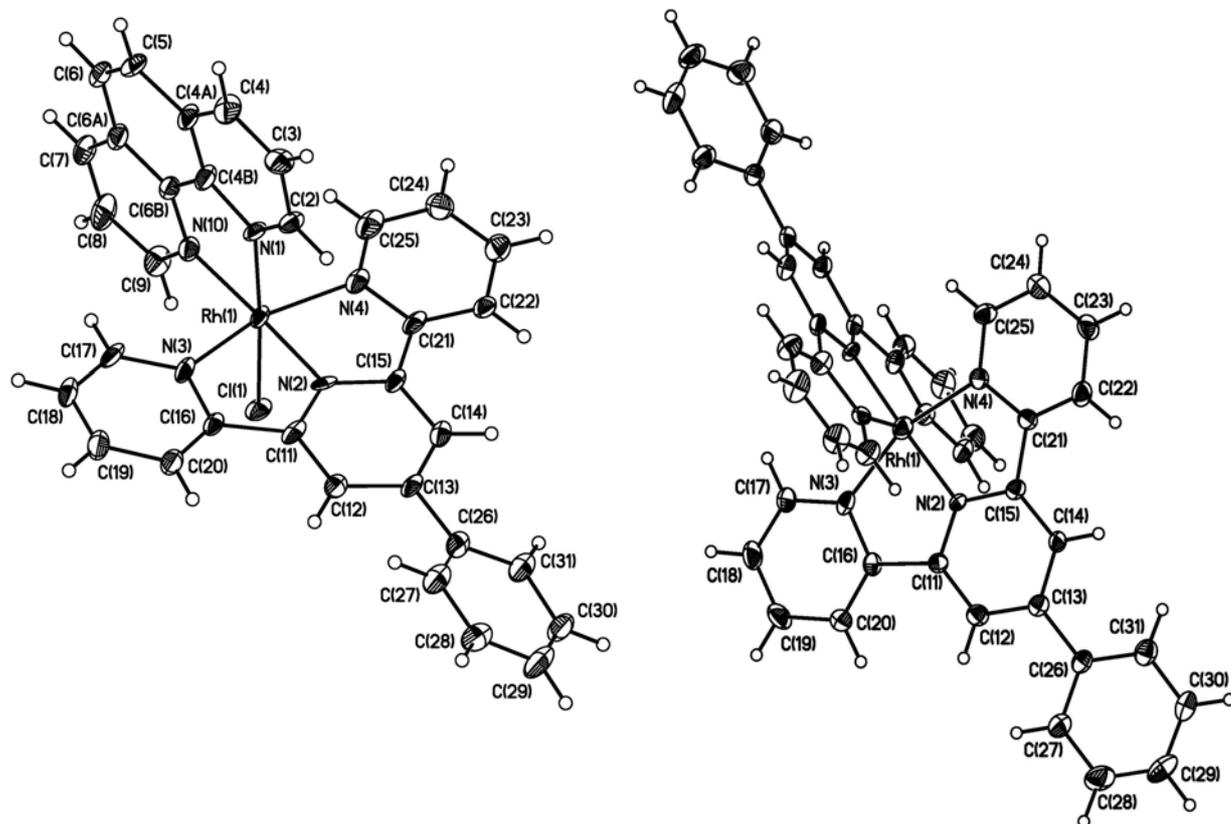


Рисунок 2. Молекулярная структура комплекса **61** (слева) и бис-терпиридинового комплекса **60** (справа); анионы  $\text{PF}_6^-$  и молекулы ацетонитрила не показаны .

После разделение кристаллов двух типов методом Пастера в ЯМР-спектре целевого соединения сигналов побочного бис-терпиридинового комплекса обнаружено не было. Отметим, до настоящего момента в литературе имелись рентгеноструктурные данные лишь для двух родиевых комплексов незамещённого 2,2':6',2''-терпиридина с 2,2'-бипиридином и 1,10-фенантролином [186,244].

С учётом полученных результатов, далее нами была проведена реакция лиганда **2** с 15%-ным избытком комплекса **58** и выделено целевое соединение **61** в чистом виде (схема 68). Такое же соотношение исходных реагентов мы использовали затем при введении комплекса **57** в реакции с терпиридинами **3**, **4** и **9**. Таким образом мы получили несимметричные комплексные соединения родия **62-64** (схема 67). Их строение было доказано методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ , а состав - данными масс-спектрометрии (MALDI) и элементного анализа.

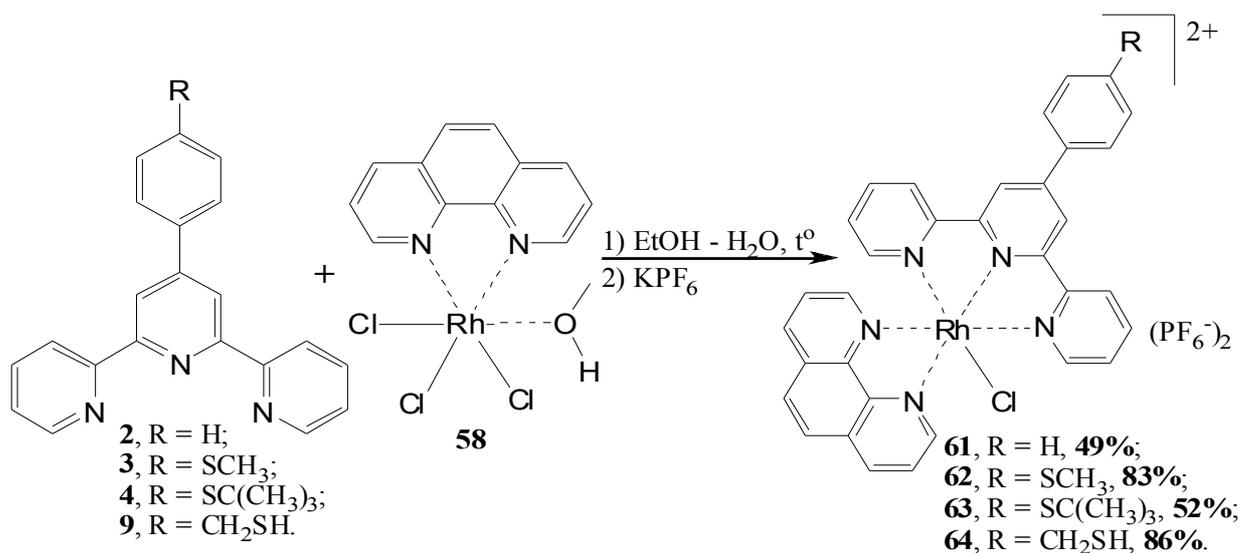


Схема 68. Синтез несимметричных родиевых комплексов с лигандами I и II групп.

Далее, используя 15%-ный избыток комплекса **58**, мы получили несимметричные рутениевые производные **65-67** с выходами от умеренных до высоких (схема 69). Их строение и состав были подтверждены данными физико-химических методов исследования.

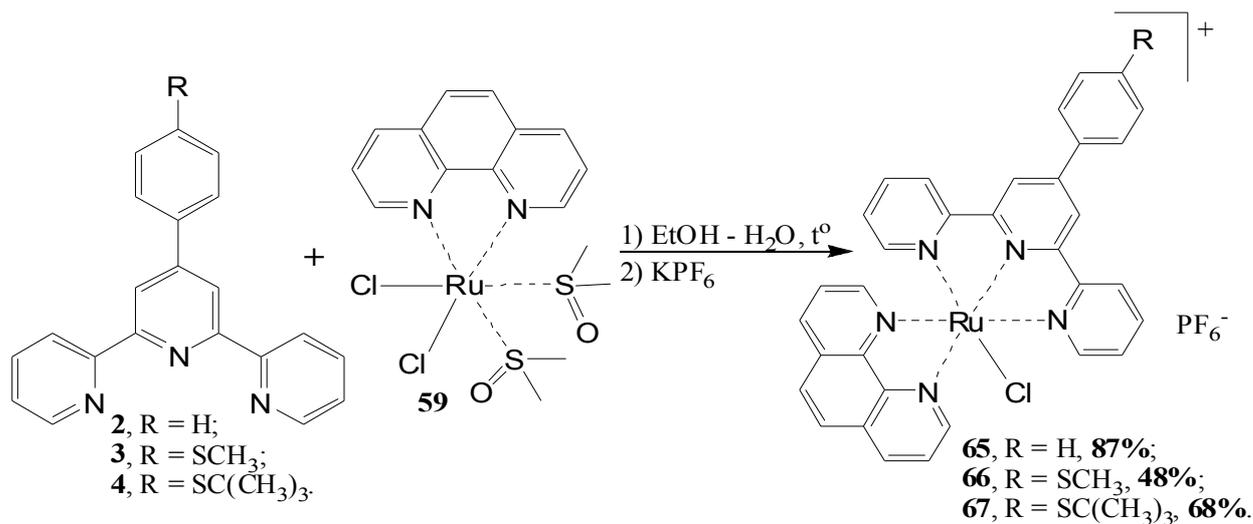


Схема 69. Синтез несимметричных рутениевых комплексов с лигандами I группы.

Изучение лигандов II группы в реакциях комплексообразования мы продолжил, исследовав взаимодействие терпиридина **14** с комплексом **58**. Как было упомянуто ранее (раздел 3.2.1.б), в спектре ЯМР <sup>1</sup>H выделенного продукта отсутствовали сигналы протонов алифатической углеводородной цепи. Поэтому для получения несимметричных координационных соединений рутения и родия, терпиридиновый лиганд которых содержал бы фрагмент липоевой кислоты, мы воспользовались подходом, использованным для синтеза бис-терпиридиновых комплексов **41** и **42**. Согласно отработанной схеме, на первой стадии мы ввели терпиридил-замещённый фенол **15** в реакцию с **58** и **59** и выделили в качестве продуктов соединения **68** и **69** (схема 70).

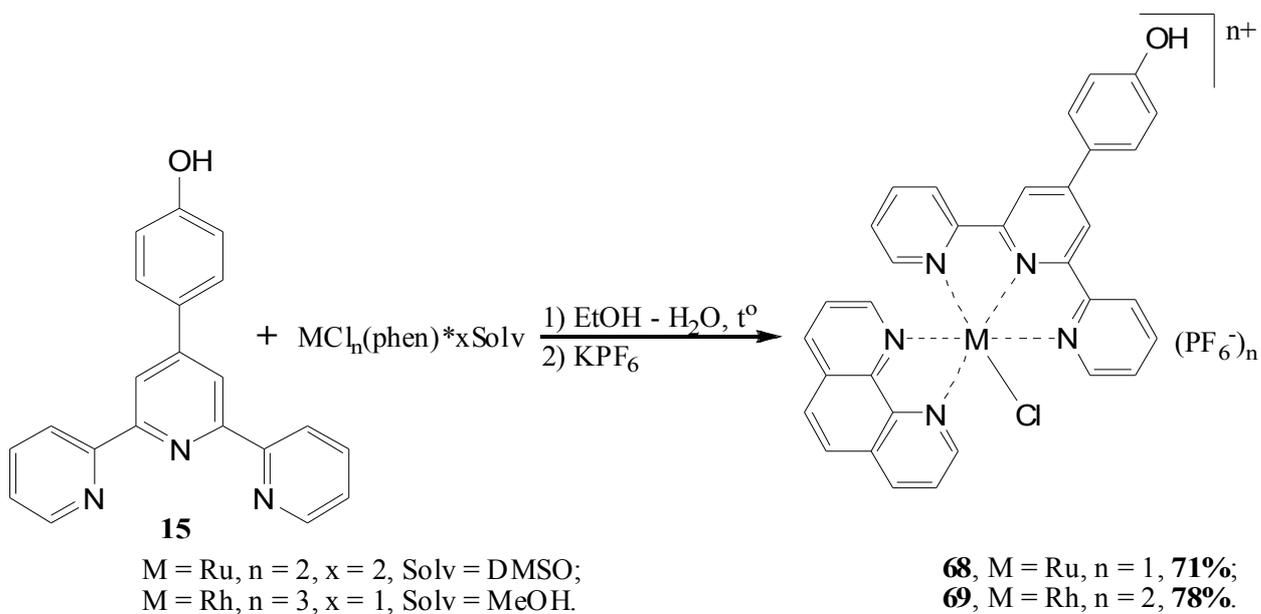


Схема 70. Синтез несимметричных комплексов **68** и **69**, содержащих лиганд **15**.

На следующей стадии комплексы **68** и **69** были введены в реакцию карбодиимидного синтеза с липоевой кислотой в смеси ацетонитрил-пиридин. В результате были выделены соединения **70** и **71** (схема 71).

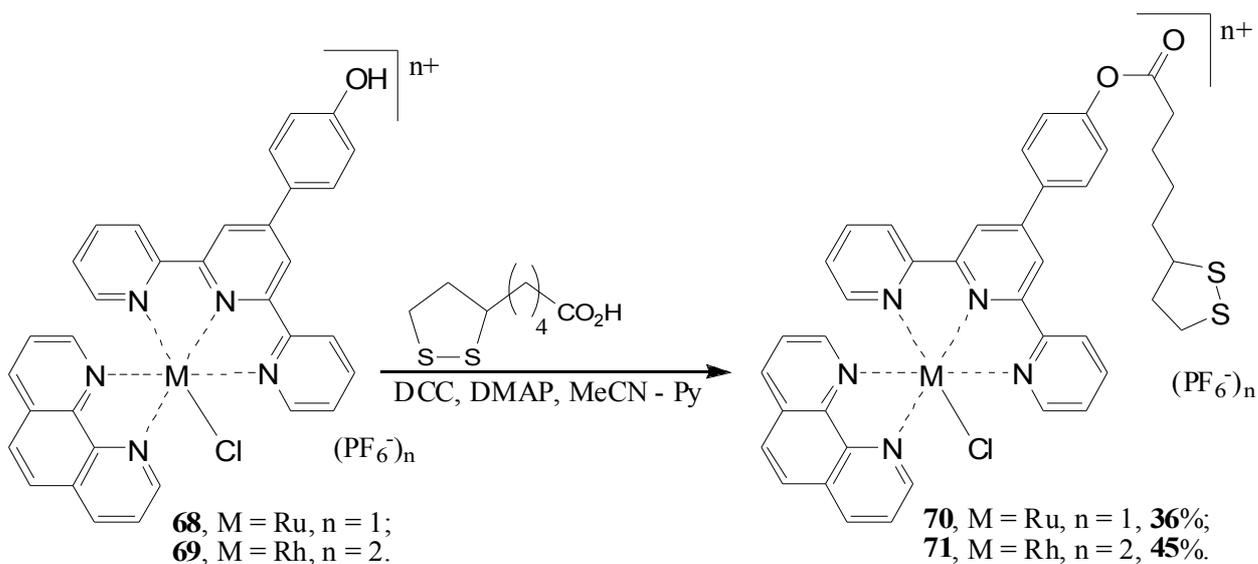


Схема 71. Введение фрагмента липоевой кислоты в несимметричные комплексы.

3.2.2.в Синтез комплексных соединений с лигандами III группы. Синтез несимметричных комплексных соединений – производных лигандов III группы был осуществлён по методикам, хорошо зарекомендовавшим себя в ходе синтезов комплексов на основе лигандов I и II групп. Так нами был получен ряд координационных соединений рутения 72-76 (схема 72).

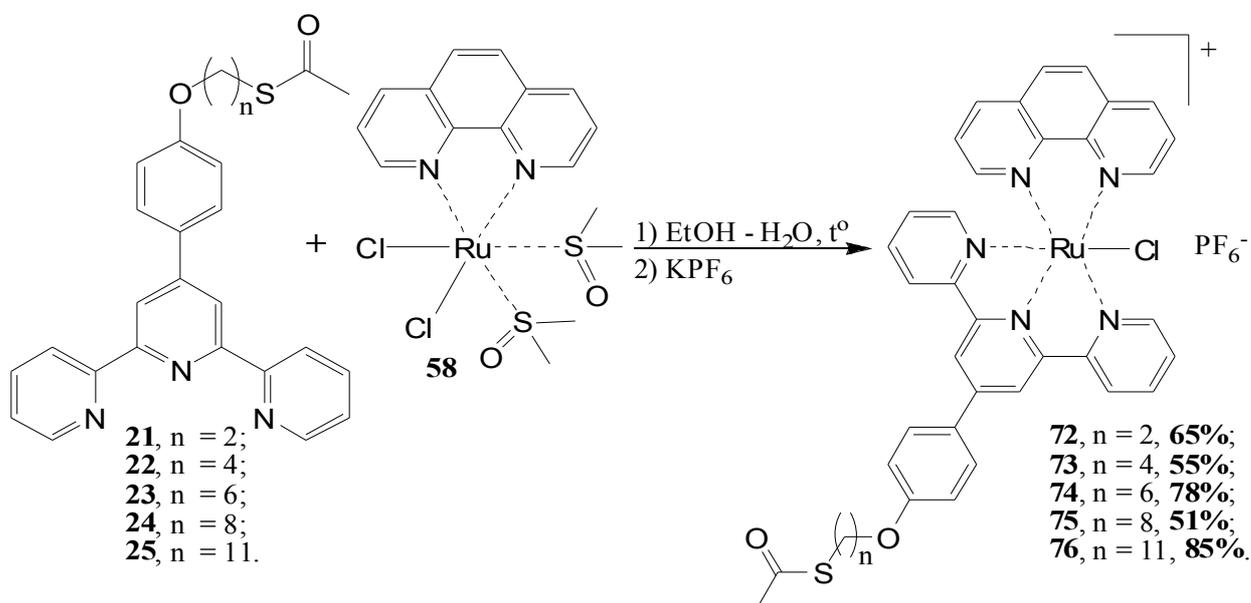


Схема 72. Синтез несимметричных рутениевых комплексов с лигандами III группы.

Родий-содержащие комплексы терпиридинов **21-25**, имеющих в составе тиацетатную группировку, были получены по методике, аналогичной методике получения соединений **61-64** и **69**. Синтез комплексов **77-81** представлен на схеме 73.

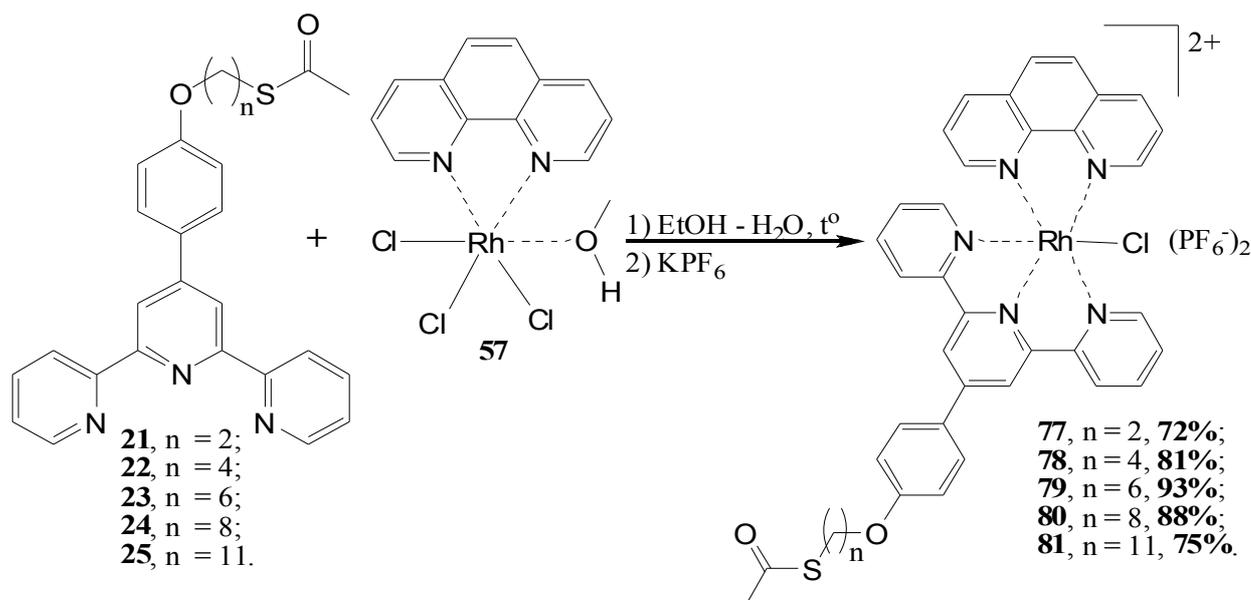


Схема 73. Получение несимметричных комплексов Rh(III) и лигандов III группы.

Комплексы **72-81** были охарактеризованы данными физико-химических методов исследования, подтвердившими их строение и состав.

### 3.3. Исследование физико-химических и биологических свойств полученных комплексных соединений рутения и родия.

**3.3.1. Электрохимическое исследование координационных соединений Rh(III) и Ru(II) с серосодержащими терпиридинами**<sup>1</sup>. В рамках данной работы было проведено электрохимическое исследование методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) координационных соединений **34-36, 44, 48, 49, 51, 62-64** и **77-79** с использованием стеклоуглеродного, платинового и золотого электродов для установления редокс-свойств данных комплексов и возможности их хемосорбции на поверхности золота. Потенциалы электрохимического окисления и восстановления представлены в Таблицах 1-3; ЦВА приведены на рис. 3-7 и в приложениях 1-13.

#### *3.3.1.a Исследование гомолигандные бис-терпиридиновых комплексов.*

Для всех исследованных рутений-содержащих координационных соединений **36** и **44** на кривых ЦВА в области восстановления наблюдаются два или три (четыре на СУ электроде) пика при  $E_{pc} = -1.10 \div -2.27$  В (рис. 1а), соответствующие восстановлению терпиридинового фрагмента лиганда [245]. Первый пик окисления соединений **36** и **44** наблюдается при 1.25 - 1.40 В, что согласно литературным данным (см. обзор литературы) соответствует окислению «по металлу» ( $Ru^{II} \rightarrow Ru^{III}$ ).

Для комплексов Rh(III) (соединения **34, 35, 48, 49** и **51**) на ЦВА имеются три -пять пиков в катодной области (рис. 3б), причем первый пик при потенциалах -0.54 - -0.92 В, в соответствии с данными литературного обзора, соответствует переходу  $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$ , а последующие пики – восстановлению лигандного фрагмента. Для соединений **34, 48, 49** и **51**, имеющих ацетилтио-фрагменты в составе лиганда, наблюдается два пика в области -0.54 - -0.92 В, по-видимому, как результат двухстадийного восстановления  $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II} \rightarrow Rh^I$ , аналогично описанному для некоторых симметричных родиевых бис-терпиридиновых комплексов [18].

Координационные соединения, содержащие сульфидный заместитель в фенилтерпиридиновом лиганде, восстанавливаются при менее катодных потенциалах по сравнению с ацетилтио-алкоксифенилпиридиновыми комплексами (рис. 4а,б), что, по-видимому, обусловлено более донорным характером заместителя в последней группе соединений.

<sup>1</sup> Электрохимические исследования проведены с н.с., к.х.н. А.А. Моисеевой (кафедра органической химии Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова).

Таблица 1. Потенциалы окисления ( $E^{Ox}$ ) и восстановления ( $E^{Red}$ ) комплексных соединений **34-36** с алкилтио-содержащими терпиридинами, измеренные методом ЦВА (отн. Ag|AgCl|KCl нас.) на СУ электроде в ДМФА в присутствии 0.1 М Bu<sub>4</sub>NCIO<sub>4</sub>. Скорость развертки потенциала 200 мВ с<sup>-1</sup>; после знака / приведены потенциалы обратных пиков.

Соединение	Электрод	$E_p^{Red}$	$E_p^{Ox}$
<b>34</b> [Rh(tpy-Ph-SMe) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	Au	-0.57/-0.48 -1.46 -1.94	1.46
	СУ	-0.57 -1.49 -1.95 -2.27	-
	Pt	-0.59 -1.47	-
<b>35</b> [Rh(tpy-Ph-S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	Au	-0.56 -1.43 -1.87	-
	СУ	-0.54/-0.47 -1.43 -1.88 -2.16 -2.48	-
	Pt	-0.56 -1.43	-
<b>36</b> [Ru(tpy-Ph-S <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-1.10/-1.04 -1.34/-1.28 -1.80	1.40
	СУ	-1.13/-1.06 -1.37/-1.29 -1.83 -2.16	1.40
	Pt	-1.12/-1.05 -1.35/-1.28	1.40

Интересной особенностью вольтамперных кривых исследованных комплексов на платиновом электроде является наличие характерных остро-треугольных пиков в области восстановления терпиридиновых лигандов при -1.10 - -2.27 В (см. приложение 4в, 7в). Эти сигналы, так называемые пики захвата носителей заряда («charge-trapping peaks») [76,246], наблюдаются для редокс-активных пленок (и, в частности, для рутениевых и родиевых комплексов терпиридиновых лигандов – см. ссылки выше), в которых два или более электроактивных фрагмента с различными редокс-свойствами (в нашем случае – металл-терпиридиновый фрагмент и серосодержащая группировка) разделены непроводящим слоем. При этом перенос электронов между металлическим электродом и внешним

электроактивным фрагментом происходит в результате передачи электронов через непроводящий (в случае исследованных нами комплексов – полиметиленовый) фрагмент от восстановленной формы внутреннего электроактивного фрагмента.

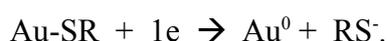
Для соединений **44**, **49** и **51** была исследована возможность их адсорбции на поверхности золотого электрода с образованием самоорганизующихся монослоев [247]. Имобилизацию комплексов проводили, выдерживая электрод в течение 12 часов в растворе ДМФА соответствующего комплекса с добавлением водного раствора  $\text{NH}_3$ , гидролизующего тиацетатную группу лиганда до тиольной. Полученные результаты представлены в таблице 2 и на рис. 1-4.

Таблица 2. Потенциалы окисления ( $E^{\text{Ox}}$ ) и восстановления ( $E^{\text{Red}}$ ) комплексных соединений **44**, **48**, **49** и **51** с тиацетил-содержащими терпиридинами, измеренные методом ЦВА (отн.  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}$  нас.) на  $\text{Cu}$  электроде в ДМФА в присутствии 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ . Скорость развертки потенциала  $200 \text{ мВ с}^{-1}$ ; после знака / приведены потенциалы обратных пиков.

Соединение	Электрод	$E_p^{\text{Red}}$	$E_p^{\text{Ox}}$
<b>44</b> [Ru(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SAc) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-1.25/-1.19 -1.51/-1.44 -1.95	1.25/1.20
	Cu	-1.26/-1.20 -1.50/-1.43 -1.63 предпик -1.90	1.27/1.20
	Pt	-1.25/-1.19 -1.51/-1.44 -1.95	1.26/1.20
	Слой на Au	-1.00 -1.47/-1.43 -1.70/-1.65	Обратные пики из Ox: 0.77 1.15/1.10 окисл. Ru
<b>48</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -SAc) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	Au	-0.92 -1.38 -1.77	-
	Cu	-0.68 -0.88 -1.77 -2.31 -2.52	-
	Pt	-0.65 -0.87 -1.32 -1.75	0.78 1.17
<b>49</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SAc) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	Au	-0.52 -0.81 -1.32 -1.67 -2.14	-

	СУ	-0.59 -0.79 -1.69 -2.10	-
	Pt	-0.56 -0.80 -0.98 -1.69	-
	Слой на Au	-0.52 -0.71 -0.85	Обратные пики из Ох: 0.88
<b>51</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -SAc) <sub>2</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub>	Au	-0.64 -0.90 -1.50 -1.82	-
	СУ	-0.67 -0.92 -1.78 -1.93	-
	Слой на Au	-0.35 -0.68 -0.99 -1.41	Обратный пик из Ох: 0.77

ЦВА координационных соединения на поверхности золотого электрода несколько отличаются от ЦВА тех же комплексов растворов (рис. 5а,б). Во-первых, на вольтамперограммах адсорбированных комплексов появляются дополнительные пики в катодной области при -0.35 - -1.00 В, соответствующие восстановлению фрагмента Au-S [248,249] по реакции



Во-вторых, последующее восстановление комплекса в монослой протекает при более катодных потенциалах по сравнению с теми же комплексами в растворах. Это может быть объяснено тем, что в случае монослоя последующему восстановлению после десорбции с поверхности электрода подвергается анионный тиолятный интермедиат, а не нейтральный исходный комплекс.

В-третьих, в анодной области ЦВА при обратном сканировании потенциала из области восстановления появляются дополнительные пики при 0.77 – 1.15 В соответствующие, по-видимому, реокислению тиолят-анионов после их десорбции с поверхности электрода:



Соединение **51**, содержащее наиболее длинный полиметиленовый мостик между фенокситерпиридиновым и серосодержащим фрагментом -(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-, несколько отличается

по ЦВА адсорбированного комплекса от аналогичных соединений с более коротким линкером **44**, **48** и **49**. Для адсорбированного комплекса **51** пик восстановления фрагмента Au-S значительно интенсивнее аналогичного пика других адсорбированных комплексов и проявляется при менее отрицательных потенциалах (рис. 6а,б). Возможно, причиной этого является значительная конформационная подвижность полиметиленового мостика в комплексе **51**, дающая возможность адсорбироваться на поверхности электрода с участием серосодержащих групп обоих органических фрагментов, что невозможно для комплексов с более короткими полиметиленовыми цепочками:

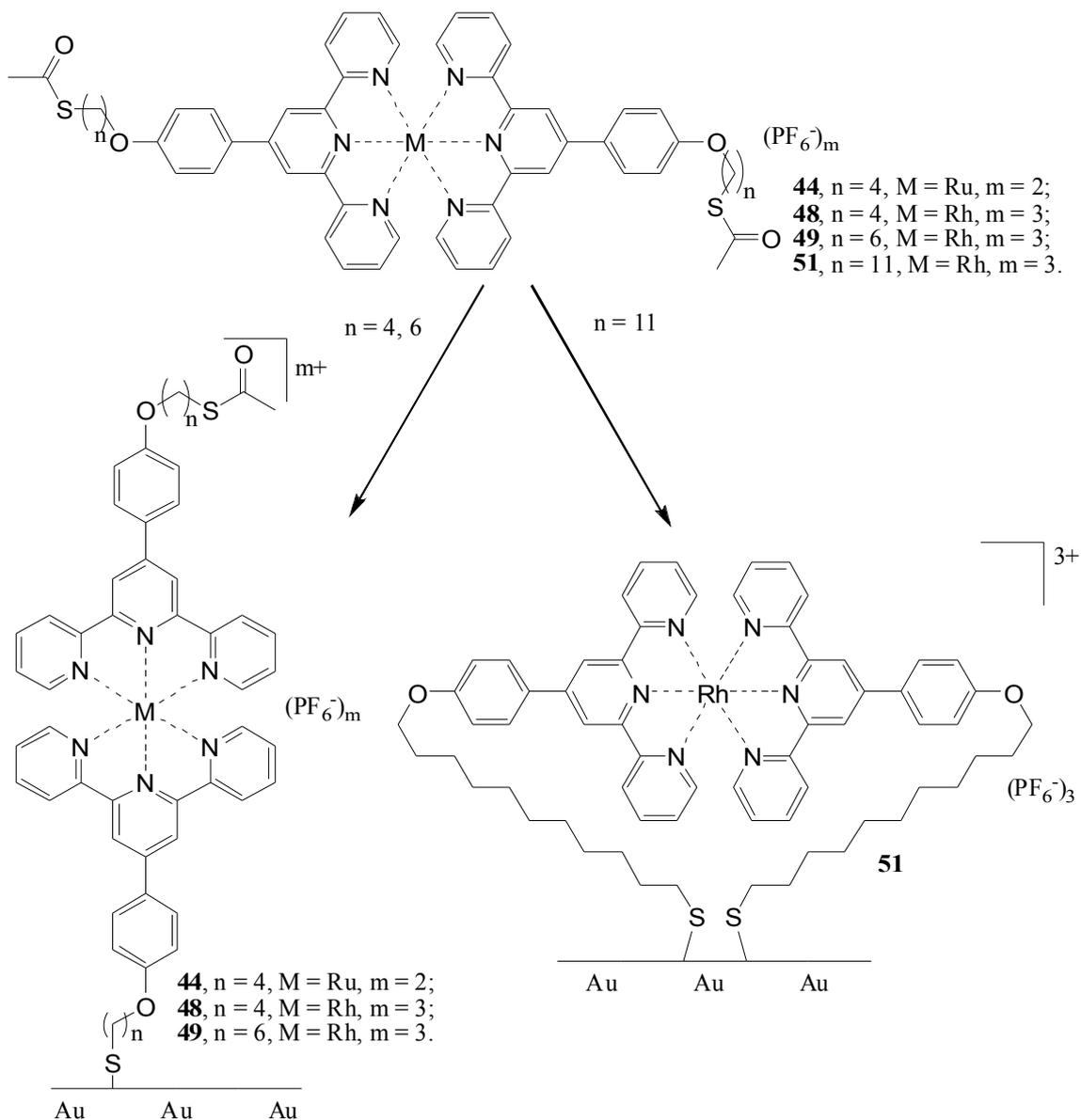


Схема 74. Предполагаемая схема процесса адсорбции соединений **44**, **48**, **49** и **51**.

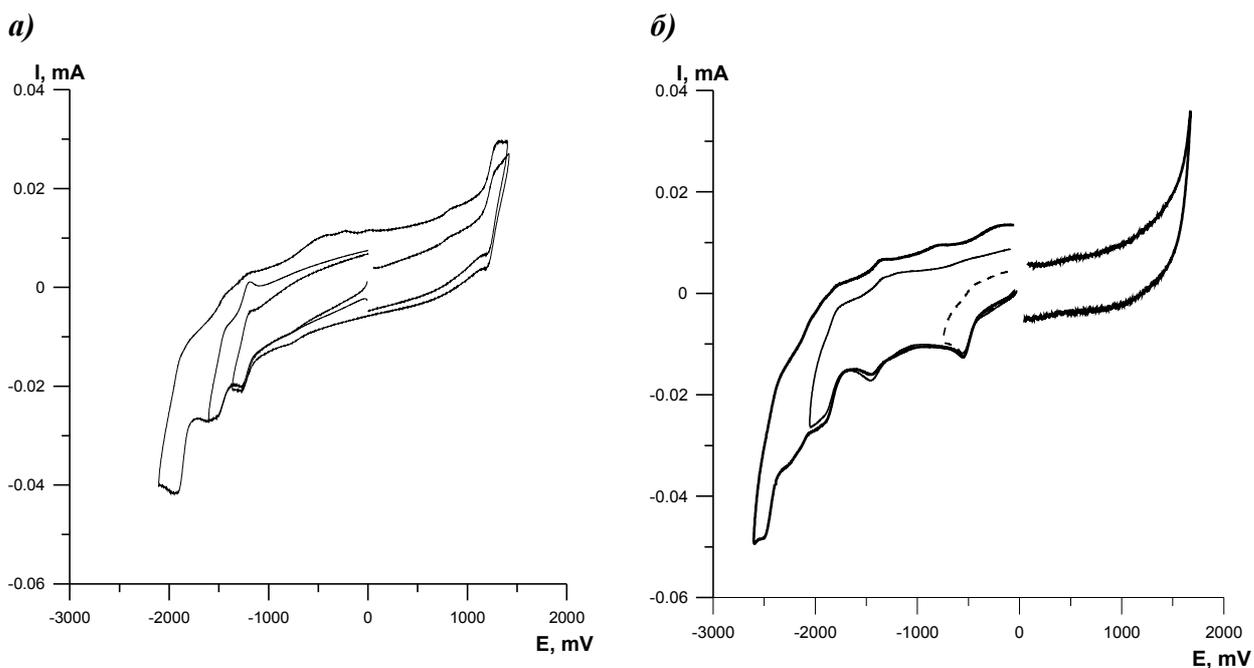


Рисунок 3. Циклические вольтамперограммы (СУ электрод, ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $Bu_4NClO_4$ ) рутениевого комплекса **36** (а) и родиевого комплекса **35** (б), содержащих один и тот же терпиридиновый лиганд.

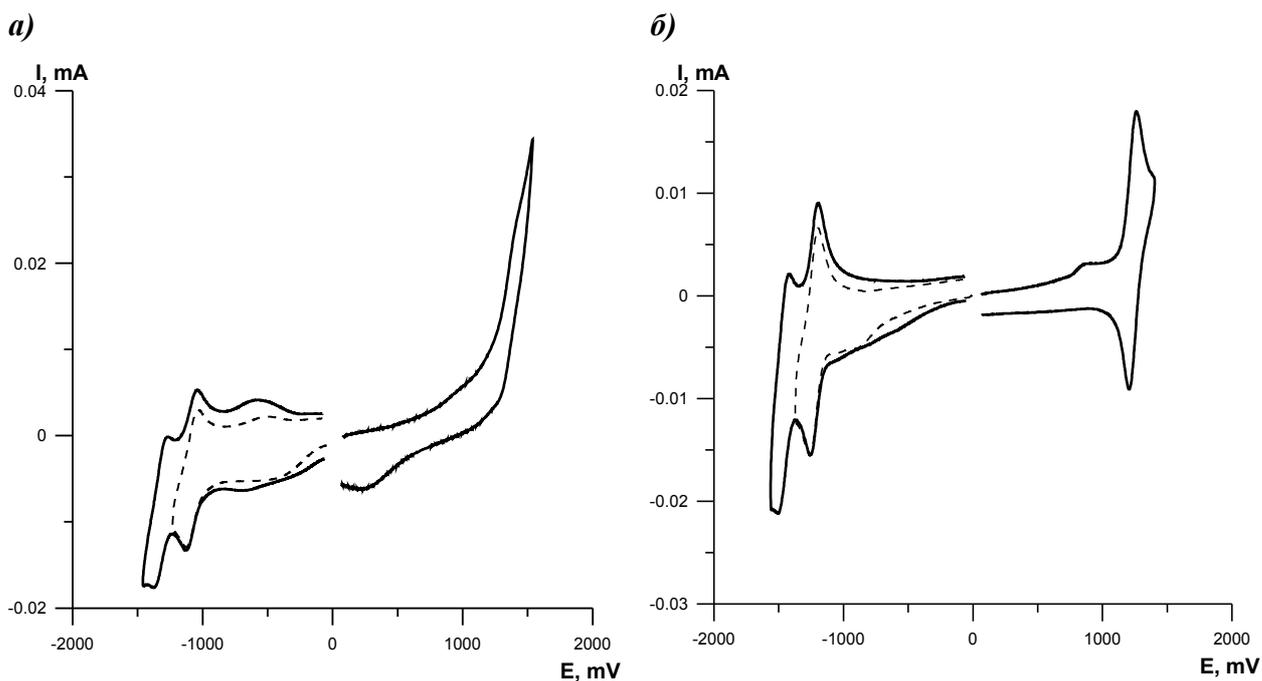


Рисунок 4. Циклические вольтамперограммы (Pt электрод, ДМФА, 0.1 М  $Bu_4NClO_4$ ) рутениевых комплексов **36** ( $2.5 \cdot 10^{-4}$  М; а) и **44** ( $5 \cdot 10^{-4}$  М; б), содержащих сульфидный и тиацетатный лиганд, соответственно.

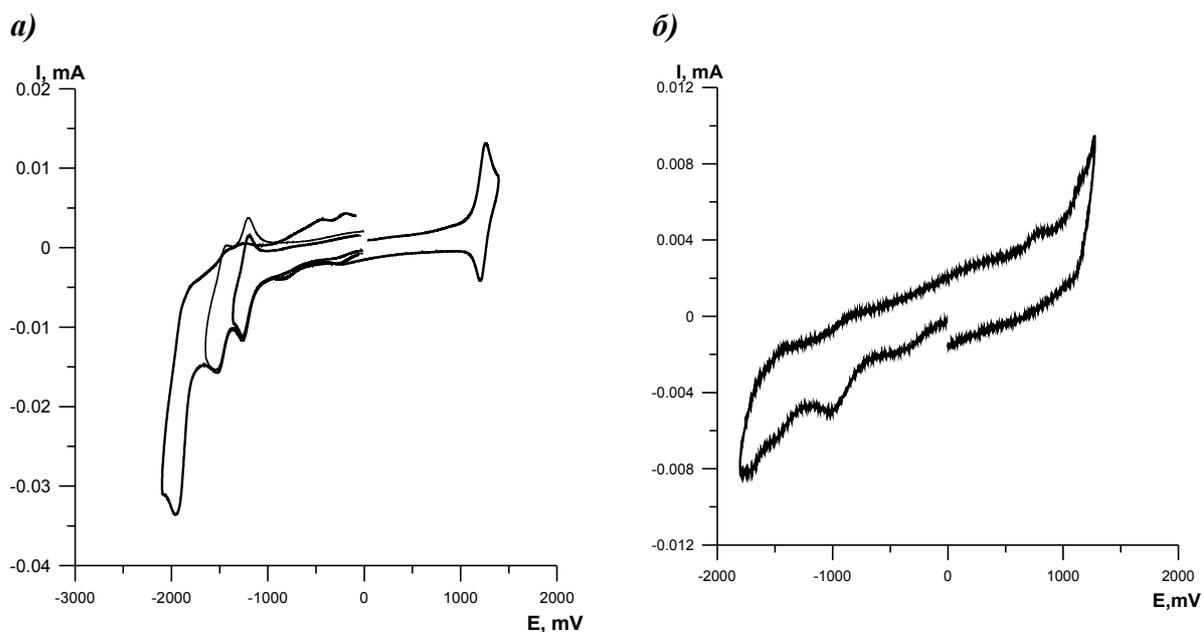


Рисунок 5. Циклические вольтамперограммы родиевого комплекса **44** на Au электроде: (а) в растворе (ДМФА, концентрация  $5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) и (б) адсорбированного на поверхности.

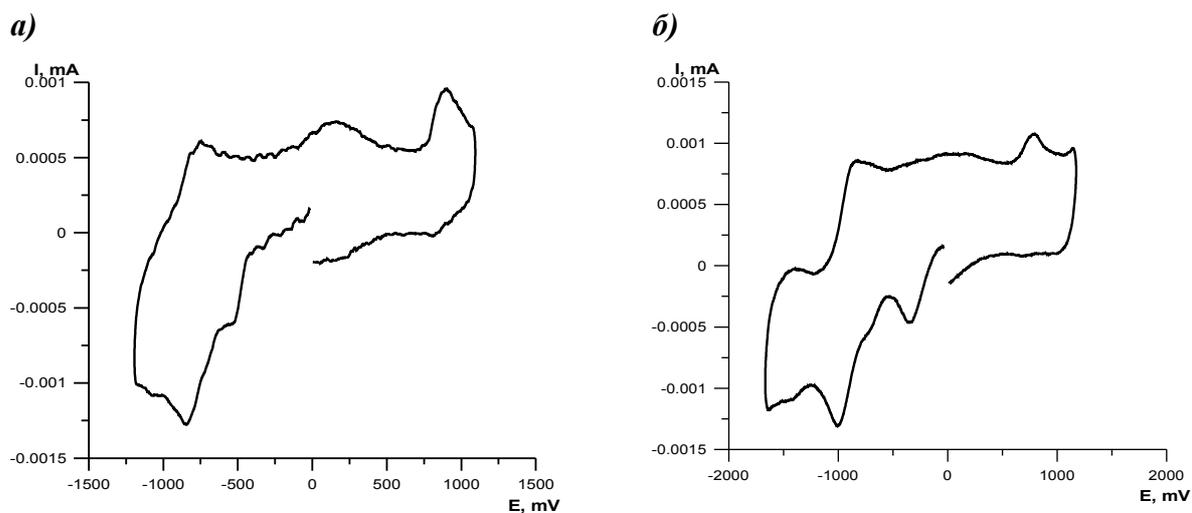


Рисунок 6. Циклические вольтамперограммы родиевых комплексов **49** (а) и **51** (б), адсорбированных на Au электроде (ДМФА, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ).

*3.3.1.6 Электрохимическое исследование несимметричных комплексов.* Потенциалы электрохимического окисления и восстановления гетеролигандных терпиридиновых родиевых комплексов **62-64** и **77-79** представлены в Таблице 3; ЦВА приведены на рис. 7 и в приложениях 8-13.

Как и для симметричных комплексов Rh(III), на ЦВА моно-терпиридиновых координационных соединений имеются 3-5 пиков в области восстановления, причем при потенциалах -0.5 - -1.0 В для комплексов данной группы всегда наблюдаются два пика, соответствующие переходам  $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II} \rightarrow Rh^I$  (рис. 7а), в отличие от не столь однозначного поведения бис-терпиридиновых комплексов. Для всех алкокси-замещенных фенилтерпиридинов **63**, **77** и **79** восстановление происходит при практически одинаковых потенциалах, независимо от длины полиметиленовой цепи между атомом кислорода и серосодержащим фрагментом, что, по-видимому, связано с близкими электронодонорными свойствами полиметиленокси-заместителей.

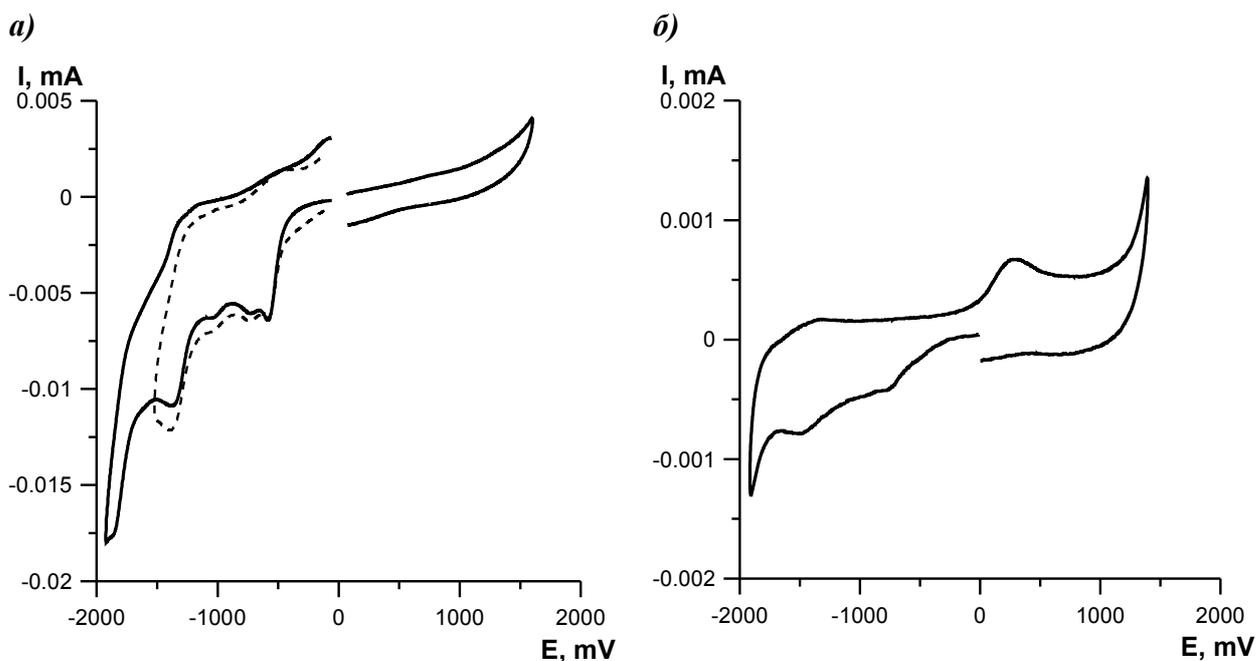
В области окисления для исследованных соединений в растворе каких-либо пиков не наблюдается. В то же время, для комплексов, адсорбированных на Au электроде, при обратном сканировании потенциала из катодной области в область окисления наблюдаются пики в области ~ 1 В (ср. рис. 7 а,б). По-видимому, эти пики, как и для адсорбированных бис-терпиридиновых комплексов, соответствуют реокислению образовавшихся тиолят-анионов.

Отметим, что остро-треугольные пики в области восстановления терпиридиновых лигандов для комплексов данного структурного типа отсутствуют. Причины такого различия ЦВА в настоящее время неясны.

Таблица 3. Потенциалы окисления ( $E^{Ox}$ ) и восстановления ( $E^{Red}$ ) гетеролигандных терпиридиновых комплексов **62-64** и **77-79**, измеренные методом ЦВА (отн. Ag|AgCl|KCl нас.) на СУ электроде в ДМФА в присутствии 0.1 М  $Bu_4NClO_4$ . Скорость развертки потенциала 200 мВ  $s^{-1}$ ; после знака / приведены потенциалы обратных пиков.

Соединение	Электрод	$E_p^{Red}$	$E_p^{Ox}$
<b>64</b> [Rh(tpy-Ph-CH <sub>2</sub> SH)(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.68 -0.80 -1.43 -1.60 -1.81	-
	Pt	-0.67 -0.80 -1.42 -1.59 -1.83	-
	Слой на Au	-0.57 -0.78 -1.02 -1.61 -1.96	Обратный пик из Red: 1.08
<b>62</b> [Rh(tpy-Ph-SCH <sub>3</sub> )(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.64/-0.35 -0.85/-0.80 -1.48/-1.42 -1.96/-1.83	-
	СУ	-0.67 -0.86 -1.49/-1.43 -1.37/-1.29 -1.99 -2.21	-
	Pt	-0.68 -0.79 -1.48/-1.43	-
<b>63</b> [Rh(tpy-Ph-S <sup>t</sup> Bu)(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.65 -0.76 -1.39 -1.63	-
	СУ	-0.66 -0.79 -1.38 -1.66 -2.23	-
	Pt	-0.67 -0.80 -1.39 -1.63	-

	Слой на Au	-0.50 -0.74 -0.88	Обратный пик из Red: 0.90
<b>79</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SAc)(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.67 -0.78 -1.47/-1.37 -1.93	-
	CU	-0.67 -0.78 -1.47 -1.93 -2.20	-
	Pt	-0.67 -0.78 -1.46	-
	Слой на Au	-0.47 -0.73 -0.88 -1.36	Обратный пик из Red: 1.13
<b>77</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SAc)(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.58 -0.73 -1.02 -1.35 -1.85	-
	CU	-0.52 -0.62 -1.31 -1.82 -2.04	-
	Pt	-0.50 -0.72 -1.40	-
	Слой на Au	-0.60 -0.84 -1.34 -1.77	-
<b>78</b> [Rh(tpy-Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SAc)(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Au	-0.63 -0.81 -1.43 -1.90	-
	CU	-0.62 -0.74 -1.43/-1.35	-
	Pt	-0.66 -0.75 -1.46	-
	Слой на Au	-0.41 -0.59 -0.84	Обратный пик из Red: 0.20



Риснок 7. Циклические вольтамперограммы комплекса **77** (ДМФА, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ): (а) Au электрод, раствор, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М); (б) Au электрод, адсорбированный.

**3.3.2. Исследование взаимодействия терпиридиновых лигандов и комплексов с золотыми наночастицами.** С учетом данных электрохимического исследования, подтверждающих адсорбцию полученных металлических комплексов серосодержащих терпиридинов на поверхности золота, мы изучили возможность использования синтезированных лигандов и комплексов для агрегации НЧ золота. Было исследовано взаимодействие сферических золотых НЧ средним размером 10-12 нм, полученных по методу Туркевича [251] с модельным терпиридиновым лигандом **82** (см. ниже) и координационными соединениями **33**, **47** и **51**. Строение и размер полученных агрегатов определяли методами электронной спектроскопии (по положению полосы плазмонного резонанса [252] в электронном спектре) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Ранее в нашей научной группе было установлено, что первоначальная адсорбция серосодержащих терпиридинов на поверхности Au протекает за счет атомов азота терпиридинового фрагмента, и лишь затем происходит «переориентация» с образованием более термодинамически выгодного за счет образования связи Au-S продукта хемосорбции [253]. Учитывая это, первоначально мы исследовали взаимодействие с НЧ золота бис-терпиридина **82**, полученного конденсацией Крэнке (схема 75), имеющего в составе два терпиридиновых фрагмента вместо комбинации терпиридина и

серосодержащей группировки, присутствующей в структуре синтезированных нами лигандов и комплексов.

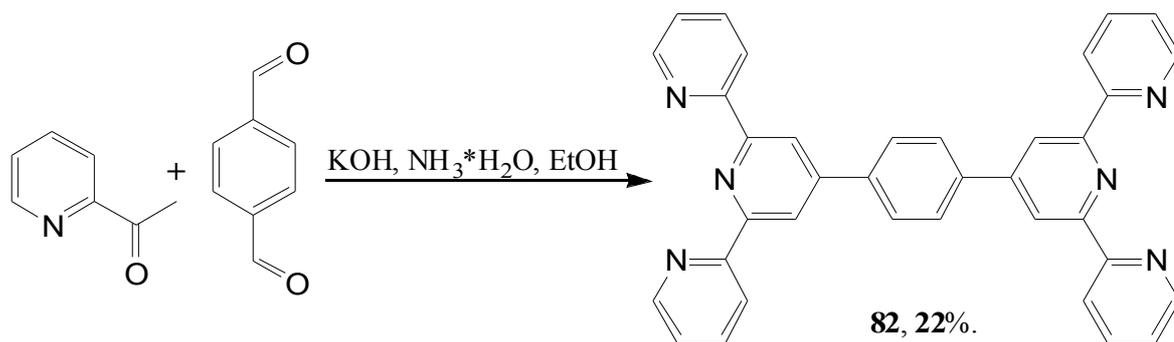


Схема 75. Синтез модельного бис-терпиридина **82**.

Однако, при добавлении ацетонитрильного раствора соединения **82** к раствору сферических НЧ золота или золотых наностержней вместо агрегации частиц наблюдалась необычная адсорбция наночастиц на поверхности кристаллов лиганда с образованием наногибридного материала (рис. 8), охарактеризованного данными просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

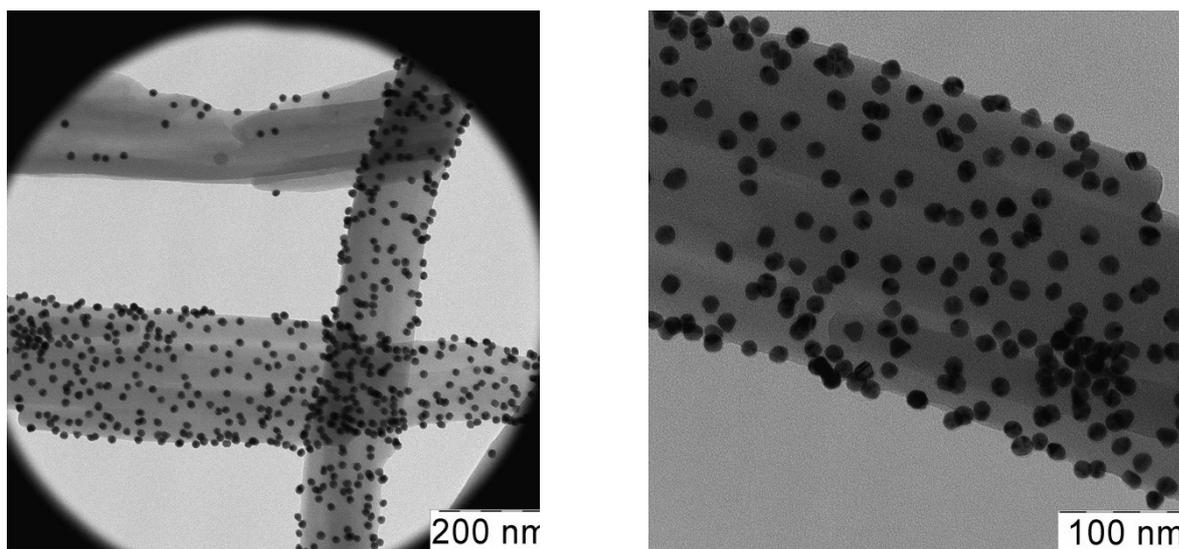


Рисунок 8. ПЭМ изображение кристаллов бис-терпиридина **82** с адсорбированными сферическими наночастицами золота.

Полученная суспензия устойчива в течение длительного времени (не менее 12 месяцев); находящиеся на поверхности органического кристалла золотые наночастицы не подвергаются дальнейшей агломерации. Таким образом, предложен простой и удобный метод получения композитного материала, представляющего собой микрокристаллы органического соединения с нанесенными на их поверхность золотыми наночастицами. Особенностью синтезированного материала является наличие в составе композита золотых наночастиц заданного размерного диапазона, сорбированных на поверхности проводящей органической подложки, что делает его перспективным для использования

при создании электронных устройств и биосенсоров. В отличие от описанного ранее метода получения подобных композитов восстановлением  $\text{HAuCl}_4$  в присутствии органического носителя [254], предложенный нами способ позволяет осаждать на поверхность органического соединения предварительно полученные НЧ, давая возможность строго контролировать их размер и форму.

Следует также отметить, что при взаимодействии наночастиц золота с органическими азотсодержащими лигандами обычно происходит мгновенная агрегация с образованием неустойчивых в растворе ансамблей [247]. В нашем случае кристалл органического лиганда является стабилизатором адсорбированных наночастиц. Данный пример демонстрирует редкий случай формирования надструктур такого рода и требует дальнейшего исследования.

Следующим этапом нашего исследования было изучение взаимодействия наночастиц и координационных соединений. Ранее в лаборатории БАОС кафедры органической химии был предложен новый способ получения агрегатов НЧ за счет координационных взаимодействий наночастиц с металлокомплексами, в состав которых входит два серосодержащих лигандных фрагмента (рис. 9). Преимуществом такого метода получения агрегатов является возможность контролируемого получения ансамблей НЧ различной степени агрегированности и обратимости их образования, поскольку при добавлении в систему более сильного комплексообразователя возможно его связывание с ионом металла и регенерация исходных мономерных наночастиц [53].

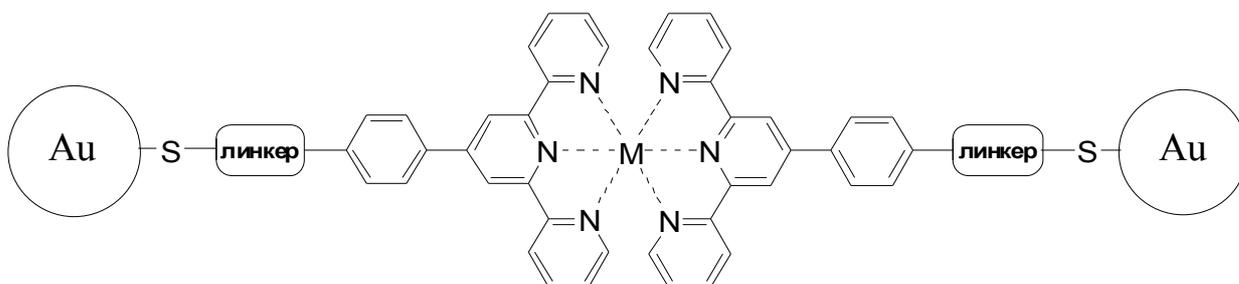


Рисунок 9. Схема строения подобного димерного агрегата.

Вначале мы исследовали агрегацию наночастиц с рутениевым комплексом **33**. При смешивании 0,1 мл раствора комплекса **33** в системе ДМФА-деионизованная вода 1:9 ( $10^{-3}$  М) с 2,5 мл раствора НЧ (раствор НЧ, полученный по методу Туркевича, предварительно был разбавлен в 2 раза) в течение 2 минут происходит смещение полосы поглощения на 2-3 нм, свидетельствующее об агрегации НЧ; через 60 минут раствор приобретает синюю окраску, свидетельствующую об образовании крупных агрегатов. Затем мы смешали 0,15 мл раствора **33** в системе ДМФА-деионизованная вода 1:999 ( $10^{-5}$  М) с 1,5 мл предварительно не разбавленного раствора НЧ. Данные ПЭМ образца,

приготовленного из описанной смеси по истечении 10 минут, показали, что взаимодействие НЧ с комплексом **33** приводит к образованию агрегатов, состоящих из небольшого числа наночастиц золота (рис 10).

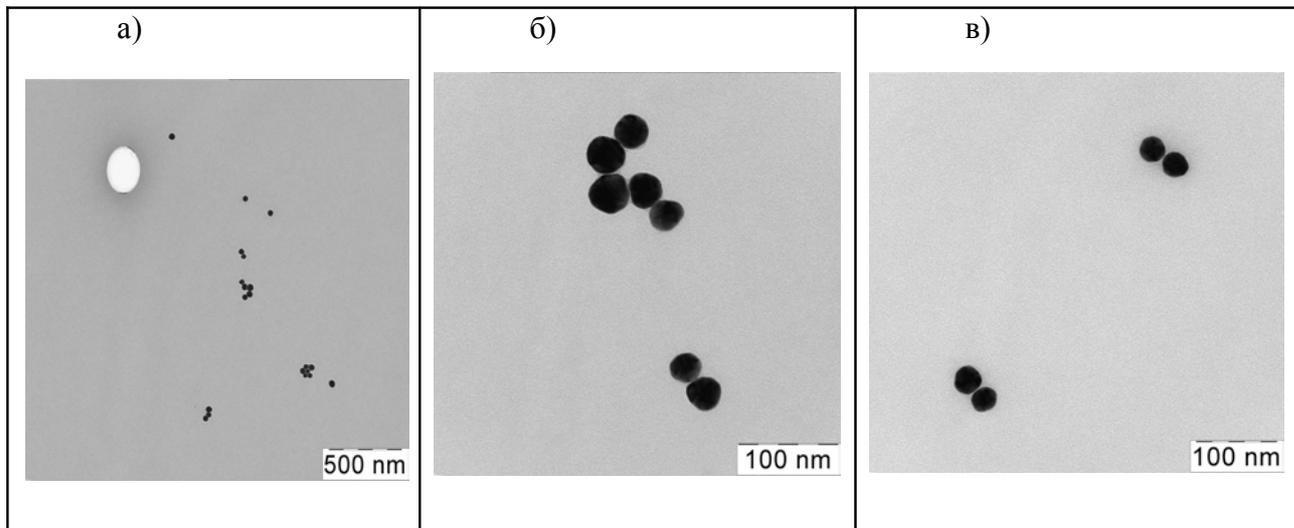


Рисунок 10. Микрофотографии НЧ золота (а,б,в) после обработки раствором комплекса **33** ( $10^{-5}$  М).

Мы исследовали также агрегацию сферических золотых НЧ под действием симметричных бис-терпиридиновых комплексов: рутениевого **47** и родиевого **51**. При смешивании равных объёмов водного раствора НЧ золота и раствора координационного соединения в ацетонитриле ( $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-6}$  и  $10^{-7}$  М) происходит быстрое изменение окраски с винно-красной на синюю, что свидетельствует об образовании агрегатов большого размера.

При использовании же одного объёма растворов соединений **47** и **51** концентрацией  $10^{-7}$  М смешивание с девятью объёмами раствора НЧ приводит к сдвигу полосы плазмонного резонанса в более длинноволновую область не более чем на 2-3 нм, что свидетельствует об образовании агрегатов небольшого размера. Образовавшиеся агрегаты оставались в дальнейшем устойчивыми в течение по крайней мере двух часов, так как последующих изменений электронного спектра поглощения в течение этого времени не наблюдалось.

Данные ПЭМ показывают, что взаимодействие между комплексами **47**, **51** и наночастицами золота приводит к преимущественному образованию димерных, тримерных агрегатов и коротких цепочек (рис. 11).

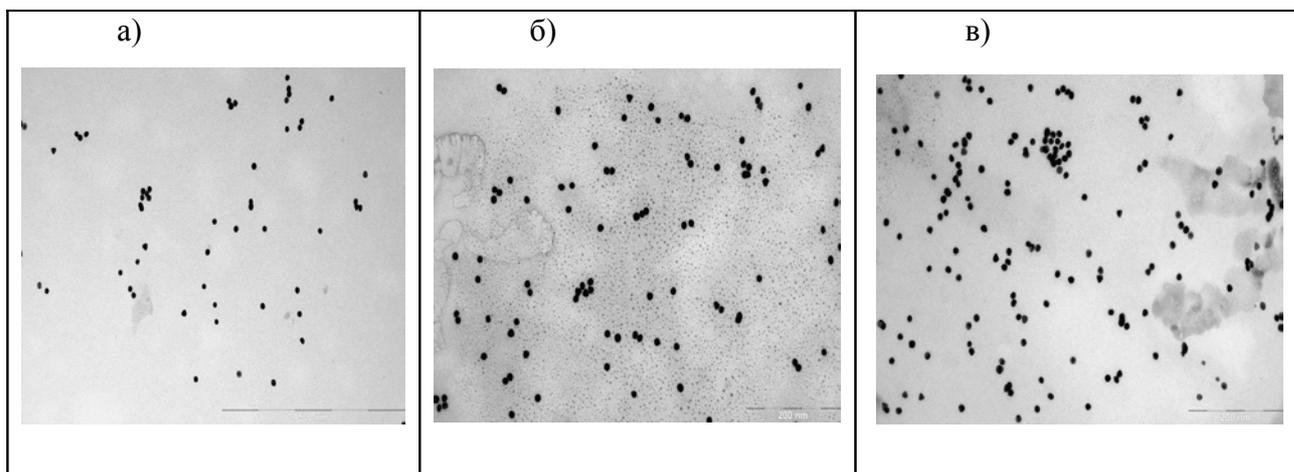


Рисунок 11. Микрофотографии НЧ золота после обработки  $10^{-8}$  М раствором: (а) комплекса **47**; (б, в) комплекса **51** (данные ПЭМ).

Следует отметить, что хотя лиганд **3** и его металлические комплексы, согласно данным электрохимического исследования [91] не хемосорбируются на золотой поверхности с образованием тиолята золота, координационное соединение **33** при взаимодействии с золотыми НЧ, аналогично другим исследованным комплексам Ru(II), вызывает агрегацию наночастиц. По-видимому, в данном случае взаимодействие серосодержащего фрагмента терпиридинового лиганда с золотой поверхностью происходит за счет физической адсорбции, аналогично описанному в [255].

### **3.3.3. Исследование биологической активности.**

**3.3.3.a Исследование цитотоксичности координационных соединений.**<sup>2</sup> Поиск новых противоопухолевых препаратов является одним из наиболее актуальных направлений в современной медицинской химии. Сразу после начала клинического использования платиносодержащих препаратов (цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин) были предприняты попытки создания новых неплатиновых противоопухолевых препаратов для улучшения клинической эффективности и снижения общих и специфических побочных эффектов. Среди различных координационных соединений переходных металлов, обладающих противоопухолевой активностью, в последнее время пристальное внимание исследователей привлекают комплексы рутения (II) и (III) [38,39,130,224,256]. Достоверные сведения о противоопухолевой активности координационных соединений родия крайне редки [123,257].

Нами впервые была исследована цитотоксичность синтезированных координационных соединений родия и рутения различных структурных классов по

<sup>2</sup> Исследование цитотоксичности проводились совместно с с. н. с., к. х. н. Д.А. Скворцовым (кафедра химии природных соединений Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова)

отношению к клеточным линиям рака шейки матки (SiHa), рака молочной железы (MCF-7) и человеческим эмбриональным клеткам почек (HEK293).

Таблица 4. Данные по цитотоксичности исследованных соединений (для сравнения приведены аналогичные данные для цисплатина)

Соединение	IC <sub>50</sub> , μM		
	HEK293	MCF-7, μM	SiHa, μM
[LRu(phen)Cl]PF <sub>6</sub> , <b>74</b>	23,61	7,95	35,16
[LRh(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>79</b>	19,46	30,12	58,44
[(L) <sub>2</sub> Ru](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>45</b>	101,2	32,29	-
[(L) <sub>2</sub> Rh](PF <sub>6</sub> ) <sub>3</sub> , <b>49</b>	21,54	17,37	69,5
[L(SH)Rh(phen)Cl](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> , <b>64</b>		121,3	74,67
Цисплатин	78,3	64,13	-

L = **23**, L(SH) = **9**.

Цитотоксичность координационных соединений была оценена с использованием стандартного метода МТТ. Основываясь на данных первоначального скрининга, наибольшей цитотоксичностью из исследованных соединений смешаннолигандный рутениевый комплекс **74**. Следует отметить, что в ряду изученных клеточных линий, координационные соединения **45**, **49** и **74** проявляют бóльшую цитотоксичность к клеточной линии MCF-7. Сравнение полученных значений IC<sub>50</sub> для комплексов **45**, **49**, **74**, **79** и клинического препарата цисплатин свидетельствует о перспективности дальнейшего исследования биологической активности координационных соединений родия и рутения.

*3.3.4.6 Исследование антибактериальной активности*<sup>3</sup>. В рамках данной работы были проведены исследования антимикробной активности шести координационных соединений рутения и родия: **41**, **42**, **44**, **48**, **73** и **78**. В качестве объектов исследования были выбраны грам-положительные бактерии *Micrococcus luteus* и грам-отрицательные *Pseudomonas aeruginosa*. Выращивание культур и внесение растворов комплексных соединений проводили по стандартной методике [40]. Для качественного определения активности были приготовлены растворы комплексов в четырёх концентрациях: 100 мкг/мл (раствор в ДМСО), 50 мкг/мл (раствор в системе ДМСО-деионизованная вода 1:1), 25 мкг/мл (раствор в системе ДМСО-деионизованная вода 1:3) и 10 мкг/мл раствор в системе ДМСО-деионизованная вода 1:9). Активность определялась через 48 часов после внесения растворов комплексов по наличию зон просветления вокруг лунки, в которую был добавлен соответствующий раствор. В качестве свидетеля использовали ДМСО.

В результате проведённого исследования было установлено, что ни одно из шести испытанных комплексных соединений не подавляет рост бактерий *P. aeruginosa* в концентрациях до 100 мкг/мл. В случае с *M. luteus* было обнаружено, что соединения **41** и

<sup>3</sup> Исследование антибактериальной активности проводились совместно с ст. преп., к. б. н. Ю.В. Линьковой (кафедра микробиологии Биологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова)

**73** обладают антибактериальной активностью против данной культуры. Причём, если МІС несимметричного рутениевого терпиридин-фенантролинового комплекса **73** лежит в интервале концентраций от 50 до 100 мкг/мл, то симметричный бис-терпиридиновый рутениевый комплекс **41**, содержащий фрагменты липоевой кислоты, обладает МІС < 10 мкг/мл. Сравнивая полученные данные с известными антибиотиками, отметим, что активность соединения **41** выше, чем у стрептомицина (МІС = 22 мкг/мл) и канамицина (МІС = 32,5 мкг/мл) [258,259].

## 4. Экспериментальная часть

### 4.1. Общие сведения.

Контроль за ходом реакций и индивидуальностью продуктов осуществлялся методом тонкослойной хроматографии на закрепленном слое силикагеля (Silufol).

Использованные растворители были очищены и абсолютированы по методикам, приведенным в руководстве [260].

Температуры плавления определяли в блоке с открытым капилляром.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  были зарегистрированы на приборах Bruker Avance и Agilent 400-MR с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ, диметилсульфоксид- $d_6$ , дейтероацетонитрил- $d_3$  и дейтероводу- $d_2$ . Химические сдвиги приведены в миллионных долях по шкале  $\delta$  относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  были зарегистрированы на приборах Bruker Avance и Agilent 400-MR с рабочей частотой 100 МГц.

ИК-спектры регистрировали на приборах UR-20 в вазелиновом масле или на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье TermoNicolette IR200 в KBr.

Масс-спектры MALDI регистрировали на приборе Autoflex II компании Bruker (разрешение FWHM 18000), оборудованном азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм и времяпролётным 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. В качестве матрицы применяли антрацен (Acros, 99%).

Спектры высокого разрешения были зарегистрированы на приборе Bruker microTOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполнены на положительных (напряжение на капилляре – 4500 V) или отрицательных (напряжение на капилляре – 3200 V) ионах. Диапазон сканирования масс –  $m/z$  50 – 3000 Д, калибровка – внешняя или внутренняя (Electrospray Calibrant Solution, Fluka). Использовался шприцевой ввод вещества для растворов в ацетонитриле, метаноле или воде, скорость потока – 3 мкл/мин. Газ-распылитель – азот (4 л/мин), температура интерфейса – 180°C.

Элементный анализ синтезированных соединений был выполнен на приборе Vario MICRO cube фирмы ELEMENTAR.

Электронные спектры в УФ- и видимой области регистрировали на приборе Hitachi U-2900.

Спектры флуоресценции регистрировали на приборе SpectraMax M5.

Для электрохимических исследований применяли потенциостат ПИ-50-1.1, подключенный к программатору ПР-8. Рабочим электродом служили ( $d = 2$  мм), платиновый ( $d = 2.8$  мм) и золотой ( $d = 2$  мм) диски, фоновый электролит 0.1 М раствор  $Vu_4NBF_4$ , электрод сравнения  $Ag/AgCl/KCl$  (нас.). Поверхность рабочих электродов полировалась порошком алюминия с размером частиц менее 10 микрон (SIGMA-ALDRICH). При исследовании методом ЦВА скорость развертки потенциала 200 мВ. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Диметилформамид («х.ч.») перемешивали с безводным карбонатом калия ( $20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ) 4 сут при  $20^\circ\text{C}$ , декантировали с твердой фазы и далее очищали последовательно кипячением и вакуумной перегонкой над гидридом кальция и безводным сульфатом меди ( $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ ). Ацетонитрил перемешивали с гидридом кальция и далее очищали последовательно кипячением и вакуумной перегонкой над гидридом кальция. Очищенные растворители хранили над молекулярными ситами  $4 \text{ \AA}$ .

## 4.2. Синтез лигандов.

### 4.2.1. Синтез исходных терпиридинов.

Синтез 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегида (1) [226].

Смесь 5 г (33 ммоль) 4-нитробензальдегида, 2.98 г *трет*-бутантиола (3.72 мл, 33 ммоль) и 5 г (36 ммоль) карбоната калия в 13 мл ДМФА перемешивали двое суток при  $80^\circ\text{C}$ . Охлажденную смесь выливали в 250 мл воды. После растворения карбоната калия продукт экстрагировали диэтиловым эфиром ( $3 \cdot 25$  мл). Органический слой промывали водой (50 мл) и сушили над безводным сульфатом натрия. После удаления эфира при пониженном давлении оставшееся масло оранжевого цвета очищали вакуумной перегонкой (т. кип.  $72 - 74^\circ\text{C}$  при 0.04 мм. рт. ст.).

Выход 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегида составил 9.24 г (72%).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.95 (с, 1H, CHO), 7.75 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,5-ArH), 7.55 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 2,6-ArH), 1.36 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{S}$ ).

### Общая методика синтеза 4-замещённых 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридинов.

К раствору 2 экв. KOH в этаноле добавляли 1 экв. пара-замещённого бензальдегида, затем 2 экв. 2-ацетилпиридина и примерно через 10 минут избыток водного раствора 25%-ного аммиака. Целевое соединение выделяли фильтрованием реакционной смеси после 2 суток перемешивания. Полученный осадок перекристаллизовали из этанола, фильтровали и промывали диэтиловым эфиром.

Синтез 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина (2).

Из 1.62 г 2-ацетилпиридина (1.5 мл, 13.4 ммоль), 0.71 г бензальдегида (0.676 мл, 6.7 ммоль) и 0.75 г гидроксида калия (13.4 ммоль), растворенных в 12 мл этанола, и 5 мл раствора аммиака было выделено 0.536 г 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридина в виде белого порошка.

Выход целевого продукта составил 26%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.80 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.71-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 7.91-7.98 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.47-7.57 (м, 3H, 3,5-АгН и 4-АгН), 7.40 (ддд,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 5.0$  Гц,  $J_3 = 7.3$  Гц, 2H, 5,5''-тпуН).

Синтез 4'-[4-(метилтио)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (3).

Из 3.2 г 2-ацетилпиридина (2.96 мл, 26.4 ммоль), 2 г (1.75 мл, 13.2 ммоль) 4-метилтио-бензальдегида и 1.48 г КОН (26.4 ммоль), растворенных в 40 мл этанола, и 5 мл раствора аммиака было выделено 1.08 г 4'-[4-(метилтио)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина в виде белого порошка.

Выход целевого продукта составил 23%.

$T_{\text{пл}} = 174-175^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} (\text{лит.}) = 176^\circ\text{C}$  [91].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.72-8.77 (м, 4H, 3',5'-тпуН и 6,6''-тпуН), 8.68 (дт,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 7.9$  Гц, 2H, 3,3''-тпуН), 7.85-7.91 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.35-7.41 (м, 4H, 3,5-АгН и 5,5''-тпуН), 2.56 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{-S}$ ).

Синтез 4'-[4-(*трет*-бутилтио)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (4).

Из 2.9 г 2-ацетилпиридина (2.70 мл, 24 ммоль), 2.4 г 4-(*трет*-бутилтио)бензальдегида (1) (12 ммоль) и 1.35 г КОН (24 ммоль), растворенных в 40 мл этанола, и 5 мл раствора аммиака было выделено 1.2 г 4'-[4-(*трет*-бутилтио)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина в виде белого порошка.

Выход целевого продукта составил 25%.

$T_{\text{пл}} = 167-168^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{пл}} (\text{лит.}) = 168^\circ\text{C}$  [91].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.68-8.78 (м, 6H, 3',5'-тпуН, 6,6''-тпуН и 3',5''-тпуН), 7.86-7.92 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.69 (д,  $J = 8.2$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 7.38 (ддд,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 4.8$  Гц,  $J_3 = 7.3$  Гц, 2H, 5,5''-тпуН), 1.35 (с, 9H,  $(\text{CH}_3)_3\text{S}$ ).

Синтез 4'-[4-метилфенил]-2,2':6',2"-терпиридина (5).

Из 4.32 г 2-ацетилпиридина (4 мл, 35.7 ммоль), 2.04 г *para*-толуальдегида (2 мл, 17 ммоль) и 2 г КОН (35.7 ммоль), растворенных в 32 мл этанола, и 10 мл раствора аммиака было выделено 3.75 г 4'-[4-метилфенил]-2,2':6',2"-терпиридина в виде белого порошка.

Выход целевого продукта составил 65%.

$T_{пл} = 173-174^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}$  (лит.) =  $174^{\circ}\text{C}$  [91].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,73-8.79 (м, 4H, 6,6"-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, 3,3"-тпуН), 7.90 (т, 2H,  $J = 7.6$  Гц, 4,4"-тпуН), 7.85 (д, 2H,  $J = 7.1$  Гц, 2,6-АгН), 7.30-7.40 (м, 4H, 5,5"-тпуН и 3,5-АгН), 2.45 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Синтез 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6',2"-терпиридина (6).

Из 3.24 г 2-ацетилпиридина (3 мл, 26.8 ммоль), 2.02 г *para*-нитробензальдегида (13.4 ммоль) и 1.5 г КОН (26.8 ммоль), растворенных в 30 мл этанола, и 6 мл раствора аммиака было выделено 0.95 г 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6',2"-терпиридина в виде светло-коричневого порошка.

Выход целевого продукта составил 20%.

$T_{пл} = 209-210^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}$  (лит.) =  $210-211^{\circ}\text{C}$  [88].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.73-8.79 (м, 4H, 3',5'-тпуН и 6,6"-тпуН), 8.70 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3"-тпуН), 8.37 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, 3,5-АгН), 8.05 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, 2,6-АгН), 7.91 (ддд, 2H,  $J_1 = 1.6$  Гц,  $J_2 = 6.3$  Гц,  $J_3 = 8.0$  Гц, 4,4"-тпуН), 7.39 (дд, 2H,  $J_1 = 4.6$  Гц,  $J_2 = 6.3$  Гц, 5,5"-тпуН).

Синтез 4'-[4-метоксифенил]-2,2':6',2"-терпиридина (7).

Из 3.24 г 2-ацетилпиридина (3 мл, 26.8 ммоль), 1.82 г 4-метоксибензальдегида (1.63 мл, 13.4 ммоль) и 1.5 г КОН (26.8 ммоль), растворенных в 30 мл этанола, и 10 мл раствора аммиака было выделено 3.04 г 4'-[4-метоксифенил]-2,2':6',2"-терпиридина в виде белого порошка.

Выход целевого продукта составил 67%.

$T_{пл} = 154^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}$  (лит.) =  $153-154^{\circ}\text{C}$  [56].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.75 (ддд, 2H,  $J_1 = 0.9$  Гц,  $J_2 = 1.8$  Гц,  $J_3 = 4.8$  Гц, 6,6"-тпуН), 8,73 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.69 (дт, 2H,  $J_1 = 0.9$  Гц,  $J_2 = 1.8$  Гц,  $J_3 = 7.9$  Гц, 3,3"-тпуН), 7.87-7.93 (м, 4H, 4,4"-тпуН и 2,6-АгН), 7.37 (ддд,  $J_1 = 1.2$  Гц,  $J_2 = 4.8$  Гц,  $J_3 = 7.5$  Гц, 2H, 5,5"-тпуН), 7.05 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 3.91 (с, 3H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ).

#### 4.2.2. Синтез лигандов II группы.

Синтез 4'-(4-(бромометил)фенил)-2,2':6',2"-терпиридина (**8**) [67,91].

К кипящему раствору 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2"-терпиридина в ЧХУ добавляли NBS и AIBN после часа кипячения проводили горячее фильтрование. Растворитель из маточного раствора удаляли при пониженном давлении. Остаток перекристализовали из смеси метанол-ацетон (соотношение 2:1). Целевое соединение выделяется в виде бледно-жёлтого порошка. Из 1.08 г 4'-(4-метилфенил)-2,2':6',2"-терпиридина (**5**) (3.3 ммоль), 0.710 г NBS (4 ммоль), 0.043 г AIBN (0.3 ммоль) было выделено 0.81 г продукта.

Выход составил 60%.

$T_{пл} = 158^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}$  (лит.) =  $159^{\circ}\text{C}$  [91].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.73-8.76 (м, 4H, 6,6"-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H, 3,3"-тпуН), 7.91 (т,  $J = 7.7$  Гц, 2H, 4,4"-тпуН), 7.89 (д,  $J = 8.3$  Гц, 2H, 2,6-АrН), 7.56 (д,  $J = 8.1$  Гц, 2H, 3,5-АrН), 7.38 (ддд,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 4.8$  Гц,  $J_3 = 7.2$  Гц, 2H, 5,5"-тпуН), 4.59 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ).

Синтез [4-(2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил)фенил]метантиол (**9**) [68].

Смесь 0.27 г 4'-(4-(бромометил)фенил)-2,2':6',2"-терпиридина (**8**) (0.67 ммоль) кипятили с 0.051 г тиомочевины (0.67 ммоль) в 10 мл этанола в течение 10 часов. Охладили, осадок отфильтровали, перерастворили в 6 мл кипящего этанола и ввели в реакцию с 12 мл 10% водного NaOH в инертной атмосфере. Кипятили 15 часов, охладили до комнатной температуры, отфильтровали, маточный раствор нейтрализовали HCl. Собрали 0.17 г [4-(2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил)фенил]метантиола в виде бледно-жёлтого порошка.

Выход целевого продукта составил 71%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.76 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.74–8.66 (м, 4H, 3',5'-тпуН), 7.94–7.85 (м, 4H, 4,4"-тпуН и 3,5-АrН), 7.58 (д,  $J = 8.0$  Гц, 2H, 3,5-АrН), 7.38 (д,  $J = 7.0$  Гц, 2H, 5,5"-тпуН), 3.32 (с, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.46 (с, 1H, SH).

Синтез 4-(2,2':6',2"-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (**10**) [67].

В 5 мл сухого ДМСО суспендировали 1 экв. 4'-[4-(бромметил)фенил]-2,2':6',2"-терпиридина и 7 экв. гидрокарбоната натрия. Затем смесь при перемешивании нагревали до  $100^{\circ}\text{C}$ . После чего реакционную смесь выливали на лёд, и образовавшийся осадок фильтровали. Его тщательно промывали водой, затем спиртом и эфиром. Осадок дополнительно сушили в эксикаторе над хлоридом кальция. Из 1.44 г

4'-[4-(бромметил)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**8**) (3.58 ммоль) и 2.06 г соды (24.5 ммоль) было выделено 0.82 г целевого продукта в виде светло-коричневого порошка.

Выход составил 68%.

$T_{пл} = 205^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 10.14 (с, 1H, CH=O), 8.77-8.81 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.70 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 8.19 (д, 2H,  $J = 8.3$  Гц, ArH), 8.13 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, ArH), 8.07 (тд, 2H,  $J_1 = 1.7$  Гц,  $J_2 = 7.7$  Гц, 4,4''-тпуН), 7.56 (ддд, 2H,  $J_1 = 1.2$  Гц,  $J_2 = 4.8$  Гц,  $J_3 = 7.6$  Гц, 5,5''-тпуН).

Спектр ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1690 (C=O).

Синтез бис-2-[(4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил)метилен)амино] этилдисульфида (**11**).

Растворили 0.056 г (1 ммоль) гидроксида калия в 5 мл этанола, добавили 0.113 г (0.5 ммоль) дигидрохлорида цистамина и перемешивали раствор в течение 30 минут, отфильтровали образовавшийся осадок, маточный раствор ввели в реакцию с 0.337 г (1 ммоль) 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (**10**), растворённого в 150 мл этанола. Реакцию проводили в кипячении в течение 7 часов. Полученное светло-коричневое вещество отфильтровали в количестве 0.227 г. Полноту протекания реакции подтвердили методом ТСХ.

Выход бис-2-[(4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил)метилен)амино] этилдисульфида составил 58% от теории.

Спектр ИК (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3425, 1641  $\text{cm}^{-1}$  (CH=N).

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.):

Изомер 1: 8.69-8.73 (м, 8H, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.61 (с, 4H, 3',5'-тпуН), 8.57 (д,  $J = 8.0$ , 4H, 4,4''-тпуН), 7.93-7.98 (м, 4H, 5,5''-тпуН), 7.91 (ушс, 6H, ArH, HC=N), 7.47 (д,  $J = 5.9$  Гц, 4H, ArH), 3.91 (т,  $J = 5.5$  Гц, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.16 (т,  $J = 5.5$  Гц, 4H, CH<sub>2</sub>-S).

Изомер 2: 8.75-8.78 (м, 8H, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.69-8.73 (м, 4H, 4,4''-тпуН), 8.46 (с, 4H, 3',5'-тпуН), 8.02-8.07 (м, 8H, 5,5''-тпуН и ArH), 7.93-7.97 (м, 2H, HC=N), 7.55 (ушт, 4H, ArH), 3.91 (т,  $J = 5.5$  Гц, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.16 (т,  $J = 5.5$  Гц, 4H, CH<sub>2</sub>-S).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 162.2, 156.0, 155.2, 149.6, 146.8, 139.8, 137.7, 137.0, 129.3, 127.6, 124.8, 121.2, 118.1, 59.7.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 791.2738 (MH<sup>+</sup>), масса вычисленная (C<sub>48</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>+nH) = 791.2734 (MH<sup>+</sup>).

Синтез гексагидрохлорида бис-2-[(4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил)метил]амино]этилдисульфида (**12**).

Растворили 0.2 г (0.253 ммоль) бис-2-[(4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил)метилен]амино]этилдисульфида (**11**) в 20 мл смеси THF<sub>абс.</sub>:EtOH<sub>абс.</sub> = 1:1, добавили раствор 0.175 г тетрагидробората натрия (4.605 ммоль) в 20 мл смеси THF<sub>абс.</sub>:EtOH<sub>абс.</sub> = 1:1. Реакционную смесь перемешивали в течение 15,5 часов, полученное вещество экстрагировали последовательно метиленом и этилацетатом, объединённые фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; осушитель удалили, растворитель отогнали при пониженном давлении. Образовавшийся маслянистый продукт растворили в 10 мл Et<sub>2</sub>O, насыщенного HCl, раствор охладили, полученный осадок отфильтровали и получили 0.15 г продукта в виде бесцветных кристаллов.

Выход гексагидрохлорида бис-2-[(4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил)метил]амино]этилдисульфида составил 55%.

Спектр ИК (KBr,  $\nu$ , см<sup>-1</sup>): 2924, 2854, 1597, 1531.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, D<sub>2</sub>O,  $\delta$ , м.д.): 8.92 (д,  $J = 5.2$  Гц, 4H, 6,6''-тпуН), 8.81 (т,  $J = 6.7$  Гц, 4H, 3,3''-тпуН), 8.73-8.77 (м, 4H, 4,4''-тпуН), 8.70 (с, 4H, 3',5'-тпуН), 8.12 (т,  $J = 6.7$  Гц, 4H, 5,5''-тпуН), 7.97 (д,  $J = 8.2$  Гц, 4H, 2,6-ArH), 7.67 (д,  $J = 8.3$  Гц, 4H, 3,5-ArH), 4.37 (с, 4H, C<sub>Ar</sub>H<sub>2</sub>-N), 3.59 (к,  $J = 7.1$  Гц, 4H, CH<sub>2</sub>-N), 3.06 (т, 4H,  $J = 6.9$  Гц, CH<sub>2</sub>-S).

Элементный анализ: C<sub>48</sub>H<sub>48</sub>N<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Cl<sub>8</sub>\*3H<sub>2</sub>O вычислено C% - 50.52, H% - 4.91, N% - 9.82, S% - 5.61; найдено C% - 50.85, H% - 5.01, N% - 9.39, S% - 5.71.

Синтез 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)анилина (**13**).

Метод I [131].

Смесь 2 г 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**6**) (5.65 ммоль) 5.22 г SnCl<sub>2</sub>\*2H<sub>2</sub>O кипятили в концентрированной соляной кислоте 4 часа и охлаждали до комнатной температуры. Осадок фильтровали, перерастворяли в воде и доводили pH до щелочного раствором КОН. Собрали фильтрованием 0.678 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)анилина в виде бледно-коричневого порошка.

Выход целевого продукта составил 37%.

Метод II.

Смесь 0.127 г 4'-[4-нитрофенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**6**) (0.36 ммоль) и 4 мл N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>\*H<sub>2</sub>O кипятили в этаноле в присутствии 0.1 10% Pd/C в течение 5 часов. Провели горячее фильтрование, удалили растворитель, добавили 20 мл воды и экстрагировали дихлорметаном 3\*25 мл. Объединённые органические фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

осушитель удалили, растворитель отогнали при пониженном давлении. Получили 0.1 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)анилина в виде бледно-коричневого порошка.

Выход целевого продукта составил 86%.

$T_{пл} = 248^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{пл}$  (лит.) =  $250^{\circ}\text{C}$  [131].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.67-8.77 (м, 6H, 3',5'-тпуН, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 7.87 (ушт, 2H, 4,4''-тпуН), 7.79 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 7.34 (ушт, 2H, 5,5''-тпуН), 6.80 (д,  $J = 8.5$  Гц, 2H, 3,5-АгН).

Синтез 5-(1,2-дитиолан-3-ил)-*N*-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил]пентанамида (14).

Смесь 0.1 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)анилина (13) (0.31 ммоль), 0.064 г липоевой кислоты (0.31 ммоль) и 0.064 г дициклокарбодиимида (0.31 ммоль) перемешивали 2 суток при комнатной температуре в 3 мл пиридина. Растворитель удаляли и к остатку добавляли 1 объём воды, экстрагировали 3 объёмами этилацетата. Объединённые органические фракции сушили над  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; осушитель удалили, растворитель отогнали при пониженном давлении. Полученную смесь очищали методом колоночной хроматографии в смеси  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH} = 20:1$ . Масса выделенного бледно-коричневого порошка была равна 0.09 г.

Выход 5-(1,2-дитиолан-3-ил)-*N*-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенил]пентанамида составил 57%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 10.15 (с, 1H, NH), 8.64-8.72 (м, 6H, 3',5'-тпуН, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 7.88 ушт, 2H, 4,4''-тпуН), 7.79 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 7.71 (д,  $J = 8.4$  Гц, 2H, 2,6-АгН), 7.34 (ушт, 2H, 5,5''-тпуН), 3.51 (ушт, 2H, HCS), 3.10-3.20 (м, 2H,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.27-2.40 (м, 3H,  $\text{CH}_2\text{CO}$  и 1H  $\text{CH}_2$  цикл), 1.55-1.95 (м, 6H).

Спектр ИК (ваз. масло,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1687 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 513.1767 ( $\text{MH}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OS}_2+n\text{H}$ ) = 513.1777 ( $\text{MH}^+$ ).

#### 4.2.3. Синтез лигандов III группы.

Синтез 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола (15).

Метод I [56].

2.95 Г 4'-[4-метоксифенил]-2,2':6',2''-терпиридина (7) (8.7 ммоль) кипятили в смеси 30 мл концентрированной  $\text{HBr}$  и 30 мл ледяной уксусной кислоты в течение 12 часов. Затем остужали и доводили рН до щелочного раствором  $\text{NaOH}$ , полученную взвесь экстрагировали хлороформом 3\*100 мл. Водную фазу подкислили до нейтральной рН

раствором HCl и экстрагировали бутанолом. Объединённые органические фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; осушитель удалили, растворитель отогнали при пониженном давлении. Остаток перекристаллизовали из смеси бензол:этанол 4:1. Масса выделенного белого порошка была равна 2.2 г.

Выход 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола составил 77%.

Метод II.

Синтезировали по общей методике синтеза 4-замещённых 4'-фенил-2,2':6',2''-терпиридинов. Из 2.178 г (17.8 ммоль) пара-гидроксibenзальдегида, 4 мл (35.6 ммоль) 2-ацетилпиридина, 2 г KOH (35.7 ммоль) после подкисления и перекристаллизации из метанола было выделено 2,72 г светло-жёлтого порошка.

Выход целевого 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола составил 47%.

T<sub>пл</sub> = 287-288°C, T<sub>пл</sub> (лит.) = 285-290°C [56].

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, DMSO-d<sup>6</sup>, δ, м.д.): 9.97 (уш.с. 1H, OH), 8.75 (д, 2H, J = 4.4 Гц, 6,6''-тпуН), 8.63-8.67 (м, 4H, 3',5'-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.02 (тд, 2H, J<sub>1</sub> = 1.8 Гц, J<sub>2</sub> = 7.6 Гц, 4,4''-тпуН), 7.77 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 2,6-ArH), 7.51 (ддд, 2H, J<sub>1</sub> = 1.0 Гц, J<sub>2</sub> = 4.8 Гц, J<sub>3</sub> = 7.3 Гц, 5,5''-тпуН), 6.98 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 3,5-ArH).

#### **Общая методика синтеза 4'-[4-(ω-бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридинов.**

К суспензии 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола (15) и карбоната калия в ацетонитриле добавляли избыток α,ω-дибромида. Полученную смесь кипятили при перемешивании в течение 40 часов. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, образовавшуюся смесь суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом. Объединённые органические фазы сушили над MgSO<sub>4</sub>. Затем осушитель удалялся, и растворитель отгонялся. Образовавшийся остаток (для всех производных кроме производного 1,2-дибромэтана) растворяли в небольшом количестве диэтилового эфира и оставляли на ночь охлаждаться в морозильной камере. Выпавший осадок отфильтровывали. Перекристаллизовали из метанола (производное 1,2-дибромэтана перекристаллизовали сразу после упаривания хлороформа).

Синтез 4'-[4-(2-бромэтоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина (16).

Из 0.65 г терпиридина (2 ммоль), 0.6 г карбоната калия (4 ммоль) и 1.744 мл 1,2-дибромэтана (9 ммоль) кипячением в 100 мл ацетонитрила было получено 0.43 г 4'-[4-(2-бромэтоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина в виде светло-серого порошка. Выход составил 50%.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 8,73-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.70 (д, 2H, J = 8.0 Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.95 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-ArH), 7.39 (ддд, 2H, J<sub>1</sub> =

1.0 Гц,  $J_2 = 4.9$  Гц,  $J_3 = 7.3$  Гц, 5,5''-тпуН), 7.06 (д, 2Н,  $J = 8.7$  Гц, 3,5-АгН), 4.39 (т, 2Н,  $J = 6.2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.71 (т, 2Н,  $J = 6.2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 151.47, 151.03, 144.26, 132.14, 123.86, 119.03, 116.61, 113.56, 110.30, 63.13, 24.19.

Элементный анализ:  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OBr}$  вычислено С% - 63.89, Н% - 4.17, N% - 9.72; найдено С% - 63.70, Н% - 4.20, N% - 9.51.

Синтез 4'-[4-(4-бромбутоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина (17).

Из 0.65 г терпиридина (2 ммоль), 0.55 г карбоната калия (4 ммоль) и 1.2 мл 1,4-дибромбутана (10 ммоль) было получено 0.335 г 4'-[4-(4-бромбутоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина в виде светло-охристого порошка. Выход составил 36%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.72-8.77 (м, 4Н, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2Н,  $J = 7.8$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.87-7.93 (м, 4Н, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.37 (дд, 2Н,  $J_1 = 5.1$  Гц,  $J_2 = 6.7$  Гц, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2Н,  $J = 8.6$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2Н,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.47 (т, 2Н,  $J = 6.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.87-1.95 (м, 4Н,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 159.78, 156.23, 155.69, 149.72, 148.97, 136.93, 130.69, 128.52, 123.77, 121.38, 118.28, 114.78, 103.24, 66.91, 33.43, 29.43, 27.86.

Элементный анализ:  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_3\text{OBr} \cdot 0.5(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$  вычислено С% - 65.19, Н% - 5.43, N% - 8.45; найдено С% - 64.86, Н% - 5.22, N% - 8.62.

Синтез 4'-[4-(6-бромгексокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (18).

Из 0.4 г терпиридина (1.23 ммоль), 0.69 г карбоната калия (5 ммоль) и 0.85 мл 1,6-дибромгексана (5 ммоль) кипячением в 50 мл было получено 0.46 г 4'-[4-[(6-бромгексил)окси]фенил]-2,2':6',2''-терпиридина в виде светло-охристого порошка. Выход составил 77%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.72-8.77 (м, 4Н, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2Н,  $J = 7.8$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.87-7.93 (м, 4Н, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.37 (дд, 2Н,  $J_1 = 5.1$  Гц,  $J_2 = 6.7$  Гц, 5,5''-тпуН), 7.03 (д, 2Н,  $J = 8.6$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2Н,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.45 (т, 2Н,  $J = 6.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.93 (кв, 2Н,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.85 (кв, 2Н,  $J = 5.9$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.52-1.58 (м, 4Н,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 159.97, 156.37, 155.80, 149.74, 149.06, 136.80, 130.57, 128.48, 123.71, 121.33, 118.21, 116.64, 67.81, 33.77, 32.66, 29.07, 27.93, 25.29.

Элементный анализ:  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OBr}$  вычислено С% - 66.39, Н% - 5.33, N% - 8.61; найдено С% - 66.21, Н% - 5.27, N% - 8.56.

Синтез 4'-[4-(8-бромоктоокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**19**).

Из 0.65 г терпиридина (2 ммоль), 0.55 г карбоната калия (4 ммоль) и 1.84 мл 1,4-дибромбутана (10 ммоль) было получено 0.431 г 4'-[4-(8-бромбутоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина в виде светло-охристого порошка. Выход составил 33%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.72-8.77 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.95 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.37 (уш.т., 2H, 5,5''-тпуН), 7.03 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2H,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.40 (т, 2H,  $J = 6.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.78-1.89 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.30-1.57 (м, 8H,  $-\text{CH}_2-$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 160.12, 156.27, 155.67, 149.87, 148.97, 137.03, 130.44, 128.53, 123.81, 121.46, 118.34, 114.86, 68.01, 36.63, 33.95, 32.76, 29.18, 28.67, 28.08, 25.94.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 516.0754 ( $\text{M}(^{79}\text{Br})\text{H}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{29}\text{H}_{30}^{79}\text{BrN}_3\text{O}+n\text{H}$ ) = 516.1645 ( $\text{MH}^+$ ).

Синтез 4'-[4-(11-бромундекокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**20**).

Из 0.65 г терпиридина (2 ммоль), 0,552 г карбоната калия (4 ммоль) и 0.94 мл 1,11-дибромундекана (4 ммоль) кипячением в 50 мл ацетонитрила было получено 0.887 г 4'-{4-[(11-бромундецил)окси]фенил}-2,2':6',2''-терпиридина в виде светло-охристого порошка. Выход составил 79%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,75-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.71 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.95 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.37 (дд, 2H,  $J_1 = 5.7$  Гц,  $J_2 = 6.7$  Гц, 5,5''-тпуН), 7.05 (д, 2H,  $J = 8.6$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2H,  $J = 6.7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.43 (т, 2H,  $J = 7.0$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.80-1.93 (м, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 1.26-1.56 (м, 14H,  $-\text{CH}_2-$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 160.25, 128.57, 123.98, 121.86, 118.72, 114.91, 68.11, 34.02, 32.81, 29.48, 29.43, 29.39, 29.34, 29.22, 28.73, 28.15, 26.01.

Элементный анализ:  $\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_3\text{OBr}$  вычислено С% - 68.82, Н% - 6.45, N% - 7.53; найдено С% - 68.75, Н% - 6.37, N% - 7.42.

**Общая методика синтеза синтеза S-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]этантоатов.**

Раствор 4'-[4-( $\omega$ -бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина и тиоацетата калия в ДМФА нагревали до 60 °С при перемешивании в течение 10-15 часов. Затем растворитель отгоняли при пониженном давлении, образовавшуюся смесь суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом. Объединённые органические фазы сушили на  $\text{MgSO}_4$ . Затем

осушитель удалялся, и растворитель упаривался. Образовавшийся остаток растворяли в небольшом количестве смеси ацетона и метанола и оставляли на ночь охлаждаться в морозильной камере. Выпавший осадок отфильтровывали.

Синтез S-{2-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]этил} этантиоата (**21**) [89].

Из 0,35 г терпиридина (0,81 ммоль) и 0,108 г тиацетата калия (0,95 ммоль) было выделено 0,258 г продукта в виде бледно-охристого порошка. Выход составил 77%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,76-8,79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8,71 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 7,90-7,96 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7,40 (ддд, 2H,  $J_1 = 0.8$  Гц,  $J_2 = 5.0$  Гц,  $J_3 = 7.3$  Гц, 5,5''-тпуН), 7,06 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 4,20 (т, 2H,  $J = 6.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,34 (т, 2H,  $J = 6.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2,41 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 159.30, 156.15, 155.62, 149.69, 148.87, 137.00, 131.10, 128.56, 123.76, 121.42, 118.40, 114.97, 66.61, 30.52, 28.44.

Синтез S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]бутил} этантиоата (**22**).

Из 0,59 г терпиридина (0,73 ммоль) и 0,205 г тиацетата калия (1,8 ммоль) было выделено 0,483 г продукта в виде бледно-охристого порошка. Выход составил 83%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,76-8,79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8,71 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 7,90-7,96 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7,40 (ддд, 2H,  $J_1 = 0.8$  Гц,  $J_2 = 5.0$  Гц,  $J_3 = 7.3$  Гц, 5,5''-тпуН), 7,06 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 4,20 (т, 2H,  $J = 6.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,34 (т, 2H,  $J = 6.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2,41 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,80-1,90 (м, 2H,  $-\text{CH}_2-$ )

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 195.75, 159.88, 156.25, 155.66, 149.76, 148.93, 136.93, 130.61, 128.49, 123.73, 121.39, 118.31, 114.83, 67.32, 30.61, 28.77, 28.30, 26.27.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 456.1739 ( $\text{MH}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}+n\text{H}$ ) = 456.1740 ( $\text{MH}^+$ ).

Синтез S-{6-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]гексил} этантиоата (**23**).

Из 0,69 г терпиридина (1,41 ммоль) и 0,228 г тиацетата калия (2 ммоль) было выделено 0,392 г продукта в виде бледно-охристого порошка. Выход составил 58%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,69-8,73 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8,65 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 7,83-7,88 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7,33 (ддд, 2H,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 4.9$  Гц,  $J_3 = 7.2$  Гц, 5,5''-тпуН), 6,99 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 4,00 (т, 2H,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,88 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2,31 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1,80 (кв, 2H,  $J = 6.7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,61 (кв, 2H,  $J = 7.2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 1,40-1,54 (м, 4H,  $-\text{CH}_2-$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 195.85, 160.05, 156.28, 155.67, 149.80, 148.94, 136.90, 130.49, 128.46, 123.70, 121.38, 118.30, 114.85, 67.89, 30.59, 29.42, 29.07, 28.49, 25.58.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 484.2047 ( $\text{MH}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}+n\text{H}$ ) = 484.2053 ( $\text{MH}^+$ ).

Синтез S-{8-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]октил} этантиоата (**24**).

Из 0,072 г терпиридина (0,14 ммоль) и 0,02 г тиацетата калия (0.17 ммоль) было выделено 0,064 г продукта в виде бледно-охристого порошка. Выход составил 88%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.69-8.73 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.65 (д, 2H,  $J = 8.0$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.83-7.88 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.33 (ддд, 2H,  $J_1 = 1.0$  Гц,  $J_2 = 4.9$  Гц,  $J_3 = 7.2$  Гц, 5,5''-тпуН), 6.99 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2H,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.90 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 2.31 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.80 (кв, 2H,  $J = 6.7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.30-1.65 (м, 10H,  $-\text{CH}_2-$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 184.83, 160.11, 156.21, 155.60, 149.85, 148.88, 137.00, 130.38, 128.47, 123.74, 121.42, 118.33, 114.85, 68.04, 30.59, 29.44, 29.19, 29.18, 29.10, 28.99, 28.68, 25.94.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 512.2360 ( $\text{MH}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{31}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}+n\text{H}$ ) = 512.2366 ( $\text{MH}^+$ ).

Синтез S-{11-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]ундецил} этантиоата (**25**).

Из 0,557 г терпиридина (1,0 ммоль) и 0,143 г тиацетата калия (1,25 ммоль) было выделено 0,46 г продукта в виде бледно-охристого порошка. Выход составил 83%.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8,76-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.72 (д, 2H,  $J = 7.8$  Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.97 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-АгН), 7.41 (дд, 2H,  $J_1 = 5.1$  Гц,  $J_2 = 6.7$  Гц, 5,5''-тпуН), 7.05 (д, 2H,  $J = 8.8$  Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2H,  $J = 6.5$  Гц,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.88 (т, 2H,  $J = 7.4$  Гц,  $\text{CH}_2\text{S}$ ), 2.34 (с, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.84 (кв, 2H,  $J = 6.7$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.59 (кв, 2H,  $J = 7.2$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ), 1.50 (кв, 2H,  $J = 5.1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ) 1.26-1.43 (м, 12H,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Br}$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 160.13, 156.27, 155.66, 149.82, 148.94, 136.91, 130.40, 128.45, 123.71, 121.39, 118.28, 114.86, 68.12, 30.84, 30.57, 29.48, 29.46, 29.40, 29.34, 29.23, 29.13, 29.05, 28.77, 26.01.

Масс-спектр высокого разрешения (ESI,  $m/z$  (I, %)): 554.2833 ( $\text{MH}^+$ ), масса вычисленная ( $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}+n\text{H}$ ) = 554.2836 ( $\text{MH}^+$ ).

#### 4.2.4. Синтез лигандов IV группы.

##### Общая методика синтеза 3-N-монозамещённых 2-тиогидантоинов.

Растворяли 1 экв глицина в смеси вода-пиридин (1:1). Добавляли 2N раствор гидроксида натрия, поддерживая pH раствора в течение всей реакции около 9. Смесь нагревали до 40°C и поддерживали эту температуру в течение всей реакции. Затем добавляли 1,5 экв изотиоцианата. Перемешивали смесь в течение 1 часа, периодически контролируя значение pH. Пиридин и избыток изотиоцианата удаляли экстракцией равным количеством бензола. К водной фазе добавляли 3 мл концентрированной соляной кислоты и кипятили 2 часа. Реакционную смесь упаривали до половины объема при пониженном давлении и охлаждали до комнатной температуры. Образовавшийся бледно-желтый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола.

##### Синтез 3-метил-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (26).

Из 1,5 г (20 ммоль) глицина и 2,2 г (30 ммоль) метилизотиоцианата получалось 1,34 г серого порошкообразного вещества (51%) 3-метил-2-тиогидантоина.

$T_{пл}=140^{\circ}C$ .

Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 11,45 (ушс, 1H, NH), 4,11 (д,  $J = 1,2$  Гц, 2H, C(O)-CH<sub>2</sub>-NH), 3,28(с, 3H, -CH<sub>3</sub>).

##### Синтез 3-фенил-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (27).

Из 3 г (40 ммоль) глицина и 5,4 мл (60 ммоль) фенилизотиоцианата получают 7,6 г ярко-оранжевого (53%) 3-фенил-2-тиогидантоина.

$T_{пл}=2500C$  (с разл).

Спектр ЯМР  $^1H$  (400 МГц, DMSO-d<sub>6</sub>,  $\delta$ , м.д.): 8,79 (ушс, 1H, NH), 5,84–5,90 (м, 3H, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> аром.), 5,66 (д,  $J = 1,4$  Гц, 2H, H<sub>a</sub>, аром.), 2,69 (с, 2H, C(O)-CH<sub>2</sub>-NH).

##### Общая методика синтеза производных (5Z)-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она.

1 Экв. тиогидантоина растворяли в 40 мл раствора 1,1 экв. КОН в этаноле или в случае 3N-незамещённого в водно-спиртовом растворе (соотношение вода : этанол составляло 1 : 2). Затем к раствору добавлялся 1 экв. 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида. После чего полученная смесь перемешивалась при нагревании до 60°C в течение 7 суток. Затем реакционную смесь а) упаривали реакционную смесь до половины объёма и подкисляли до слабокислого pH, получавшийся осадок выделяли фильтрованием на пористом фильтре, осадок промывали этанолом и диэтиловым эфиром; б) охлаждали в

морозильной камере, калиевые соли выделяли фильтрованием на пористом фильтре, осадок промывали диэтиловым эфиром.

Синтез (5Z)-3-метил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она (**28**).

Из 0,337 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (1 ммоль), 0,130 г 3-метил-2-тиоксоимидазолидин-4-она (1 ммоль) в присутствии 0,066 г гидроксида калия (1,1 ммоль) было выделено 0,26 г (58%) (5Z)-3-метил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она в виде жёлтого порошка.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 12.45 (ушс, 1H, NH), 8.65–8.80 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5'-тпуН и 3,3''-тпуН), 7.90-8.10 (м, 6H, 4,4''-тпуН, 2,6-АгН и 5,5''-тпуН), 7.55 (д,  $J = 9$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 6.62 (с, 1H, =CH), 3.21 (с, 3H, NCH $_3$ ).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1714 (C=O).

MALDI (m/z, I(%)): 450 (M+H) $^+$ , 100.

Синтез (4Z)-1-метил-5-оксо-4-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-тиолята калия (**28'**).

Из 0,253 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (0,75 ммоль), 0,98 г 3-метил-2-тиоксоимидазолидин-4-она (0,75 ммоль) в присутствии 0,05 г гидроксида калия (0,83 ммоль) было выделено 0,137 г (38%) (4Z)-1-метил-5-оксо-4-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-тиолята калия в виде красного порошка.

$T_{\text{пл.}} > 300$  °C.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.65 – 8.80 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5'-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.27 (д,  $J = 7$  Гц, 2H, 4,4''-тпуН), 8.05 (т,  $J = 8$  Гц, 2H, 2,6-АгН), 7.90 (д,  $J = 7$  Гц, 2H, 5,5''-тпуН), 7.57 (т,  $J = 8$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 6.20 (с, 1H, =CH), 3.10 (с, 3H, NCH $_3$ ).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1654 (C=O).

MALDI (m/z, I(%)): 450 (M-K) $^-$ , 100.

Синтез (5Z)-3-фенил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она (**29**).

Метод I. -по общей методике.

Из 0,253 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (0,75 ммоль), 0,144 г 3-фенил-2-тиоксоимидазолидин-4-она (0,75 ммоль) в присутствии 0,05 г гидроксида калия (0,83 ммоль) было выделено 0,215 г (56%) (5Z)-3-фенил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она в виде жёлтого порошка.

## Метод II.

1 Экв. глицина растворяли в 3 мл ледяной уксусной кислоты, затем к полученному раствору добавляли 1 экв. 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида и 1 экв. изотиоцианата. Раствор кипятили в течение 3 часов. Затем раствор охлаждали, образовавшийся осадок выделяли фильтрованием на пористом фильтре, промывали этанолом и диэтиловым эфиром.

Из 0,1 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (0,3 ммоль), 0,022 г глицина (0,3 ммоль), 0,035 мл фенилизотиоцианата (0,3 ммоль) было выделено 0,064 г (42%) (5Z)-3-фенил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она в виде жёлтого порошка.

$T_{пл.} = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 12.77 (ушс, 1H, NH), 8.80-8.95 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5'-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.30 (д,  $J = 6$  Гц, 2H, 4,4''-тпуН), 8.00-8.15 (м, 4H, 2,6-ArH, 3,5-ArH), 7.75 (д,  $J = 6$  Гц, 2H, 5,5''-тпуН), 7.45-7.60 (м, 3H, 3N-Ph: 2H $\beta$ , 1H $\gamma$ ), 7.43 (д,  $J = 8$  Гц, 2H, 3N-Ph: 2H $\alpha$ ), 6.77 (с, 1H, =CH).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1740 (C=O).

Синтез (4Z)-1-фенил-5-оксо-4-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-тиолята калия (**29'**).

Из 0,253 г 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензальдегида (0,75 ммоль), 0,144 г 3-фенил-2-тиоксоимидазолидин-4-она (0,75 ммоль) в присутствии 0,05 г гидроксида калия (0,83 ммоль) было выделено 0,185 г (46%) (4Z)-1-фенил-5-оксо-4-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-4,5-дигидро-1H-имидазол-2-тиолята калия в виде красного порошка.

$T_{пл.} > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц, ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.65-8.85 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5'-тпуН и 3,3''-тпуН), 7.90-8.20 (м, 6H, 4,4''-тпуН, 2,6-ArH и 3,5-ArH), 7.30-7.60 (м, 7H, 5,5''-тпуН, 3N-Ph), 6.57 (с, 1H, =CH).

ИК (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1608 (C=O).

MALDI (m/z, I(%)): 510 (M-K) $^-$ , 80; 347, 100.

**Общая методика синтеза производных (5Z)-2-(метилтио)-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)]-3,5-4H-имидазол-4-она.**

1 Экв. (5Z)-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она растворяли в 20 мл этилового спирта в присутствии 1,5 экв. натрия в толстостенном

реакторе, затем в полученный раствор вносили 10 экв. иодистого метила. Реакцию проводили при интенсивном перемешивании при температуре 40°C в течение суток. После охлаждения реакционной смеси образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой, охлаждёнными этанолом и диэтиловым эфиром.

Синтез (5*Z*)-2-(метилтио)-3-метил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)]-3,5-4*H*-имидазол-4-она (**30**).

Из 0,20 г (5*Z*)-3-метил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она (0,41 ммоль), 0,29 мл иодистого метила (4,10 ммоль) в присутствии 0,010 г натрия (0,41 ммоль) было выделено 0,08 г светло-коричневого порошка (42%).

$T_{пл} = 257^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.81 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.75 (д, 2H,  $J = 6$  Гц, 6,6''-тпуН), 8.70 (д, 2H,  $J = 8$  Гц, 3,3''-тпуН), 8.32 (д,  $J = 8$  Гц, 2H, 2,6-АгН), 8.00 (д,  $J = 8$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 7.91 (тд,  $J_1 = 8$  Гц,  $J_2 = 1$  Гц, 2H, 4,4''-тпуН), 7.37 (тд,  $J_1 = 6$  Гц,  $J_2 = 1$  Гц, 2H, 5,5''-тпуН), 7.02 (с, 1H, =СН), 3.21 (с, 3H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.80 (с, 3H,  $\text{SCH}_3$ ).

ИК (ваз. масло,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1710 (C=O).

Синтез (5*Z*)-2-(метилтио)-3-фенил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)]-3,5-4*H*-имидазол-4-она (**31**).

Из 0,13 г (5*Z*)-3-фенил-5-[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)бензилиден]-2'-тиоксоимидазолидин-4-она (0,254 ммоль), 0,18 мл иодистого метила (2,54 ммоль) в присутствии 0,006 г натрия (0,254 ммоль) было выделено 0,09 г светло-коричневого порошка (67%).

$T_{пл} = 210^{\circ}\text{C}$ .

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  (400 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 8.86 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.72-8.78 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3,3''-тпуН), 8.38 (д,  $J = 8$  Гц, 2H, 2,6-АгН), 8.05 (д,  $J = 8$  Гц, 2H, 3,5-АгН), 7.94 (т,  $J = 8$  Гц, 2H, 4,4''-тпуН), 7.35-7.57 (м, 7H, 5,5''-тпуН, 3N-Ph), 7.12 (с, 1H, =СН), 2.77 (с, 3H,  $\text{SCH}_3$ ).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  (100 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 206.96, 169.02, 155.94, 155.86, 149.36, 148.98, 139.30, 138.59, 137.07, 135.25, 132.45, 129.52, 129.14, 127.51, 127.25, 123.93, 123.40, 121.42, 118.76, 30.92.

ИК (ваз. масло,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1725 (C=O).

Синтез (метилтио)-3-фенилимидазолидин-4-она (**32**).

0.192 г 3-фенил-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (**27**) (1 ммоль) в присутствии 0.138 г карбоната калия (1 ммоль) и 0.15 мл метилиодида перемешивали при нагревании до 60°C после растворитель удалили, добавили воду, экстрагировали метиленом, объединённые фракции сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; осушитель удалили, растворитель отогнали при пониженном давлении. Масса зеленого порошка составила 0.177 г. Выход 3-фенил-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она был равен 86%.

Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (400 МГц, CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 7.65-7.77 (м, 3H, ArH), 7.50 (д, J = 6.7 Гц, 2H, ArH), 4.31 (с, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (с, 3H, CH<sub>3</sub>).

### **4.3. Синтез комплексных соединений.**

#### **4.3.1. Синтез бис-терпиридиновых комплексных соединений рутения и родия.**

##### **Общая методика синтеза комплексов [Ru(Тру-Ph-R)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (**36(II)**, **43-47**)**

После 1 часа кипячения терпиридина и Ru(DMSO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> в метаноле раствор упаривали, растворяли остаток в ацетонитриле и высаживали целевой комплекс насыщенным раствором KPF<sub>6</sub>. Образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром.

##### **Общая методика синтеза комплексов [Rh(Тру-Ph-R)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. (**34**, **35**, **40**, **48**, **49**)**

Смесь RhCl<sub>3</sub>\*4H<sub>2</sub>O и терпиридина кипятили в смеси этанол - вода 2:1 в течение 40 часов, охлаждали и добавляли 3-5 кратный избыток насыщенного раствора гексафторфосфата калия. После непродолжительного перемешивания образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром.

##### **Общая методика синтеза комплексов типа [M(Тру-Ph-O-C(O)-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>S<sub>2</sub>)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub>. (**41**, **42**)**

Раствор 1 экв. [M(Тру-Ph-OH)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>n</sub> в ацетонитриле был смешан с равным объёмом раствора 3 экв. DCC, 3 экв. липоевой кислоты и каталитических количеств DMAP в пиридине. Смесь перемешивалась в атмосфере аргона в течение 5 суток, затем растворитель был удалён при пониженном давлении, остаток был суспензирован в воде, отфильтрован и промыт водой. Затем суспензирован в ацетонитриле, отфильтрован и промыт ацетонитрилом. Осадок из маточного раствора осаждался путём добавления воды. Полученный осадок был отфильтрован промыт водой, спиртом, большим количеством бензола, спиртом и эфиром.

Комплекс (**42**):

Спектр (400 МГц, DMSO, δ, м.д.): 9.63 (с, 2H), 9.21 (д, 2H), 8.50 (д, 2H), 8.40 (т, 2H), 7.95 (д, 2H), 7.50-7.65 (м, 4H), 3.65 (ушт, 1H), 3.10-3.25 (м, 2H), 2.45 (т, 2H), 1.5-2.0 (м, 8H).

**4.3.2. Синтез терпиридин-фенантролиновых комплексных соединений рутения и родия.**

**Общая методика синтеза комплексов типа  $[\text{Ru}(\text{phen})(\text{Tpy-Ph-R})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ . (65-68, 72-76).**

Смесь  $\text{Ru}(\text{phen})\text{Cl}_2 \cdot (\text{DMSO})_2$  и терпиридина кипятили в смеси этанол - вода 4:1 в течение 4 часов, затем охлаждали, упаривали до  $\frac{1}{2}$  исходного объёма и добавляли 3-5 кратный избыток насыщенного раствора гексафторфосфата калия. После непродолжительного перемешивания образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром.

**Общая методика синтеза комплексов типа  $[\text{Rh}(\text{phen})(\text{Tpy-Ph-R})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ . (61-64, 69, 77-81)**

Смесь  $\text{Rh}(\text{phen})\text{Cl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1.15 экв) и 1 экв. терпиридина кипятили в смеси этанол : вода 2:1 в течение 3 часов, охлаждали и добавляли 3-5 кратный избыток насыщенного раствора гексафторфосфата калия. После непродолжительного перемешивания образовавшийся осадок отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром.

## 5. Выводы

1. Разработаны методы получения новых бифункциональных органических лигандов - серосодержащих производных терпиридина, имеющих в составе тиольные, сульфидные, дисульфидные и тиоацетатные фрагменты.
2. Впервые синтезирован новый класс дитопных органических лигандов – терпиридилфенилметилден-замещенные 2-тиогидантоины.
3. Изучены реакции комплексообразования полученных серосодержащих терпиридинов с солями рутения и родия. Разработаны методы получения новых симметричных бис-терпиридиновых и несимметричных терпиридин-фенантролиновых комплексов Ru(II) и Rh(III).
4. Установлена возможность адсорбции полученных координационных соединений серосодержащих терпиридинов на поверхности золотых электродов и наночастиц золота, а также для получения агрегатов золотых наночастиц. Предложен простой и удобный метод получения композитного материала, представляющего собой микрокристаллы органического соединения с нанесенными на их поверхность золотыми наночастицами.
5. Показана цитотоксическая и антибактериальная активность ряда синтезированных координационных соединений.

## 6. Список литературы

1. E.C. Constable. The coordination chemistry of 2,2':6',2''-terpyridine and higher oligopyridines. // *Adv. Inorg. Chem.* - 1986. - V. 30. - P. 69-121.
2. J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage. Ruthenium and osmium complexes of 2,2':6',2''-terpyridine covalently linked to electron acceptor and electron donor groups. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1989. - P. 776-778.
3. M. Beley, S. Chodorowski, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, L. Flamigni, F. Barigelletti. Luminescent dinuclear complexes containing ruthenium(II)- and osmium(II)-terpyridine-type chromophores bridged by a rigid biscyclometalating ligand. // *Inorg. Chem.* - 1994. - V. 33. - P. 2543-2547.
4. J.-P. Collin, A. Deronzier, M. Essakallit. Photoelectrodes based on electropolymerized molecular ruthenium and osmium diads. // *J. Phys. Chem.* - 1991. - V. 95. - P. 5906-5909.
5. F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson. Rigid rod-like dinuclear Ru(II)/Os(II) terpyridine-type complexes. Electrochemical behavior, absorption spectra, luminescence properties, and electronic energy transfer through phenylene bridges. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116. - P. 7692-7699.
6. M. Beley, C.-A. Bignozzi, G. Kirsch, M. Alebbi, J.-C. Raboin. New ruthenium bisterpyridinyl complexes, as efficient sensitizers of nanocrystalline, TiO<sub>2</sub> films. // *Inorg. Chim. Acta* - 2000. - V. 318. - P. 197-200.
7. M.A.R. Meier, U.S. Schubert. Terpyridine-modified poly(vinyl chloride): possibilities for supramolecular grafting and crosslinking. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* - 2003. - V. 41. - P. 2964-2973.
8. M.W. Cooke, P. Tremblay, G.S. Hanan. Carboxy-derived (tpy)<sub>2</sub>Ru<sup>2+</sup> complexes as sub-units in supramolecular architectures: The solubilized ligand 4'-(4-carboxyphenyl)-4,4''-di-(tert-butyl)tpy and its homoleptic Ru(II) complex. // *Inorg. Chim. Acta* - 2008. - V. 361. - P. 2259-2269.
9. M. Cavazzini, S. Quici, C. Scalera, F. Puntoriero, G. La Ganga, S. Campagna. Synthesis, characterization, absorption spectra, and luminescence properties of multinuclear species made of Ru(II) and Ir(III) chromophores. // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. - P. 8578-8592.
10. J.-L. Wang, X. Li, C.D. Shreiner, X. Lu, C.N. Moorefield, S.R. Tummalapalli, D.A. Medvetz, M.J. Panzner, F.R. Fronczek, C. Wesdemiotis, G.R. Newkome. Shape-persistent, ruthenium(II)- and iron(II)-bisterpyridine metallodendrimers: synthesis, traveling-wave ion-mobility mass spectrometry, and photophysical properties. // *New J. Chem.* - 2012. - V. 36. - P. 484-491.
11. P. Korall, A. Börje, P.-O. Norrby, B. Åkermark. High yield preparation of 4'-(4-bromophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine by a condensation reaction. Determination of the stereochemistry of two

- complex by-products by a combination of molecular mechanics and NMR spectroscopy. // *Acta Chem. Scand.* - 1997. - V. 51. - P. 760-766.
12. R. Lalrempuia, M.R. Kollipara. Reactivity studies of  $\eta^6$ -arene ruthenium (II) dimers with polypyridyl ligands: isolation of mono, binuclear *p*-cymene ruthenium (II) complexes and bisterpyridine ruthenium (II) complexes. // *Polyhedron* – 2003. - V. 22. - P. 3155–3160.
  13. H. Hofmeier, U.S. Schubert. Recent developments in the supramolecular chemistry of terpyridine–metal complexes. // *Chem. Soc. Rev.* - 2004. - V. 33. - P. 373–399.
  14. U.S. Schubert, H. Hofmeier, G.R. Newkome. *Modern terpyridine chemistry.* // WILEY-VCH Verlag GmbH and Co, 2006.
  15. J.-P. Collin, R. Kayhanian, J.-P. Sauvage, G. Calogero, F. Barigelletti, A. De Cian, J. Fischer. A cyclometallated ruthenium(II) complex with a sterically hindered ligand displaying a long-lived MLCT excited state. // *Chem. Commun.* - 1997. - P. 775-776.
  16. F. Barigelletti, L. Flamigni, G. Calogero, L. Hammarström, J.-P. Sauvage J.-P. Collin. A functionalized ruthenium(II)-bis-terpyridine complex as a rod-like luminescent sensor of zinc(II). // *Chem. Commun.* - 1998. - P. 2333–2334.
  17. C. Bhaumik, S. Das, D. Saha, S. Dutta, S. Baitalik. Synthesis, characterization, photophysical, and anion-binding studies of luminescent heteroleptic bis-tridentate ruthenium(II) complexes based on 2,6-bis(benzimidazole-2-yl)pyridine and 4'-substituted 2,2':6',2''-terpyridine derivatives. // *Inorg. Chem.* - 2010. - V. 49. - P. 5049–5062.
  18. M. Beley, J.-P. Collin Electrochemical regeneration of nicotinamide cofactor using a polypyrrole rhodium bis-terpyridine modified electrode. // *J. Mol. Catal.* - 1993. - V. 79. - P. 133-140.
  19. B.C. De Pater, E.J. Zijp, H.-W. Frühauf, J.M. Ernsting, C.J. Elsevier, K. Vrieze. Oxidative addition reactions of  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Br})(\text{Tpy}^*)]$  ( $\text{Tpy}^*$ ) = 4'-(4-*tert*-Butylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine with alkyl bromides. // *Organometallics* – 2004. - V. 23 – P. 269-279.
  20. E.M. Sussuchi, A.A. De Lima, W.F. De Giovani. Synthesis and electrochemical, spectral and catalytic properties of diphosphine–polypyridyl ruthenium complexes. // *Polyhedron* – 2006. - V. 25. - P. 1457–1463.
  21. J. Mola, E. Mas-Marza, X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, C. Viñas, T. Parella, A. Llobet. Ru-Hbpp-based water-oxidation catalysts anchored on conducting solid supports. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2008. - V. 47. - P. 5830 –5832.
  22. K. Umeda, A. Nakamura, F. Toda. Photochemical reduction of  $\text{NAD}^+$  to 1,4-NADH without an enzyme. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* - 1990. – P. 885-886.

23. D.L. Ashford, D.J. Stewart, C.R. Glasson, R.A. Binstead, D.P. Harrison, M.R. Norris, J.J. Concepcion, Z. Fang, J.L. Templeton, T.J. Meyer. An Amide-linked chromophore–catalyst assembly for water oxidation. // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 6428-6430.
24. S. Wanniarachchi, B.J. Liddle, B. Kizer, J.S. Hewage, S.V. Lindeman, J.R. Gardinier. Syntheses and electronic properties of rhodium(III) complexes bearing a redox-active ligand. // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51. - P. 10572-10580.
25. D.L. Ashford, W. Song, J.J. Concepcion, C.R.K. Glasson, M.K. Brennaman, M.R. Norris, Z. Fang, J.L. Templeton, T.J. Meyer. Photoinduced electron transfer in a chromophore–catalyst assembly anchored to TiO<sub>2</sub>. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - P. 19189–19198.
26. P. Sinha, D. Singh Raghuvanshi, K. Nand Singh, L. Mishra. Synthesis, characterization and catalytic property of ruthenium–terpyridyl complexes. // *Polyhedron* - 2012. - V. 31. - P. 227-234.
27. J.-P. Collin, S. Guillerez, J.-P. Sauvage, F. Barigelletti, L. De Cola, L. Flamigni, V. Balzani. Photoinduced processes in dyads and triads containing a ruthenium(II)-bis(terpyridine) photosensitizer covalently linked to electron donor and acceptor groups. // *Inorg. Chem.* - 1991. - V. 30. - P. 4230-4238.
28. C.A. Howard, M.D. Ward. Stepwise synthesis of binuclear photoactive complexes with a bridging 3,4-dihydroxyphenylterpyridine ligand. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1992. - V. 31. - P. 1028-1030.
29. B. Whittle, N.S. Everest, C. Howard, M.D. Ward. Synthesis and electrochemical and spectroscopic properties of a series of binuclear and trinuclear ruthenium and palladium complexes based on a new bridging ligand containing terpyridyl and catechol binding sites. // *Inorg. Chem.* - 1995. - V. 34. - P. 2025-2032.
30. M.T. Indelli, C.A. Bignozzi, F. Scandola, J.-P. Collin. Design of long-lived Ru(II) terpyridine MLCT states. Tricyano terpyridine complexes. // *Inorg. Chem.* - 1998. - V. 37. - P. 6084-6089.
31. C.R. Rice, M.D. Ward, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel. Catechol as an efficient anchoring group for attachment of ruthenium. Polypyridine photosensitisers to solar cells based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films. // *New J. Chem.* - 2000. - V. 24. - P. 651-652.
32. J.M. Haider, M. Chavarot, S. Weidner, I. Sadler, R.M. Williams, L. De Cola, Z. Pikramenou. Metallocyclodextrins as building blocks in noncovalent assemblies of photoactive units for the study of photoinduced intercomponent processes. // *Inorg. Chem.* - 2001. - V. 40. - P. 3912-3921.
33. C. Mikel, P.G. Potvin. Synthesis and enhanced photosensitization ability of a 4-carboxy-2,2':6',2"-terpyridine complex of ruthenium(II) // *Polyhedron* – 2002. - V. 21. - P. 49–54.
34. P. Lainé, F. Bedioui, P. Ochsenbein, V. Marvaud, M. Bonin, E. Amouyal. A new class of functionalized terpyridyl ligands as building blocks for photosensitized supramolecular

- architectures. Synthesis, structural, and electronic characterizations. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2002. - V. 124. - P. 1364-1377.
35. S. Vaduvescu, P.G. Potvin. Linear multinuclear Ru<sup>II</sup> photosensitizers. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2004. - P. 1763-1769.
36. S.H. Wadman, Y.M. van Leeuwen, Remco W.A. Havenith, G.P.M. van Klink, G. van Koten. A redox asymmetric, cyclometalated ruthenium dimer: toward up conversion dyes in dye-sensitized TiO<sub>2</sub> solar cells. // *Organometallics* – 2010. - V. 29. - P. 5635–5645.
37. E.C. Constable, R.-A. Fallahpour. Hydrogen-bond recognition of nucleosides by oligopyridine ligands and their ruthenium complexes. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1996. - P. 2389-2390.
38. M. Vrábel, M. Hocek, L. Havran, M. Fojta, I. Votruba, B. Klepetářová, R. Pohl, L. Rulíšek, L. Zendlová, P. Hobza, I. Shih, E. Mabery, R. Mackman. Purines bearing phenanthroline or bipyridine ligands and their Ru<sup>II</sup> complexes in position 8 as model compounds for electrochemical DNA labeling – synthesis, crystal structure, electrochemistry, quantum chemical calculations, cytostatic and antiviral activity. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2007. - P. 1752–1769.
39. M. Vrábel, R. Pohl, I. Votruba, M. Sajadi, S.A. Kovalenko, N.P. Ernsting, M. Hocek. Synthesis and photophysical properties of 7-deaza-2-deoxyadenosines bearing bipyridine ligands and their Ru(II)-complexes in position 7. // *Org. Biomol. Chem.* - 2008. - V. 6. - P. 2852–2860.
40. A. Anthonysamy, S. Balasubramanian, V. Shanmugaiah, N. Mathivanan. Synthesis, characterization and electrochemistry of 4'-functionalized 2,2':6',2''-terpyridine ruthenium(II) complexes and their biological activity. // *Dalton Trans.* - 2008. - P. 2136-2143.
41. A. Jain, J. Wang, E.R. Mashack, B.S.J. Winkel, K.J. Brewer. Multifunctional DNA interactions of Ru-Pt mixed metal supramolecular complexes with substituted terpyridine ligands. // *Inorg. Chem.* - 2009. - V. 48. - P. 9077–9084.
42. M.N. Patel, P.A. Parmar, D.S. Gandhi, V.R. Thakkar. Antimicrobial and nuclease activity of mixed polypyridyl ruthenium(II) complexes. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2010. - V. 13. - P. 1480–1484.
43. M.N. Patel, D.S. Gandhi, P.A. Parmar. Effect of substituent of terpyridines on the DNA-interaction of polypyridyl ruthenium(II) complexes. // *Spectrochim. Acta, Part A* – 2011.- V. 84. - P. 243– 248.
44. G. Schmid, M. Baumle, M. Greekens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski. Current and future application of nanoclusters. // *Chem. Soc. Rev.* – 1999. – V. 28. – P. 179-185.
45. A.C. Templeton, W.P. Wuelfing, R.W. Murray. Monolayer-protected cluster molecules. // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – V. 33. – P. 27-36.
46. M.-C. Daniel, D. Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. // *Chem. Rev.* – 2004. – V. 104. – P. 293-346.

47. P.V. Kamat. Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. // *J. Phys. Chem. B.* – 2002. – V. 106 – P. 7729-7744.
48. M. Montali, L. Prodi, N. Zaccaroni, M. Beltrane, T. Morroiti, S. Quici. Stabilization of terpyridine covered gold nanoparticles by metal ions complexation. // *New J. Chem.* – 2007. – V. 31. – P. 102-108.
49. K. Torigoe, K. Esumi. Preparation and catalytic effect of gold nanoparticles in water dissolving carbon disulfide. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 2862-2866.
50. R. Resch, C. Baur, A. Bugacov, B.E. Koel, P.M. Echternach, A. Madhukar, N. Montoya, A.A.G. Requicha, P. Will. Linking and manipulation of gold multinanoparticle structures using dithiols and scanning force microscopy. // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. – P. 3647-3650.
51. O. Tzhayik, P. Sawant, S. Efrima, E. Kovalev, J.T. Klug. Xanthate capping of silver, copper, and gold colloids. // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 3364-3369.
52. Y. Tan, Y. Li, D. Zhu. Fabrication of gold nanoparticles using a trithiol (thiocyanuric acid) as the capping agent. // *Langmuir.* – 2002. – V. 18. – P. 3392-3395.
53. Y.-T. Chan, S. Li, C.N. Moorefield, P. Wang, C.D. Shreiner, G.R. Newkome. Self-assembly, disassembly, and reassembly of gold nanorods mediated by bis(terpyridine)–metal connectivity. // *Chem. Eur. J.* - 2010. - V. 16. - P. 4164 – 4168.
54. J. Kumar, K.G. Thomas. Surface-enhanced Raman spectroscopy: investigations at the nanorod edges and dimer junctions. // *J. Phys. Chem. Lett.* - 2011. - V. 2 - P. 610–615.
55. F. Kröhnke. The specific synthesis of pyridines and oligopyridines. // *Synthesis* - 1976. - P. 1-24.
56. W. Spahni, G. Calzaferri. Synthese von *para*-substituierten Phenyl-Terpyridin Liganden. // *Helv. Chim. Acta* – 1984. - V. 67. - P. 450-454.
57. G.D. Storrier, S.B. Colbran. Transition-metal complexes of 4'-(4-anilino)-2,2':6',2"-terpyridine (and derivatives): versatile building blocks for construction of metallooligomers and macromolecules. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1996. - P. 2185-2186.
58. G.D. Storrier, S.B. Colbran, D.C. Craig. Bis[4'-(4-anilino)-2,2':6',2"-terpyridine]transition-metal complexes: electrochemically active monomers with a range of magnetic and optical properties for assembly of metallo oligomers and macromolecules. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1997. - P. 3011–3028.
59. C. Patoux, J.-P. Launay, M. Beley, S. Chodorowski-Kimmes, J.-P. Collin, S. James, J.-P. Sauvage. Long-range electronic coupling in bis(cyclometalated) ruthenium complexes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1998. - V. 120. - P. 3717-3725.
60. G.D. Storrier, S.B. Colbran. A simple route to bis(terpyridyl)transition metal oligomers. // *Inorg. Chim. Acta* – 1999. - V. 284 – P. 76-84.

61. E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson. Multinucleating 2,2':6',2"-terpyridine ligands as building blocks for the assembly of co-ordination polymers and oligomers. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1992. - P. 3467-3475.
62. E.C. Constable, M. Neuburger, D.R. Smith, M. Zehnder. 4'-(4-Fluorophenyl)-2,2':6',2"-terpyridine - an aryl-2,2':6',2"-terpyridine with an electron-releasing aryl substituent. // *Inorg. Chim. Acta* – 1998. - V. 275-276. - P. 359-365.
63. D.P. Harrison, A.M. Lapidés, R.A. Binstead, J.J. Concepcion, M.A. Méndez, D.A. Torelli, J.L. Templeton, T.J. Meyer. Coordination chemistry of single-site catalyst precursors in reductively electropolymerized vinylbipyridine films. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 4747–4749.
64. I. Eryazici, G.R. Newkome. Construction of hexanuclear macrocycles by a coupling strategy from polyfunctionalized bis(terpyridines). // *New J. Chem.* - 2009. - V. 33. - P. 345–357.
65. E.A. Alemán, C.D. Shreiner, C.S. Rajesh, T. Smith, S.A. Garrison, D.A. Modarelli. Photoinduced electron-transfer within osmium(II) and ruthenium(II) *bis*-terpyridine donor acceptor dyads. // *Dalton Trans.* - 2009. - P. 6562–6577.
66. C.B. Smith, C.L. Raston, A.N. Sobolev. Poly(ethyleneglycol) (PEG): a versatile reaction medium in gaining access to 4'-(pyridyl)-terpyridines. // *Green Chem.* - 2005. - V. 7. - P. 650–654.
67. A. Winter, D.A.M. Egbe, U.S. Schubert. Rigid  $\pi$ -conjugated mono-, bis-, and tris(2,2':6',2"-terpyridines). // *Org. Lett.* - 2007. - V. 9. - P. 2345-2348.
68. X. Zhang, D. Li, X.-P. Zhou. From large 3D assembly to highly dispersed spherical assembly: weak and strong coordination mediated self-aggregation of Au colloids. // *New J. Chem.* - 2006. - V. 30. - P. 706–711.
69. E.C. Constable, E.L. Dunphy, C.E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, F. Schapera, S.R. Batten. Expanded ligands: bis(2,2':6',2"-terpyridine carboxylic acid)ruthenium(II) complexes as metallosupramolecular analogues of dicarboxylic acids. // *Dalton Trans.* - 2007. - P. 4323–4332.
70. F. Tessore, D. Roberto, R. Ugo, M. Pizzotti, S. Quici, M. Cavazzini, S. Bruni, F. De Angelis. Terpyridine Zn(II), Ru(III), and Ir(III) complexes: the relevant role of the nature of the metal ion and of the ancillary ligands on the second-order nonlinear response of terpyridines carrying electron donor or electron acceptor groups. // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44. - P. 8967-8978.
71. E.C. Constable, M.D. Ward. Synthesis and co-ordination behaviour of 6',6"-bis(2-pyridyl)-2,2':4,4":2",2"-quaterpyridine; 'back-to-back' 2,2':6',2"-terpyridine. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1990. - P. 1405–1409.
72. G.R. Newkome, E. He. Nanometric dendritic macromolecules: stepwise assembly by double (2,2':6',2"-terpyridine)ruthenium(I) connectivity. // *J. Mater. Chem.* - 1997. - V. 7. - P. 1237–1244.

73. D. Armspach, E.C. Constable, C.E. Housecroft, M. Neuburger, M. Zehnder. Carbaborane-functionalised 2,2':6',2''-terpyridine ligands for metallocsupramolecular chemistry: Syntheses, complex formation, and the crystal and molecular structures of 4'-*ortho*-carboranyl/-2,2':6',2''-terpyridine and 4'-*ortho*-carboranylpropoxy/-2,2':6',2''-terpyridine. // *J. Organomet. Chem.* - 1997. - V. 550. - P. 193–206.
74. X. Liu, E.J.L. McInnes, C.A. Kilner, M. Thornton-Pett, M.A. Halcrow. Metal complexes of 4'-(3-phenylpropoxy)-2,2':6',2''-terpyridine and 4'-(3-propoxy)-2,2':6',2''-terpyridine. // *Polyhedron.* - 2001. - V. 20. - P. 2889–2900.
75. U.S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P.R. Andres. 4' -Functionalized 2,2':6',2'' -terpyridines as building blocks for supramolecular chemistry and nanoscience. // *Tetrahedron Lett.* - 2001. - V. 42. - P. 4705–4707.
76. Y.-W.u Zhong, C.-J. Yao, H.-J. Nie. Electropolymerized films of vinyl-substituted polypyridine complexes: Synthesis, characterization, and applications. // *Coord. Chem. Rev.* - 2013. - V. 257. - P. 1357–1372.
77. U. Mansfeld, A. Winter, M.D. Hager, W. Günther, E. Altuntaş, U.S. Schubert. A homotelechelic bis-terpyridine macroligand: One-step synthesis and its metallo-supramolecular self-assembly. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* - 2013. - V. 51. - P. 2006–2015.
78. N.W. Alcock, P.R. Barker, J.M. Haider, M.J. Hannon, C.L. Painting, Z. Pikramenou, E.A. Plummer, K. Rissanen, P. Saarenketo. Red and blue luminescent metallo-supramolecular coordination polymers assembled through  $\pi - \pi$  interactions. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 2000. - P. 1447–1461.
79. O. Schmeiz, M. Rehahn. Synthesis of rodlike ruthenium(II) coordination polymers having metal-nitrogen and metal-carbon bonds in their main chains. // *e-Polym.* -2002. - N. 047. - P. 1-27.
80. D. Joester, V. Gramlich, F. Diederich. Amphiphilic dendrimers with heteroleptic bis([2,2':6',2'']terpyridine)-ruthenium(II) cores // *Helv. Chim. Acta*–2004. - V. 87. - P. 2896-2918.
81. M. Borgström, S. Ott, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Hammarström, O. Johansson. Photoinduced energy transfer coupled to charge separation in a Ru(II)-Ru(II)-acceptor triad. // *Inorg. Chem.* - 2006. - V. 45. - P. 4820-4829.
82. H. Wolpher, S. Sinha, J. Pan, A. Johansson, M.J. Lundqvist, P. Persson, R. Lomoth, J. Bergquist, L. Sun, V. Sundström, B. Åkermark, T. Polívka. Synthesis and electron transfer studies of ruthenium-terpyridine-based dyads attached to nanostructured TiO<sub>2</sub>. // *Inorg. Chem.* - 2007. - V. 46. - P. 638-651.
83. E. Figgemeier, V. Aranyos, E.C. Constable, R.W. Handel, C.E. Housecroft, C. Risinger, A. Hagfeldt, E. Mukhtar. Modification of electron transfer properties in photoelectrochemical

- solar cells by substituting  $\{\text{Ru}(\text{terpy})_2\}^{2+}$  dyes with thiophene. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2004. - V. 7. - P. 117–121.
84. M. Kimura, J. Masuo, Y. Tohata, K. Obuchi, N. Masaki, T.N. Murakami, N. Koumura, K. Hara, A. Fukui, R. Yamanaka, S. Mori. Improvement of  $\text{TiO}_2$ /dye/electrolyte interface conditions by positional change of alkyl chains in modified panchromatic Ru complex dyes. // *Chem. Eur. J.* - 2013. - V. 19. - P. 1028 – 1034.
85. C. Mikel, P.G. Potvin. Ru(II) complexes of polyarylated terpyridines: unexpected side-chain C-metallation and photosensitization of electron transfer. // *Inorg. Chim. Acta.* – 2001. - V. 325. - P. 1–8.
86. E.C. Constable, C.E. Housecroft, E. Medlycott, M. Neuburger, F. Reinders, S. Reymann, S. Schaffner. The first complex of 4'-(4-methylthiophenyl)-2,2':6',2''-terpyridine – A model for terpylated self-assembled monolayers. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2008. - V. 11. - P. 518–520.
87. A. Stublla, P.G. Potvin. Ruthenium(II) complexes of carboxylated terpyridines and dipyrzinyropyridines. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2010. - P. 3040–3050.
88. X.-C. Zhang, Z.-M. Huo, T.-T. Wang, H.-P. Zeng. Facile synthesis and photochromic properties of diarylethene-containing terpyridine and its transition metal ( $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}/\text{Ru}^{2+}$ ) complexes. // *J. Phys. Org. Chem.* - 2012. - V. 25. - P. 754–759.
89. S. Liatard, J. Chauvin, F. Balestro, D. Jouvenot, F. Loiseau, A. Deronzier. An original electrochemical method for assembling multilayers of terpyridine-based metallic complexes on a gold surface. // *Langmuir* – 2012. - V. 28 – P. 10916–10924.
90. Y.-M. Zhang, S.-H. Wu, C.-J. Yao, H.-J. Nie, Y.-W. Zhong. A bis(terpyridine)ruthenium complex with three redox-active amine sites: electrochemical, optical, and computational studies. // *Inorg. Chem.* - 2012. - V. 51 – P. 11387–11395.
91. Р.Б. Ромашкина, А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, Д.А. Пичугина, М.С. Аскерка, А.А. Моисеева, Р.Д. Рахимов, Н.В. Зык. Серосодержащие производные терпиридина: синтез, координационные свойства, адсорбция на поверхности золота. // *Изв. АН, Сер. Хим.* - 2012. - Т. 61. - С. 2244 – 2260.
92. L. Fillaud, G. Trippé-Allard, J.C. Lacroix. Synthesis of  $\pi$ -conjugated 2,2':6',2''-terpyridine-substituted oligomers based on 3,4-ethylenedioxythiophene. // *Org. Lett.* - 2013. - V. 15. - P. 1028–1031.
93. S. Wang, W. Chu, Y. Wang, S. Liu, J. Zhang, S. Li, H. Wei, G. Zhou, X. Qin. Synthesis, characterization and cytotoxicity of Pt(II), Pd(II), Cu(II) and Zn(II) complexes with 4'-substituted terpyridine. // *Appl. Organometal. Chem.* - 2013. - V. 27. - P. 373–379.

94. D.-Q. Feng, G. Liu, W. Zheng, T. Chen, D. Li. A new light-scattering sensor for screening G-quadruplex stabilizers based on DNA-folding-mediated assembly of gold nanoparticles. // *J. Mater. Chem. B* – 2013. - V. 1. - P. 3057–3063.
95. P.-C. Yang, H. Wu, H.-W. Wen, W.-N. Hung. Synthesis, characterization, and ion responsive properties of hyperbranched oligofluorene using carbazole as a branching core. // *Eur. Polym. J.* - 2013. - V. 49 P. 2303–2315.
96. H. Lin, Y.-C. Dai, X. Chen, Q.-Y. Huang, K.-Z. Wang. Preparation and electrochemical and photoelectrochemical properties of a covalently self-assembled monolayer film based on a bis-terpyridyl ruthenium(II) complex. // *Thin Solid Films* – 2013. - V. 542. - P. 251–256.
97. K.T. Potts.  $\alpha, \alpha'$ -Oligopyridines: A source of new materials. // *Bull. Soc. Chim. Belg.* - 1990. - V. 99 – P. 741-768.
98. J.-P. Sauvage, M. Ward. A bis(terpyridine)ruthenium(II) catenate. // *Inorg. Chem.* - 1991. - V. 30. - P 3869-3874.
99. U.S. Schubert, C. Eschbaumer. New synthetic strategy toward pyridine-based ligands for supramolecular chemistry utilizing 2,6-bis(trimethyltin)pyridine as the central building block. // *Org. Lett.* - 1999. - V. 1. - P. 1027-1029.
100. H.-J. Park, Y. K. Chung. Ru(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene ligands or terpyridine analogues: synthesis, characterization, and electrochemical and proton-dependent spectrometric properties. // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 5678-5686.
101. A.R. Stefankiewicz, M. Wałęsa-Chorab, J. Harrowfield, M. Kubicki, Z. Hnatejko, M. Korabik, V. Patroniak. Self-assembly of transition metal ion complexes of a hybrid pyrazine–terpyridine ligand. // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42. - P. 1743–1751.
102. G. Newkome, D.L. Fishel. Pyrolysis of ketone *N,N,N*-trimethylhydrazonium fluoborates. Evidence for the genesis of pyridines. // *J. Org. Chem.* - 1972. - V. 37. - P. 1329-1336.
103. Y. Tohda., M. Eiraku, T. Nakagawa, Y. Usani, M. Aiga, T. Kawashima, K. Tani, H. Watanabe, Y. Mori. Nucleophilic reaction upon electron – deficient pyridone derivatives. One – pot synthesis of 3-nitropyridines by ring transformation of 1-methyl-3,5-dinitro-2-pyridone with ketones or aldehydes in the presence of ammonia. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1990. - V. 63. - P. 2820-2827.
104. D.L. Jameson, L.E. Guise. An improved, two-step synthesis of 2,2':6',2''-terpyridine. // *Tetrahedron Lett.* - 1991. - V. 32. - P. 1999-2002.
105. J.C. Adrian, Jr., L. Hassib, N. De Kimpe, M. Keppens. A new approach to symmetric 2,2':6',2''-terpyridines. // *Tetrahedron* – 1998. - V. 54 – P. 2365-2370.
106. A. Harriman, F. Odobel, J.-P. Sauvage. Multistep electron transfer between porphyrin modules assembled around a ruthenium center. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117. - P. 9461-9472.

- 107.M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. Von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G.G.A. Balavoine. Complexes of new chiral terpyridyl ligands. Synthesis and characterization of their ruthenium(II) and rhodium(III) complexes. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* - 1999. - P. 667–675.
- 108.T. Akasaka, T. Mutai, J. Otsuki, K. Araki. Photo-induced energy transfer and its switching in dyad and triad chromophore systems composed of coumarin, Ru(II) and Os(II) terpyridine-type complexes. // *Dalton Trans.* - 2003. - P. 1537–1544.
- 109.R. Zibaseresht, R.M. Hartshorn. Coordination chemistry of a terpyridine-tris(pyrazolyl) ditopic ligand. // *Dalton Trans.* - 2005. - P. 3898–3908.
- 110.M. Gagliardo, G. Rodríguez, H.H. Dam, M. Lutz, A.L. Spek, R.W.A. Havenith, P. Coppo, L. De Cola, F. Hartl, G.P.M. van Klink, G. van Koten. A novel heteroditopic terpyridine-pincer ligand as building block for mono- and heterometallic Pd(II) and Ru(II) complexes. // *Inorg. Chem.* - 2006. - V. 45. - P. 2143-2155.
- 111.B. Wen, J.L. Petersen, K.K. Wang. Synthesis of 4,5-diheteroarylphenanthrenes and their dinuclear ruthenium(II) bis(2,2':6',2''-terpyridine) complexes possessing severe helical twists. // *Chem. Commun.* - 2010. - V. 46. - P. 1938–1940.
- 112.L. Xiao, Y. Xu, M. Yan, D. Galipeau, X. Peng, X. Yan. Excitation-dependent fluorescence of triphenylamine-substituted tridentate pyridyl ruthenium complexes. // *J. Phys. Chem. A* – 2010. - V. 114. - P. 9090–9097.
- 113.L. S. Natrajan, A. Toulmin, A. Chew, S.W. Magennis. Two-photon luminescence from polar bis-terpyridyl-stilbene derivatives of Ir(III) and Ru(II). // *Dalton Trans.* - 2010. - V. 39. - P. 10837–10846.
- 114.M-P. Santoni, A.K. Pal, G.S. Hanan, A. Proust, B. Hasenknopf. Paramagnetic Ru(III) complexes of tridentate ligands: Characterization of useful intermediates for heteroleptic Ru(II) complexes. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2011. - V. 14. - P. 399–402.
- 115.A. Colombo, D. Locatelli, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, M. Cavazzini, S. Quici, F. De Angelis, S. Fantacci, I. Ledoux-Rak, N. Tancrez, J. Zyss. New [(D-terpyridine)-Ru-(D or A-terpyridine)][4-EtPhCO<sub>2</sub>]<sub>2</sub> complexes (D = electron donor group; A = electron acceptor group) as active second-order non linear optical chromophores. // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 6707–6714.
- 116.Y. Numata, S. Prakash Singh, A. Islam, M. Iwamura, A. Imai, K. Nozaki, L. Han. Enhanced light-harvesting capability of a panchromatic Ru(II) sensitizer based on  $\pi$ -extended terpyridine with a 4-methylstyryl group for dye-sensitized solar cells. // *Adv. Funct. Mater.* - 2013. - V. 23. - P. 1817–1823.

- 117.H. El-Batal, K. Guo, X. Li, C. Wesdemiotis, C. N. Moorefield, G. R. Newkome. Perylene-based bis-, tetrakis-, and hexakis(terpyridine) ligands and their ruthenium(II)-bis(terpyridine) complexes: synthesis and photophysical properties. // *Eur. J. Org. Chem.* - 2013. - P. 3640–3644.
- 118.K. Zhang, Y. Zha, B. Peng, Y. Chen, G. N. Tew. Metallo-supramolecular cyclic polymers. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - V. 135. - P. 15994–15997.
- 119.B.-B. Cui, H.-J. Nie, C.-J. Yao, J.-Y. Shao, S.-H. Wua, Y.-W. Zhong. Reductive electropolymerization of bis-tridentate ruthenium complexes with 5,5''-divinyl-4'-tolyl-2,2':6',2''-terpyridine. // *Dalton Trans.* - 2013. - V.42. - P. 14125-14133.
- 120.C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, J. Yao. Five-stage near-infrared electrochromism in electropolymerized films composed of alternating cyclometalated bisruthenium and bis-triarylamine segments. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 10000–10008.
- 121.K.A. Maghacut, A.B. Wood, W.J. Boyko, T.J. Dudley, J.J. Paul. Structural, electronic and acid/base properties of  $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{tpyOH})]^{2+}$  and  $[\text{Ru}(\text{tpyOH})_2]^{2+}$  (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine, tpyOH = 4'-hydroxy-2,2':6',2''-terpyridine). // *Polyhedron* – 2014. - V. 67. - P. 329–337.
- 122.J.-P. Collin, A. Harriman, V. Heitz, F. Odobel, J.-P. Sauvage. Photoinduced electron- and energy-transfer processes occurring within porphyrin-metal-bisterpyridyl conjugates. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1994. - V. 116. - P. 5679-5690.
- 123.F.P. Pruchnik, P. Jakimowicz, Z. Ciunik, J. Zakrzewska-Czerwińska, A. Opolski, J. Wietrzyk, E. Wojdat. Rhodium(III) complexes with polypyridyls and pyrazole and their antitumor activity. // *Inorg. Chim. Acta* -2002. - V. 334. - P. 59-66.
- 124.T. Norrby, A Börje, B. Åkermark, L. Hammarström, J. Alsins, K. Lashgari, R. Norrestam, J. Mårtensson, G. Stenhagen. Synthesis, structure, and photophysical properties of novel ruthenium(II) carboxypyridine type complexes. // *Inorg. Chem.* - 1997. - V. 36. - P. 5850-5858.
- 125.U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, P. Zanello, F. F. de Biani. Terpyridines functionalised with ferrocenyl groups of different redox potential. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 1999. - P. 1-5.
- 126.V.L. Robinson, C.A. Hunter, M.D. Ward. An improved synthesis, crystal structures, and metallochromism of salts of  $[\text{Ru}(\text{tolyl-terpy})(\text{CN})_3]^-$ . // *Inorg. Chim. Acta* - 2010. - V. 363. - P. 2938–2944.
- 127.C. Bischof, T. Joshi, A. Dimri, L. Spiccia, U. Schatzschneider. Synthesis, spectroscopic properties, and photoinduced CO-release studies of functionalized ruthenium(II) polypyridyl complexes: Versatile building blocks for development of CORM–peptide nucleic acid bioconjugates. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 9297–9308.

- 128.L. Cristian, S. Nica, O.D. Pavel, C. Mihailciuc, V. Almasan, S.M. Coman, C. Hardacre, V.I. Parvulescu. Novel ruthenium–terpyridyl complex for direct oxidation of amines to nitriles. // *Catal. Sci. Technol.* - 2013. - V. 3. - P. 2646-2653.
- 129.D. Inoki, T. Matsumoto, H. Hayashi, K. Takashita, H. Nakaia, S. Ogo. Establishing the mechanism of Rh-catalysed activation of O<sub>2</sub> by H<sub>2</sub>. // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 4328–4334.
- 130.M.A. Sgambellone, A. David, R.N. Garner, K.R. Dunbar, C. Turro. Cellular toxicity induced by the photorelease of a caged bioactive molecule: Design of a potential dual-action Ru(II) complex. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - V. 135. - P. 11274–11282.
- 131.W. Y. Ng, X. Gong, W. K. Chan. Electronic and light-emitting properties of some polyimides based on bis(2',2':6',2"-terpyridine) ruthenium(II) complex. // *Chem. Mater.* - 1999. - V. 11. - P. 1165-1170.
- 132.C. Bhaumik, D. Saha, S. Das, S. Baitalik. Synthesis, structural characterization, photophysical, electrochemical, and anion-sensing studies of luminescent homo- and heteroleptic ruthenium(II) and osmium(II) complexes based on terpyridyl-imidazole ligand. // *Inorg. Chem.* - 2011. - V. 50. - P. 12586–12600.
- 133.C. Bhaumik, S. Das, D. Maity, S. Baitalik. Luminescent bis-tridentate ruthenium(II) and osmium(II) complexes based on terpyridyl-imidazole ligand: synthesis, structural characterization, photophysical, electrochemical, and solvent dependence studies. // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 2427-2438.
- 134.S. Seo, M. Min, J. Lee, T. Lee, S.-Y. Choi, H. Lee. Solution-processed reduced graphene oxide films as electronic contacts for molecular monolayer junctions. // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2012. - V. 51. - P. 108–112.
- 135.D. Hvasanov, A.F. Mason, D.C. Goldstein, M. Bhadbhade, P. Thordarson. Optimising the synthesis, polymer membrane encapsulation and photoreduction performance of Ru(II)- and Ir(III)-bis(terpyridine) cytochrome *c* bioconjugates. // *Org. Biomol. Chem.* - 2013. - V. 11. - P. 4602–4612.
- 136.P.J. Vallett, N.H. Damrauer. Experimental and computational exploration of ground and excited state properties of highly strained ruthenium terpyridine complexes. // *J. Phys. Chem. A* – 2013. - V. 117. - P. 6489–6507.
- 137.J. Paul, S. Spey, H. Adams, J.A. Thomas. Synthesis and structure of rhodium complexes containing extended terpyridyl ligands. // *Inorg. Chim. Acta* - 2004. - V. 357. - P. 2827–2832.
- 138.J.E. Beves, P. Chwalisz, E.C. Constable, C.E. Housecroft, M. Neuburger, S. Schaffner, J.A. Zampese. A new polymorph of 4'-tolyl-2,2':6',2"-terpyridine (tpty) and the single crystal structures of [Fe(tpty)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> and [Ru(tpty)<sub>2</sub>][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub>. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2008. - V. 11. - P. 1009–1011.

- 139.E.C. Constable, C.E. Housecroft, L.A. Johnston, D. Armspach, M. Neuburger, M. Zehnder. Dicobalt cluster functionalized 2,2':6',2''-terpyridine ligands and their ruthenium(II) complexes. // *Polyhedron* – 2001. - V. 20.- P. 483–492.
- 140.D. Qiu, Q. Zhao, X. Bao, K. Liu, H. Wang, Y. Guo, L. Zhang, J. Zeng, H. Wang. Electropolymerization and characterization of an alternatively conjugated donor–acceptor metallopolymer: Poly-[Ru(4'-(4-(diphenylamino) phenyl)-2,2':6',2''-terpyridine)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2011. - V. 14. - P. 296–299.
- 141.M.W. Cooke, P.M. Tremblay, G.S. Hanan. Polymeric structures of a pair of linear, dicarboxylate (tpy)<sub>2</sub>Ru<sup>2+</sup> analogues. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2007. - V. 10. - P. 1365–1370.
- 142.M.W. Cooke, P. Tremblay, G.S. Hanan. Carboxy-derived (tpy)<sub>2</sub>Ru<sup>2+</sup> complexes as sub-units in supramolecular architectures: The solubilized ligand 4'-(4-carboxyphenyl)-4,4''-di-(*tert*-butyl)tpy and its homoleptic Ru(II) complex. // *Inorg. Chim. Acta* - 2008. - V. 361. - P. 2259–2269.
- 143.S. Ghosh, I. Pignot-Paintrand, P. Dumy, E. Defrancq. Design and synthesis of novel hybrid metal complex–DNA conjugates: key building blocks for multimetallic linear DNA nanoarrays. // *Org. Biomol. Chem.* - 2009. - V. 7. - P. 2729–2737.
- 144.A. Schultz, X. Li, B. Barkakaty, C.N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G.R. Newkome. Stoichiometric self-assembly of isomeric, shape-persistent, supramacromolecular bow tie and butterfly structures. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2012. - V. 134. - P. 7672–7675.
- 145.R. Scanu, P. Manca, A. Zucca, G. Sanna, N. Spano, R. Seeber, C. Zanardi, M.I. Pilo. Homoleptic Ru(II) complex with terpyridine ligands appended with terthiophene moieties: Synthesis, characterization and electropolymerization. // *Polyhedron* – 2013. - V. 49. - P. 24–28.
- 146.P. Manca, R. Scanu, A. Zucca, G. Sanna, N. Spano, M.I. Pilo. Electropolymerization of a Ru(II)-terpyridine complex ethynylterthiophene functionalized originating different metallopolymer. // *Polymer* – 2013. - V. 54. - P. 3504–3509.
- 147.A. Schultz, X. Li, C.N. Moorefield, C. Wesdemiotis, G.R. Newkome. Self-assembly and characterization of 3D metallamacrocycles: A study of supramolecular constitutional isomers. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - P. 2492–2497.
- 148.A. Mishra, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle. Synthesis, photophysical and electrochemical characterization of terpyridine-functionalized dendritic oligothiophenes and their Ru(II) complexes. // *Beilstein J. Org. Chem.* - 2013. - V. 9. - P. 866–876.
- 149.T.E. Janini, J.L. Fattore, D.L. Mohler. Rapid assembly of rigid rods by metal complexation of bis(terpyridyl) ligands. // *J. Organomet. Chem.* - 1999. - V. 578. - P. 260–263.
- 150.C.R. Mayer, F. Dumur, F. Miomandre, E. Dumas, T. Devic, C. Fosse, F. Sécheresse. Facile synthesis and electrochemical properties of two trinuclear ruthenium complexes based on star-shaped terpyridine derivatives. // *New J. Chem.* - 2007. - V. 31. - P. 1806–1814.

- 151.D.J. Mercer, S.J. Loeb. Complexes of a [2]rotaxane ligand with terminal terpyridine groups. // Dalton Trans. - 2011. - V. 40. - P. 6385–6387.
- 152.M.-P. Santoni, E.A. Medlycott, G.S. Hanan, B. Hasenknopf, A. Proust, F. Nastasi, S. Campagna, C. Chiorboli, R. Argazzi, F. Scandola. Photoinduced energy transfer in a rod-like dinuclear Ru(II) complex containing bis-pyridyl-1,3,5-triazine ligands. // Dalton Trans. - 2009. - P. 3964–3970.
- 153.B. Whittle, S.R. Batten, J.C. Jeffery, L.H. Rees, M.D. Ward. Ruthenium(II) complexes of some new polynucleating ligands incorporating terpyridyl and macrocyclic aza-crown binding sites. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. - 1996. - P. 4249-4255.
- 154.S. Weidner, Z. Pikramenou. Photoactive ruthenium(II) cyclodextrins responsive to guest binding. // Chem. Commun. - 1998. - P. 1473-1474.
- 155.N. Vilà, G. Royal, F. Loiseau, A. Deronzier. Photochromic and redox properties of bisterpyridine ruthenium complexes based on dimethyldihydropyrene units as bridging ligands. // Inorg. Chem. - 2011. - V. 50. - P. 10581–10591.
- 156.T.J. Cho, C.D. Shreiner, S.-H. Hwang, C. N. Moorefield, B. Courneya, L.A. Godínez, J. Manríquez, K.-U. Jeong, S.Z.D. Cheng, G.R. Newkome. 5,10,15,20-Tetrakis[4'-(terpyridinyl)phenyl]porphyrin and its Ru<sup>II</sup> complexes: Synthesis, photovoltaic properties, and self-assembled morphology. // Chem. Commun. - 2007. - P. 4456–4458.
- 157.O. Johansson, L. Eriksson, R. Lomoth. Pd-catalyzed diarylation of aniline - a way to a non-linear bis(terpyridyl) ligand providing increased electronic communication. // Dalton Trans. - 2008. - P. 3649–3651.
- 158.K. Heinze, K. Hempel, A. Breivogel. Synthesis and characterization of extended bis(terpyridine)ruthenium amino acids. // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2009. - V. 635. - P. 2541–2549.
- 159.O. Johansson, M. Borgström, R. Lomoth, M. Palmblad, J. Bergquist, L. Hammarström, L. Sun, B. Åkermark. Electron donor-acceptor dyads based on ruthenium(II) bipyridine and terpyridine complexes bound to naphthalenediimide. // Inorg. Chem. - 2003. - V. 42. - P. 2908-2918.
- 160.M.T. Indelli, F. Scandola, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour. Photoinduced electron and energy transfer in rigidly bridged Ru(II)-Rh(III) binuclear complexes. // Inorg. Chem. - 1996. - V. 35. - P. 303-312.
- 161.C.M. Chamchoumis, P.G. Potvin. A singly stranded, helical di-ruthenium(II) complex of a novel 6,6-ethynyl-linked bis(terpyridine) ligand. Distortion of the ethyne linkage and inversion of helicity. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. - 1999. - P. 1373–1374.
- 162.D. Maity, C. Bhaumik, S. Karmakar, S. Baitalik. Photoinduced electron and energy transfer and pH-induced modulation of the photophysical properties in homo- and heterobimetallic

- complexes of ruthenium(II) and rhodium(III) based on a heteroditopic phenanthroline–terpyridine bridge. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 7933–7946.
- 163.C.J. Aspley, J.A. Gareth Williams. Palladium-catalysed cross-coupling reactions of ruthenium bis-terpyridyl complexes: strategies for the incorporation and exploitation of boronic acid functionality. // *New J. Chem.* - 2001. - V. 25. - P. 1136-1147.
- 164.T. Yutaka, I. Mori, M. Kurihara, J. Mizutani, K. Kubo, S. Furusho, K. Matsumura, N. Tamai, H. Nishihara. Synthesis, characterization, and photochemical properties of azobenzene-conjugated Ru(II) and Rh(III) bis(terpyridine) complexes. // *Inorg. Chem.* - 2001. - V. 40. - P. 4986-4995.
- 165.H. Torieda, A. Yoshimura, K. Nozaki, S. Sakai, T. Ohno. Temperature-independent rate of electron-transfer between a cobalt(II) and a ruthenium(III) of doublet electronic configuration. // *J. Phys. Chem. A* – 2002. - V. 106. - P. 11034-11044.
- 166.S. Ghosh, I. Pignot-Paintrand, P. Dumya, E. Defrancq. Intramolecular energy transfer in molecular dyads comprising free-base porphyrin and ruthenium(II) bis(2,2':6',2"-terpyridine) termini. // *Org. Biomol. Chem.* - 2009. - V. 7. - P. 2729–2737.
- 167.V. Grosshenny, R. Ziessel. Novel ditopic terpyridine and phenylterpyridine ligands bridged by one or two ethynyl bonds: syntheses of rigid rod-like multinuclear complexes. // *J. Organomet. Chem.* - 1993. - V. 453. - P. C19-C22.
- 168.A.C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel. Electron delocalization in ethynyl-bridged binuclear ruthenium(II) polypyridine complexes. // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* - 1994. - V. 33. - P. 1884-1885.
- 169.P. Bonhôte, A. Lecas, E. Amouyal. Bi- and tri-nuclear ruthenium(II) complexes containing tetrapyridophenazine as a rigid bridging ligand. // *Chem. Commun.* - 1998. - P. 885-886.
- 170.F. Barigelletti, B. Ventura, J.-P. Collin, R. Kayhanian, P. Gaviña, J.-P. Sauvage. Electrochemical and spectroscopic properties of cyclometallated and non-cyclometallated ruthenium(II) complexes containing sterically hindering ligands of the phenanthroline and terpyridine families. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2000. - P. 113-119.
- 171.M. Abrahamsson, H. Wolpher, O. Johansson, J. Larsson, M. Kritikos, L. Eriksson, P.-O. Norrby, J. Bergquist, L. Sun, B. Åkermark, L. Hammarström. A new strategy for the improvement of photophysical properties in ruthenium(II) polypyridyl complexes. Synthesis and photophysical and electrochemical characterization of six mononuclear ruthenium(II) bisterpyridine-type complexes. // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44. - P. 3215-3225.
- 172.M.W. Cooke, G.S. Hanan, F. Loiseau, S. Campagna, M. Watanabe, Y. Tanaka. Self-assembled light-harvesting systems: Ru(II) complexes assembled about Rh-Rh cores. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2007. - V. 129. - P. 10479-10488.

- 173.B. Schulze, C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter, R. Hoogenboom, H. Görls, U.S. Schubert. 2,2':6',2''-Terpyridine meets 2,6-bis(1H-1,2,3-triazol-4-yl)pyridine: tuning the electro-optical properties of ruthenium(II) complexes. // Dalton Trans. - 2009. - P. 787–794.
- 174.A. Breivogel, M. Meister, C. Förster, F. Laquai, K. Heinze. Excited state tuning of bis(tridentate) ruthenium(II) polypyridine chromophores by push–pull effects and bite angle optimization: A comprehensive experimental and theoretical study. // Chem. Eur. J. - 2013. - V. 19. - P. 13745–13760.
- 175.M. Abrahamsson, M.J. Lundqvist, H. Wolpher, O. Johansson, L. Eriksson, J. Bergquist, T. Rasmussen, H.-C. Becker, L. Hammarström, P.-O. Norrby, B. Åkermark, P. Persson. Steric influence on the excited-state lifetimes of ruthenium complexes with bipyridyl-alkanylene-pyridyl ligands. // Inorg. Chem. - 2008. - V. 47. - P. 3540-3548.
- 176.J.-P. Collin, M. Beley, J.-P. Sauvage. A room temperature luminescent cyclometallated ruthenium(II) complex of 6-phenyl-2,2'-bipyridine. // Inorg. Chim. Acta – 1991. - V. 186. - P. 91-93.
- 177.E.C. Constable, M.J. Hannon. Solvent effects in the reactions of 6-phenyl-2,2'-bipyridine with ruthenium(II). // Inorg. Chim. Acta – 1993. - V. 211. - P. 101-110.
- 178.M. Beley, J.-P. Collin, R. Louis, B. Metz, J.-P. Sauvage. 3,3',5,5'-Tetrapyridylbiphenyl: a biscyclometalating bridging ligand with a high coupling ability in Ru<sup>III</sup>, Ru<sup>II</sup> mixed valence systems. // J. Am. Chem. Soc – 1991. - V. 113. - P. 8521-8522.
- 179.M. Beley, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage. Highly coupled mixed-valence dinuclear ruthenium and osmium Complexes with a bis-cyclometalating terpyridine analogue as bridging ligand. // Inorg. Chem. - 1993. - V. 32. - P. 4539-4543.
- 180.S. Ott, M. Borgström, L. Hammarström, O. Johansson. Rapid energy transfer in bichromophoric tris-bipyridyl/cyclometallated ruthenium(II) complexes. // Dalton Trans. - 2006. - P. 1434–1443.
- 181.V. Friese, S. Nag, J. Wang, M.-P. Santoni, A. Rodrigue-Witchel, G. S. Hanan, F. Schaper. Red phosphorescence in Ru<sup>II</sup> complexes of a tridentate N-heterocyclic carbene ligand incorporating tetrahydropyrimidine. // Eur. J. Inorg. Chem. - 2011. - P. 39–44.
- 182.W.-W. Yang, L. Wang, Y.-W. Zhong, J. Yao. Tridentate cyclometalated ruthenium(II) complexes of “click” ligand 1,3-di(1,2,3-triazol-4-yl)benzene. // Organometallics – 2011. - V. 30. - P. 2236–2240.
- 183.J.-Y. Shao, J. Yao, Y.-W. Zhong. Mononuclear cyclometalated ruthenium(II) complexes of 1,2,4,5-tetrakis(N-methylbenzimidazolyl)benzene: Synthesis and electrochemical and spectroscopic studies. // Organometallics – 2012. - V. 31. - P. 4302–4308.

- 184.J. Lal Pratihari, P. Pattanayak, J.-H. Huang, S. Chattopadhyay. Syntheses and properties of new metal–carbon bonded heteroleptic complexes of ruthenium(II) containing terpyridine coligand. // *Inorg. Chim. Acta* – 2009. - V. 362. - P. 5170–5174
- 185.Y.-M. Zhang, J.-Y. Shao, C.-J. Yao, Y.-W. Zhong. Cyclometalated ruthenium(II) complexes with a bis-carbene CCC-pincer ligand. // *Dalton Trans.* - 2012. - V. 41. - P. 9280–9282.
- 186.M.Y. Kim, W.K. Seok, Y. Dong, H. Yun. Crystal structure and electrochemical behavior of Rh polypyridyl complexes. // *Inorg. Chim. Acta.* - 2001. - V. 319. - P. 194–198.
- 187.P. Farràs, S. Maji, J. Benet-Buchholz, A. Llobet. Synthesis, characterization, and reactivity of dyad ruthenium-based molecules for light-driven oxidation catalysis. // *Chem. Eur. J.* - 2013. - V. 19. - P. 7162 – 7172.
- 188.M. Hirahara, M. Z. Ertem, M. Komi, H. Yamazaki, C.J. Cramer, M. Yagi. Mechanisms of photoisomerization and water-oxidation catalysis of mononuclear ruthenium(II) mono-aqua complexes. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 6354–6364.
- 189.A. Das, T.K. Ghosh, A.D. Chowdhury, S.M. Mobin, G.K. Lahiri. Electronic structure and catalytic aspects of  $[(\text{trpy})(\text{Cl})\text{Ru}(\text{L})]^n$  incorporating potential non-innocent ligands, L: 9-Oxidophenalenone and trpy: 2,2':6',2''-terpyridine // *Polyhedron*–2013. - V. 52. - P. 1130–1137.
- 190.C. Di Giovanni, L. Vaquer, X. Sala, J. Benet-Buchholz, A. Llobet. New dinuclear ruthenium complexes: Structure and oxidative catalysis. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 4335–4345.
- 191.M. Dakkach, A. Atlamsani, T. Parella, X. Fontrodona, I. Romero, M. Rodríguez. New aqua N-heterocyclic carbene Ru(II) complexes with two-electron process as selective epoxidation catalysts: An evaluation of geometrical and electronic effects. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 5077–5087.
- 192.J. Novales, N. Jonkhoff, J.H. Acquaye. Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of ruthenium polypyridyl and 2-(2'-hydroxyphenyl)-benzoxazole complexes: Reactivity with 1-methylimidazole, purine, glutathione and CT-DNA. // *Polyhedron* – 2013. - V. 62. - P. 148–157.
- 193.B.C. de Pater, E.J. Zijp, H.-W. Frühauf, J.M. Ernsting, C.J. Elsevier, K. Vrieze. Oxidative addition reactions of  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{Br})(\text{Tpy}^*)]$  ( $\text{Tpy}^* = 4'-(4\text{-tert-butylphenyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridine}$ ) with alkyl bromides. // *Organometallics* – 2004. - V. 23. - P. 269–279.
- 194.M.R. Norris, J.J. Concepcion, D.P. Harrison, R.A. Binstead, D.L. Ashford, Z. Fang, J.L. Templeton, T.J. Meyer. Redox mediator effect on water oxidation in a ruthenium-based chromophore–catalyst assembly. // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - V. 135. -P. 2080–2083.
- 195.T. Ono, N. Planas, P. Miró, M.Z. Ertem, E.C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, L. Gagliardi, C.J. Cramer, A. Llobet. Carbon dioxide reduction catalyzed by dinuclear ruthenium polypyridyl complexes. // *Chem. Cat. Chem.* - 2013.- V. 5. - P. 3897–3903.

- 196.M. Al-Noaimi, G.P.A. Yap, R.J. Crutchley. Outer sphere perturbation of delocalized mixed-valence complexes. // *Inorg. Chem.* - 2004. - V. 43. - P. 1770-1778.
- 197.S.-H. Wu, J.-J. Shen, J. Yao, Y.-W. Zhong. Asymmetric mixed-valence complexes that consist of cyclometalated ruthenium and ferrocene: Synthesis, characterization, and electronic-coupling studies. // *Chem. Asian J.* - 2013. - V. 8. - P. 138 – 147.
- 198.S.-H. Wu, J.-Y. Shao, H.-W. Kang, J. Yao, Y.-W. Zhong. Substituent and solvent effects on the electrochemical properties and intervalence transfer in asymmetric mixed-valent complexes consisting of cyclometalated ruthenium and ferrocene. // *Chem. Asian J.* - 2013. - V. 8. - P. 2843–2850.
- 199.D. Maity, S. Das, S. Mardanya, S. Baitalik. Synthesis, structural characterization, and photophysical, spectroelectrochemical, and anion-sensing studies of heteroleptic ruthenium(II) complexes derived from 4'-polyaromatic-substituted terpyridine derivatives and 2,6-bis(benzimidazol-2-yl)pyridine. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 6820–6838.
- 200.Z. Ji, Y. Wu. Photoinduced electron transfer dynamics of cyclometalated ruthenium(II)-naphthalenediimide dyad at NiO photocathode. // *J. Phys. Chem. C* – 2013. - V. 117. - P. 18315–18324.
- 201.F. Odobel, H. Zabri. Preparations and characterizations of bichromophoric systems composed of a ruthenium polypyridine complex connected to a difluoroborazaindacene or a zinc phthalocyanine chromophore. // *Inorg. Chem.* - 2005. - V. 44. - P. 5600-5611.
- 202.J. Dietrich, A. Wünsche von Leupoldt, M. Grabolle, U. Resch-Genger, K. Heinze. Thermal and photoinduced electron transfer in directional bis(terpyridine)ruthenium(II)-(bipyridine)-platinum(II) complexes. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2013. - P. 3009–3019.
- 203.M.-P. Santoni, F. Nastasi, S. Campagna, G.S. Hanan, B. Hasenknopf, I. Ciofini. Understanding the redox properties of dinuclear ruthenium(II) complexes by a joint experimental and theoretical analysis. // *Dalton Trans.* - 2013. - V. 42. - P. 5281–5291.
- 204.P. Bonhôte, J.-E. Moser, R. Humphry-Baker, N. Vlachopoulos, S. M. Zakeeruddin, L. Walder, M. Grätzel. Long-lived photoinduced charge separation and redox-type photochromism on mesoporous oxide films sensitized by molecular dyads. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. - V. 121. - P. 1324-1336.
- 205.A. Breivogel, K. Hempel, K. Heinze. Dinuclear bis(terpyridine)ruthenium(II) complexes by amide coupling of ruthenium amino acids: Synthesis and properties. // *Inorg. Chim. Acta* – 2011. - V. 374. - P. 152–162.
- 206.C. Bhaumik, D. Maity, S. Das, S. Baitalik. Anion sensing studies of luminescent bis-tridentate ruthenium(II) and osmium(II) complexes based on terpyridyl-imidazole ligand through different channels. // *Polyhedron* – 2013. - V. 52. - P. 890–899.

- 207.T. Gupta, P. Chandra Mondal, A. Kumar, Y. Lakshmanan Jeyachandran, M. Zharnikov. Surface-confined heterometallic molecular dyads: Merging the optical and electronic properties of Fe, Ru, and Os terpyridyl complexes. // *Adv. Funct. Mater.* - 2013. - V. 23. - P. 4227–4235.
- 208.J. Dietrich, U. Thorenz, C. Förster, K. Heinze. Effects of sequence, connectivity, and counter ions in new amide-linked Ru(tpy)<sub>2</sub>–Re(bpy) chromophores on redox chemistry and photophysics. // *Inorg. Chem.* - 2013. - V. 52. - P. 1248–1264.
- 209.D. Chao, W.-F. Fu. Facile synthesis of a ruthenium assembly and its application for light-driven oxidation of alcohols in water. // *Chem. Commun.* - 2013. - V. 49. - P. 3872—3874.
- 210.K.J. Takeuchi, M.S. Thompson, D.W. Pipes, T.J. Meyer. Redox and spectral properties of monooxo polypyridyl complexes of ruthenium and osmium in aqueous media. // *Inorg. Chem.* - 1984. - V. 23. - P. 1845-1851.
- 211.H.-M. Wen, D.-B. Zhang, L.-Y. Zhang, L.-X. Shi, Z.-N. Chen. Efficient synthetic approaches to access ruthenium(II) complexes with 2-(trimethylsilyl)ethyl- or acetyl-protected terpyridine–thiols. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2011. - P. 1784–1791.
- 212.M.-P. Santoni, G.S. Hanan, B. Hasenknopf, A. Proust, F. Nastasi, S. Serronic, S. Campagna. Dinuclear Ru(II) complexes of bis-(dipyrid-2'-yl)triazine (bis-dpt) ligands as efficient electron reservoirs. // *Chem. Commun.* - 2011. - V. 47. - P. 3586–3588.
- 213.J.A. Bonacin, S.H. Toma, J.N. Freitas, A.F. Nogueira, H.E. Toma. On the behavior of the carboxyphenylterpyridine(8-quinolinolate) thiocyanatoruthenium(II) complex as a new black dye in TiO<sub>2</sub> solar cells modified with carboxymethyl-beta-cyclodextrin. // *Inorg. Chem. Commun.* - 2013. - V. 36. - P. 35–38.
- 214.D.K. Zhong, S. Zhao, D.E. Polyansky, E. Fujita. Diminished photoisomerization of active ruthenium water oxidation catalyst by anchoring to metal oxide electrodes. // *J. Catalysis* – 2013. - V. 307. - P. 140–147.
- 215.N. Mbemba Kiele, C. Herrero, A. Ranjbari, A. Aukauloo, S.A. Grigoriev, A. Villagra, P. Millet. Ruthenium-based molecular compounds for oxygen evolution in acidic media. // *Int. J. Hydrogen Energy.* - 2013. - V. 38. - P. 8590-8596.
- 216.Z. Chen, C.R.K. Glasson, P.L. Holland, T. J. Meyer. Electrogenated polypyridyl ruthenium hydride and ligand activation for water reduction to hydrogen and acetone to iso-propanol. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2013. - V. 15. - P. 9503—9507.
- 217.Y.-W. Zhong, N. Vila, J.C. Henderson, S. Flores-Torres, H.D. Abruña. Dinuclear transition-metal terpyridine complexes with a dithienylcyclopentene bridge directed toward molecular electronic applications. // *Inorg. Chem.* - 2007. - V. 46. - P. 10470-10472.

- 218.E.A.A. Jarvis, B. Lee, B. Neddenriep, W. Shoemaker. Computational comparison of stepwise oxidation and O–O bond formation in mononuclear ruthenium water oxidation catalysts. // Chem. Phys. - 2013. - V. 417. - P. 8-16.
- 219.C.M. Moore, N.K. Szymczak. 6,6'-Dihydroxy terpyridine: a proton-responsive bifunctional ligand and its application in catalytic transfer hydrogenation of ketones. // Chem. Commun. - 2013. - V. 49. - P. 400-402.
- 220.R.P. Thummel, V. Hegde, Y. Jahng. Influence of remote substituents on the properties of bis(terpyridyl)ruthenium(II) complexes. // Inorg. Chem. - 1989. - V. 28. - P. 3264-3267.
- 221.F. Barigelletti, L. Flamigni, V. Balzani, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage, A. Sour, E.C. Constable, A.M.W. Cargill Thompson. Luminescence properties of rigid rod-like binuclear ruthenium(II)-osmium(II) terpyridine complexes; electronic interaction through phenyl bridges. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. - 1993. - P. 942-944.
- 222.S. Baitalik, X. Wang, R. H. Schmechl. A trimetallic mixed Ru(II)/Fe(II) terpyridyl complex with a long-lived excited state in solution at room temperature. // J. Am. Chem. Soc. - 2004. - V. 126. - P. 16304-16305.
- 223.A. Graczyk, F.A. Murphy, D. Nolan, V. Fernández-Moreira, N.J. Lundin, C.M. Fitchett, S.M. Draper. Terpyridine-fused polyaromatic hydrocarbons generated *via* cyclodehydrogenation and used as ligands in Ru(II) complexes. // Dalton Trans. - 2012. - V. 41. - P. 7746–7754.
- 224.P.M. van Vliet, S.M.S. Toekimin, J.G. Haasnoot, J. Reedijk, O. Nováková, O. Vrána, V. Brabec. *mer*-[Ru(terpy)C<sub>13</sub>] (terpy=2,2':6',2''-terpyridine) shows biological activity, forms interstrand cross-links in DNA and binds two guanine derivatives in a *trans* configuration. // Inorg. Chim. Acta – 1995. - V. 231. - P. 57-64.
- 225.M. Pandrala, F. Li, M. Feterl, Y. Mulyana, J.M. Warner, L. Wallace, F.R. Keene, J. Grant Collins. Chlorido-containing ruthenium(II) and iridium(III) complexes as antimicrobial agents. // Dalton Trans. - 2013. - V. 42. - P. 4686–4694.
- 226.O. Meth-Cohn, B. Tarnowski. A useful synthesis for sulfur heterocycles; I. The synthesis of thiocourmarines. // Synthesis. – 1978. – V. 1. – P. 56-60.
- 227.D. Witt, R. Klajn, P. Barski, B. A. Grzybowski. Applications, properties and synthesis of  $\omega$ -functionalized N-alkanethiols and disulfides – the building blocks of self-assembled monolayers. // Cur. Org. Chem. - 2004. - V. 8. - P. 1763 – 1797.
- 228.L.-Y. Zhang, H.-X. Zhang, S. Ye, H.-M. Wen, Z.-N. Chen, M. Osawa, K. Uosaki, Y. Sasaki. A butadiyne-linked diruthenium molecular wire self-assembled on a gold electrode surface. // Chem. Commun. - 2011. - V. 47. - P. 923–925.
- 229.J.M. Tour, L. Jones II, D.L. Pearson, J.J.S. Lamba, T.P. Burgin, G.M. Whitesides, D.L. Allara, A.N. Parikh, S.V. Atre. Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated

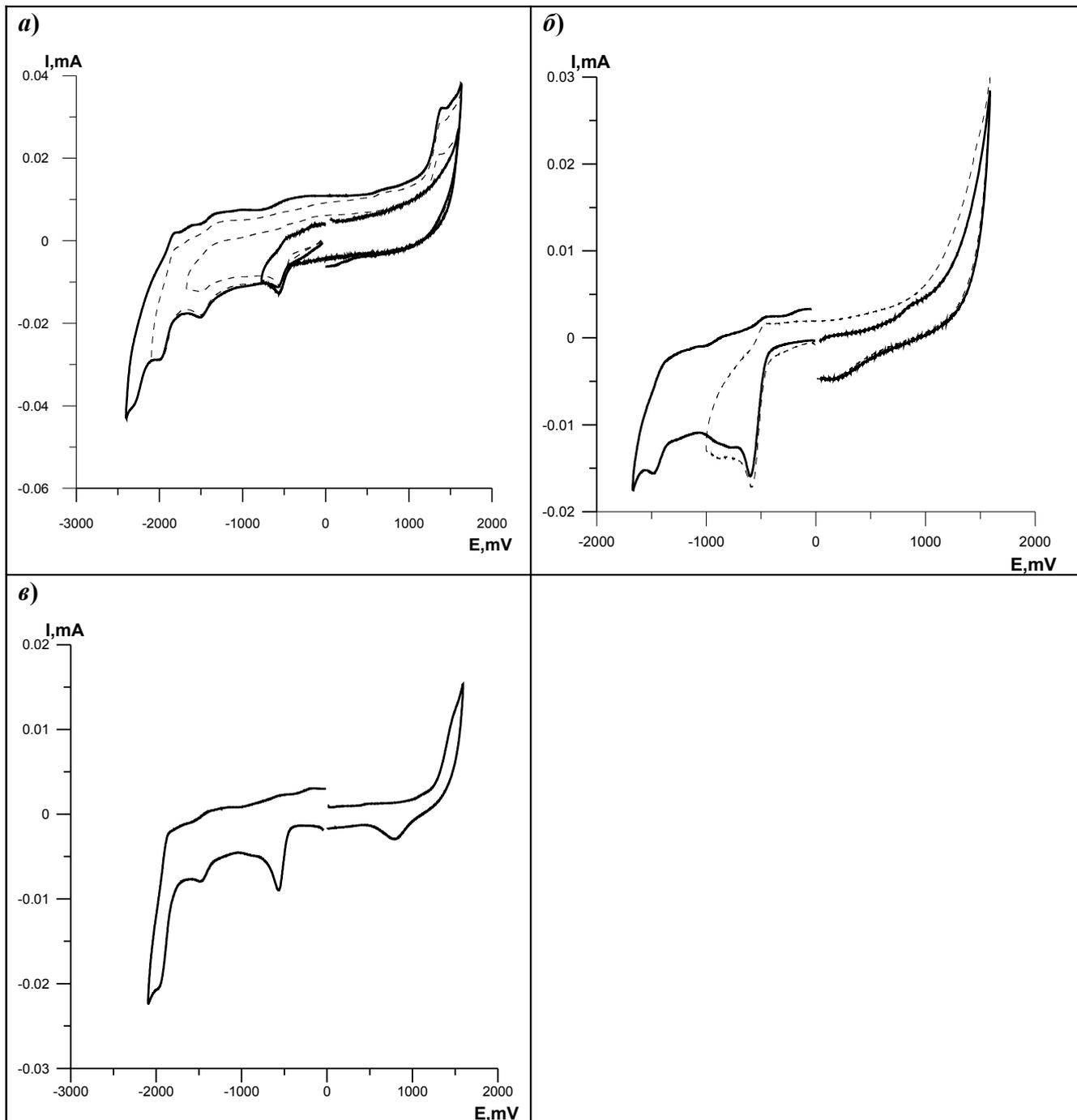
- thiols,  $\alpha,\omega$ -dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. Understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. - V. 117. - P. 9529-9534.
- 230.F. Maya, A.K. Flatt, M.P. Stewart, D.E. Shen, J.M. Tour. Formation and analysis of self-assembled monolayers from U-shaped oligo(phenylene ethynylene)s as candidates for molecular electronics. // *Chem. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 2987-2997.
- 231.W. Merckwald, M. Neumark, R. Stelzner: Ueber Thiohydantoine und von diesen derivirende Basen. // *Berichte* – 1891. - V. 24. - P. 3278-3298.
- 232.O. Aschan. Ueber die Einwirkung von Senfölen auf Amidosäuren. // *Berichte* – 1884. - V. 17. - P. 420-431.
- 233.А.Г. Мажуга, Е.К. Белоглазкина, С.З. Вацадзе, Н.А. Фролова, Н.В. Зык. Синтез изомерных 5-(пиридилметил)-3-фенил 2-тиогидантоинов и их S-метилированных производных. Молекулярная и кристаллическая структура (5Z)-5-(пиридин-2-илметил)-3-фенил-2-тиогидантоина и (5Z)-2-метилтио-5-(пиридин-2-илметил)-3-фенил-3,5-дигидро-4H-имидазол-4-она. // *Изв. АН, Сер. Хим.* - 2004. - Т. 53. - С. 2734–2739.
- 234.J.-R. Chérouvrier, F. Carreaux, J.P. Bazureau. Microwave-mediated solventless synthesis of new derivatives of marine alkaloid Leucettamine B. // *Tetrahedron Lett.* - 2002. - V. 43. - P. 3581–3584.
- 235.T. Bora, M.M. Singh. Some dimethyl sulphoxide and sulphide complexes of ruthenium. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* - 1976. - V. 38. - P. 1815–1820.
- 236.I. Bratsos, E. Alessio. Ruthenium(II)-chlorido complexes of dimethylsulfoxide. // *Inorg. Synth.* - V. 35. - P. 148-152.
- 237.F. Goubet, G. Teutsch. Conversion of a thiohydantoin to the corresponding hydantoin via a ring-opening / ring closure mechanism. // *Tetrahedron Lett.* - 1996. - V. 37. - P. 7727-7730.
- 238.R. Kumar, S. Pandey, S. Khan, P.M.S. Chauhan.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : an efficient reagent for selective and direct oxidative desulfurization of phenylmethylene-2-thiohydantoins to corresponding hydantoins. // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* - 2011. - V. 186. - P. 1404–1410.
- 239.S.C. Rasmussen, S.E. Ronco, D.A. Mlsna, M.A. Billadeau, W.T. Pennington, J.W. Kolis, J.D. Petersen. Ground- and excited-state properties of ruthenium(II) complexes containing tridentate azine ligands,  $\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpy})\text{L}^{2+}$ , where L is a polymerizable acetylene. // *Inorg. Chem.* - 1995. - V. 34. - P. 821–829.
- 240.J. Gajdzik, J. Lenz, H. Natter, A. Walcarius, G.W. Kohring, F. Giffhorn, M. Göllü, A.S. Demir, R. Hempelmann. Electrochemical screening of redox mediators for electrochemical regeneration of NADH. // *J. Electrochem. Soc.* - 2012. - V. 159. - P. F10-F16.

- 241.R. Bieda, I. Ott, R. Gust, W.S. Sheldrick. Cytotoxic rhodium(III) polypyridyl complexes containing the tris(pyrazolyl)methane coligand: Synthesis, DNA binding properties and structure–activity relationships. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2009. - P. 3821-3831.
- 242.H.A. Hudali, J.V. Kingston, H.A. Tayim. Some transition-metal chelates with 8-amino-, 8-(diphenylphosphino)-, and 8-(diphenylarsino)quinoline bidentate ligands. // *Inorg. Chem.* - 1979. - V. 18. - P. 1391–1394.
- 243.R.C. van der Drift, J.W. Sprengers, E. Bouwman, W.P. Mul, H. Kooijman, A.L. Spek, E. Drent. Ruthenium-catalyzed isomerization of allylic alcohols: oxidation state determines resistance against diene inhibition. // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2002. - P. 2147-2155.
- 244.W.K. Seok, H.N. Lee, M.Y. Kim, T.M. Klapötke, Y. Dong, H. Yun. A comparative study on structures and theoretical models of Rh azido complexes. // *J. Organomet. Chem.* - 2002. - V. 654. - P. 170–175.
- 245.Р.Д. Рахимов, Ю.А. Вайнштейн, Е.В. Лилеева, Н.Н. Желиговская, М.Я. Мельников, К.П. Бутин. Электрохимические свойства 2,2':6',2"-терпиридиновых комплексов платины(II) с арилтиолатными лигандами. Алкилирование восстановленных форм комплексов. // *Изв. АН, Сер. Хим.* – 2003. – №5. – С. 1089 – 1095.
- 246.H.D. Abruña, P. Denisevich, M. Umaña, T.J. Meyer, R.W. Murray. Rectifying interfaces using two-layer films of electrochemically polymerized vinylpyridine and vinylbipyridine complexes of ruthenium and iron on electrodes. // *J. Am. Chem. Soc.* - 1981. - V. 103. - P. 1–5.
- 247.A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. // *Chem. Rev.* – 1996. – V. 96. – P. 1533-1554.
- 248.H. Hagenström, M.A. Schneeweiss, D.M. Kolb. Modification of a Au(111) electrode with ethanethiol. 1. Adlayer structure and electrochemistry. // *Langmuir.* – 1999. – V 15. – P. 2435-2443.
- 249.J. Zhang, Q. Chi, J.U. Nielsen, E.P. Friis, J.E.T. Andersen, J. Ulstrup. Two-dimensional cysteine and cystine cluster networks on Au(111) disclosed by voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy. // *Langmuir.* – 2000. – V. 16. – P. 7229-7237.
- 250.L.S. Pinheiro, M.L.A. Temperini. STM study of 2,2':6',2"-terpyridine self-assembly on Au(111). // *Surf. Sci.* - 2000. - V. 464. - P. 176–182.
- 251.J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. // *Discuss. Faraday Soc.* - 1951. - V. 11. - P. 55-75.
- 252.С.П. Губин, Н.А. Катаева., Г.Ю. Юрков. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН. Москва. 2006. 155 с.

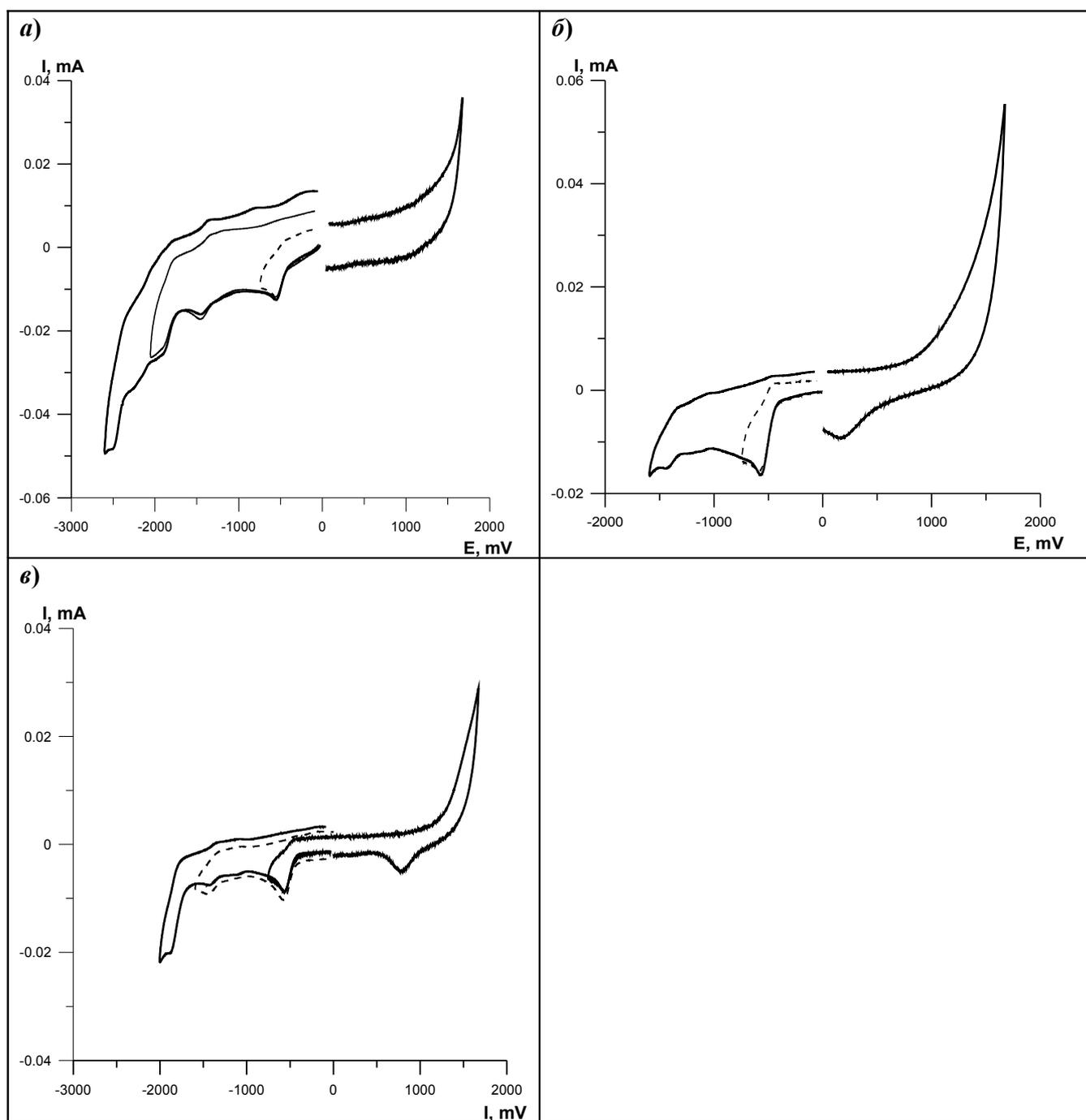
- 253.R.B. Romashkina, E.K. Beloglazkina, A.N. Khlobystov, A.G. Majouga, D.A. Pichugina, V.I. Terenin, N.V. Zyk, N.S. Zefirov. Copper (II) coordination compounds as building blocks for formation of gold nanoparticles dimers. // *Mend. Comm.* - 2011. - V. 21. - P. 129-131.
- 254.J. Han, L. Li, R. Guo. Novel approach to controllable synthesis of gold nanoparticles supported on polyaniline nanofibers. // *Macromolecules.* - 2010. - V. 43. - P. 10636–10644.
- 255.M.W.J. Beulen, B.-H. Huisman, P.A. van der Heijden, F.C.J.M. van Veggel, M.G. Simons, E.M.E.F. Biemond, P.J. de Lange, D.N. Reinhoudt. Evidence for nondestructive adsorption of dialkyl sulfides on gold. // *Langmuir.* - 1996. - V.12. - P. 6170-6172.
- 256.Y.-J. Liu, C.-H. Zenga, H.-L. Huang, L.-X. He, F.-H. Wu. Synthesis, DNA-binding, photocleavage, cytotoxicity and antioxidant activity of ruthenium (II) polypyridyl complexes. // *Eur. J. Med. Chem.* - 2010. - V. 45. - P. 564–571.
- 257.M. Dobroschke, Y. Geldmacher, I. Ott, M. Harlos, L. Kater, L. Wagner, R. Gust, W.S. Sheldrick, A. Prokop. Cytotoxic rhodium(III) and iridium(III) polypyridyl complexes: structure–activity relationships, antileukemic activity, and apoptosis induction. //
- 258.B. Saha, J. Bhattacharya, A. Mukherjee, A.K. Ghosh, C.R. Santra, A.K Dasgupta, P. Karmakar. In vitro structural and functional evaluation of gold nanoparticles conjugated antibiotics. // *Nanoscale Res. Lett.* - 2007. - V. 2. - P. 614–622.
- 259.Y. Zhao, X. Jiang. Multiple strategies to activate gold nanoparticles as antibiotics. // *Nanoscale.* - 2013. - V. 5. - P. 8340-8350.
- 260.Л. Титце, Т. Айхер. *Препаративная органическая химия.* М: МГУ. 1964. 704 с.

## 7. Приложение

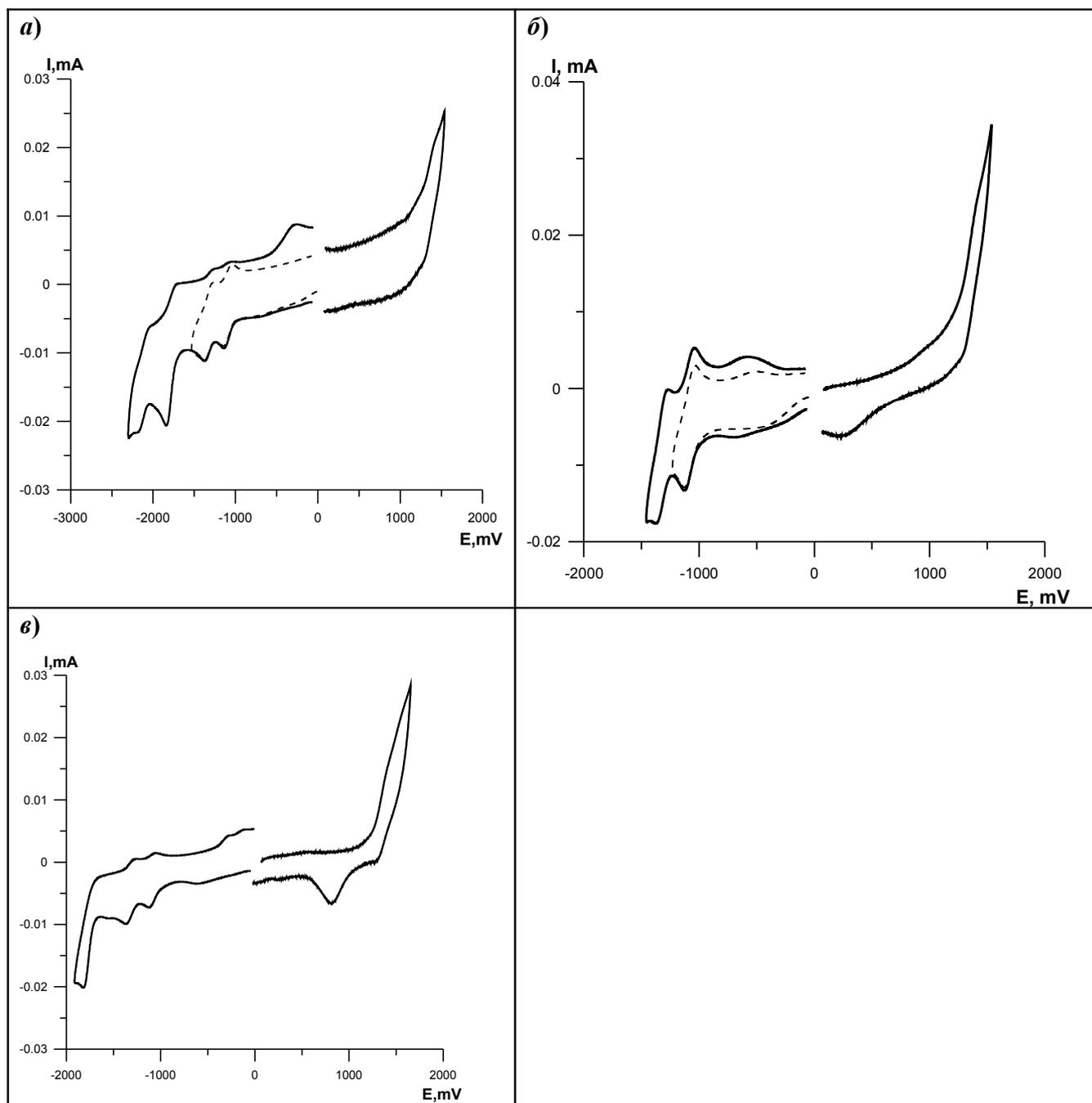
Приложение 1. Циклические вольтамперограммы соединения **34** (ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М,  $0.1$  М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод); в) Au электрод.



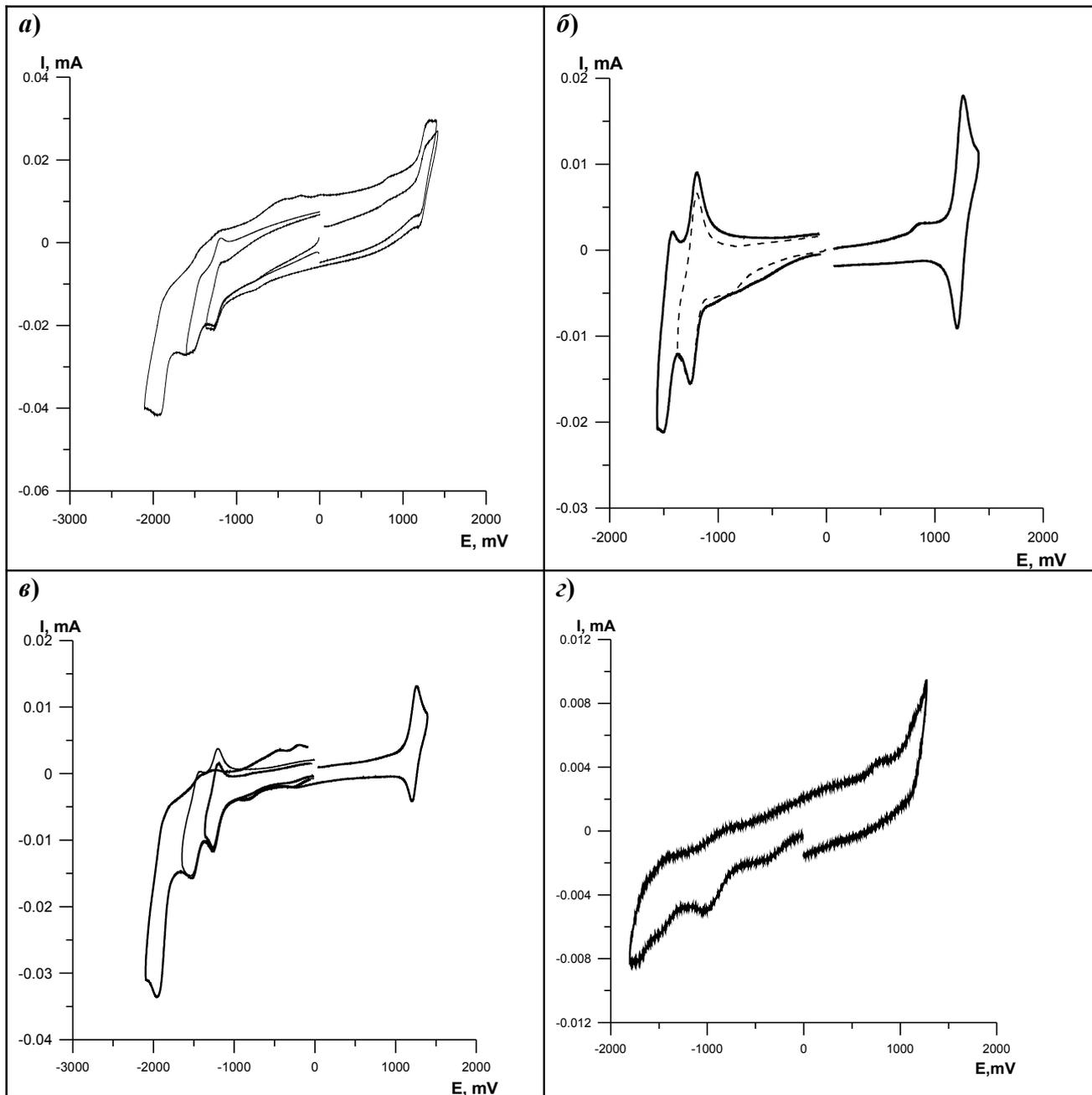
Приложение 2. Циклические вольтамперограммы соединения **35** (ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод.



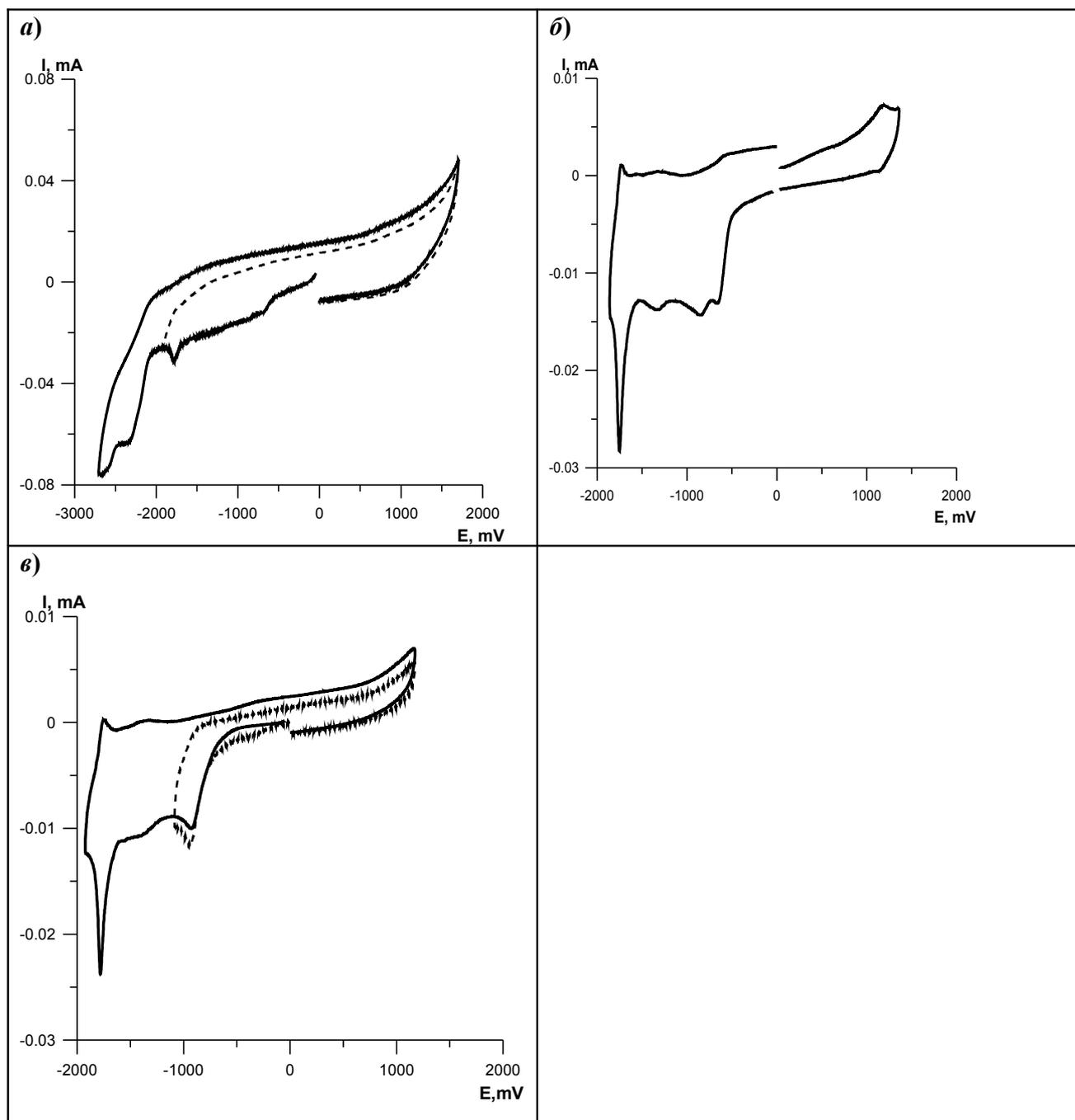
Приложение 3. Циклические вольтамперограммы соединения **36** (ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод.



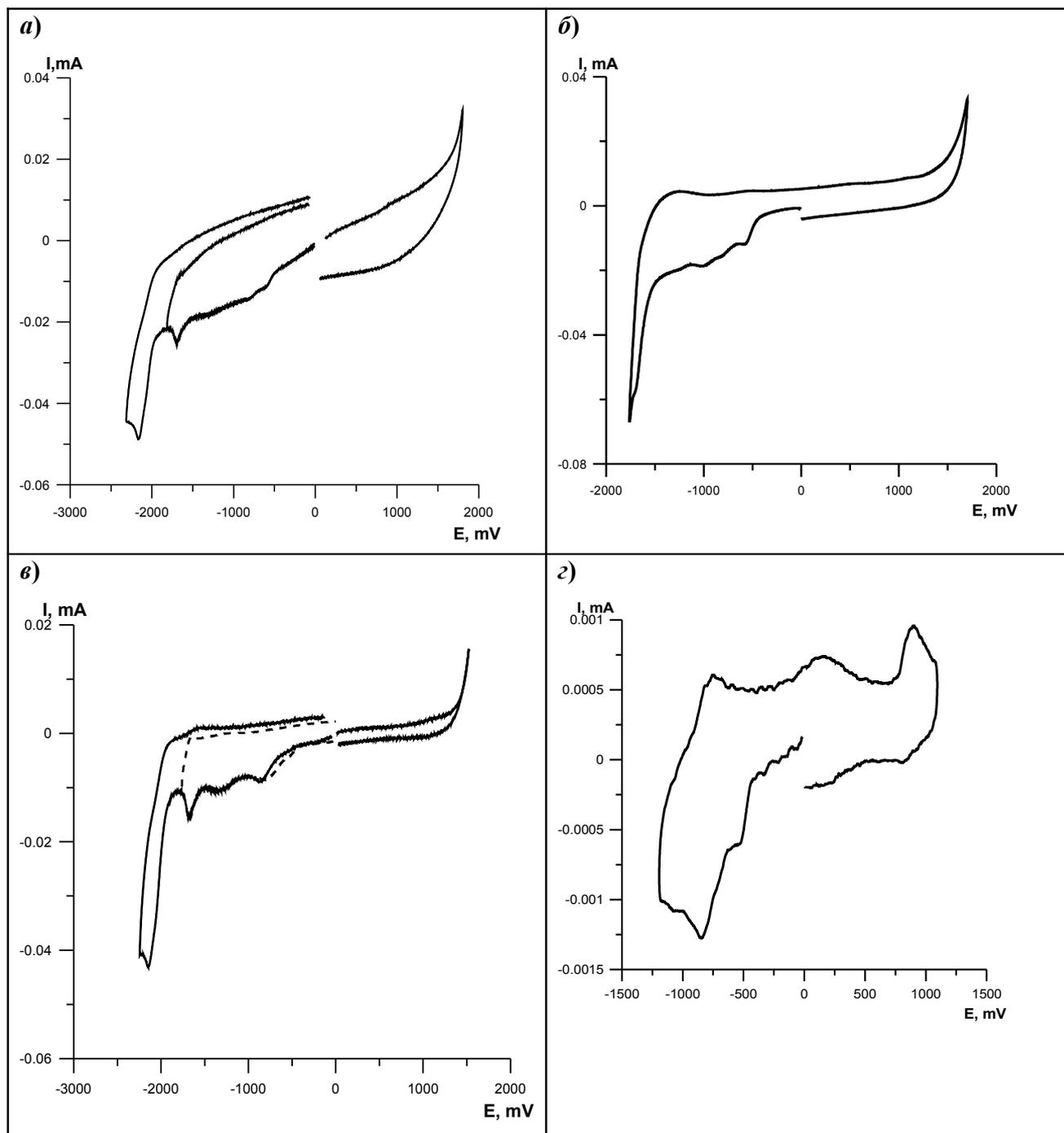
Приложение 4. Циклические вольтамперограммы соединения **44** (ДМФА, концентрация  $5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). *a)* СУ электрод; *б)* Pt электрод; *в)* Au электрод; *г)* адсорбированное на Au электроде.



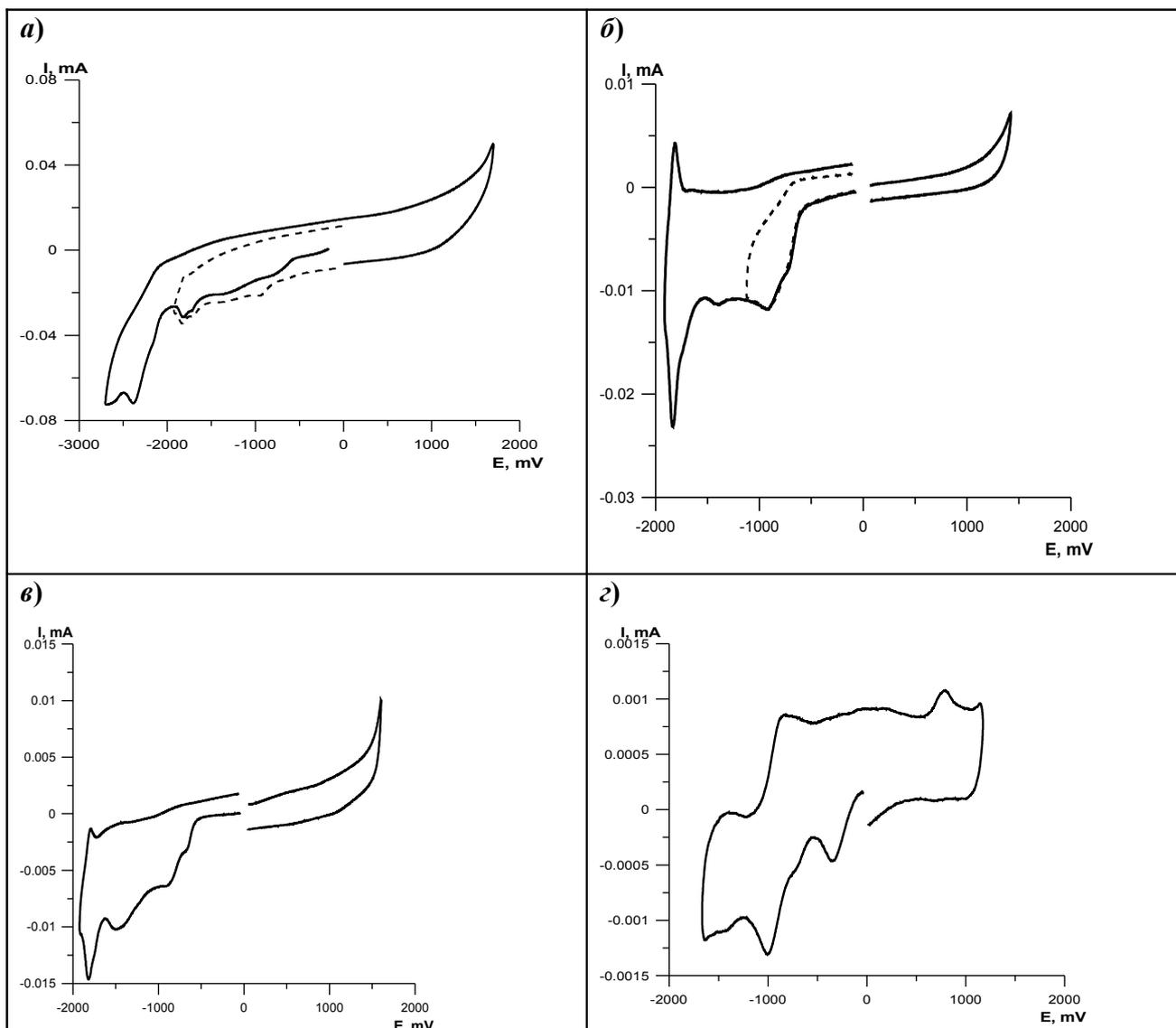
Приложение 5. Циклические вольтамперограммы соединения **48** (ДМФА, концентрация  $3.3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод.



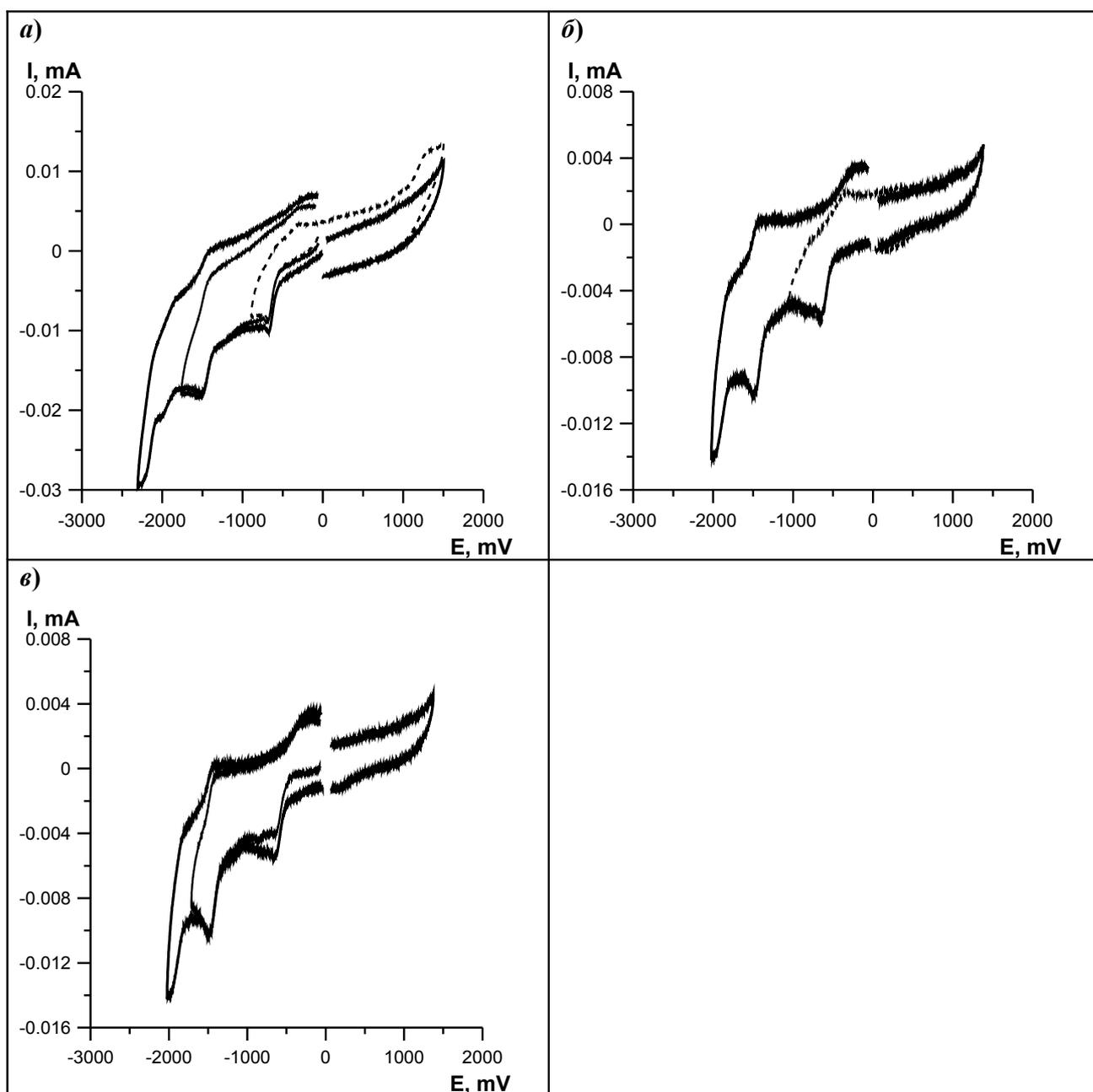
Приложение 6. Циклические вольтамперограммы соединения **49** (ДМФА, концентрация  $3.3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.



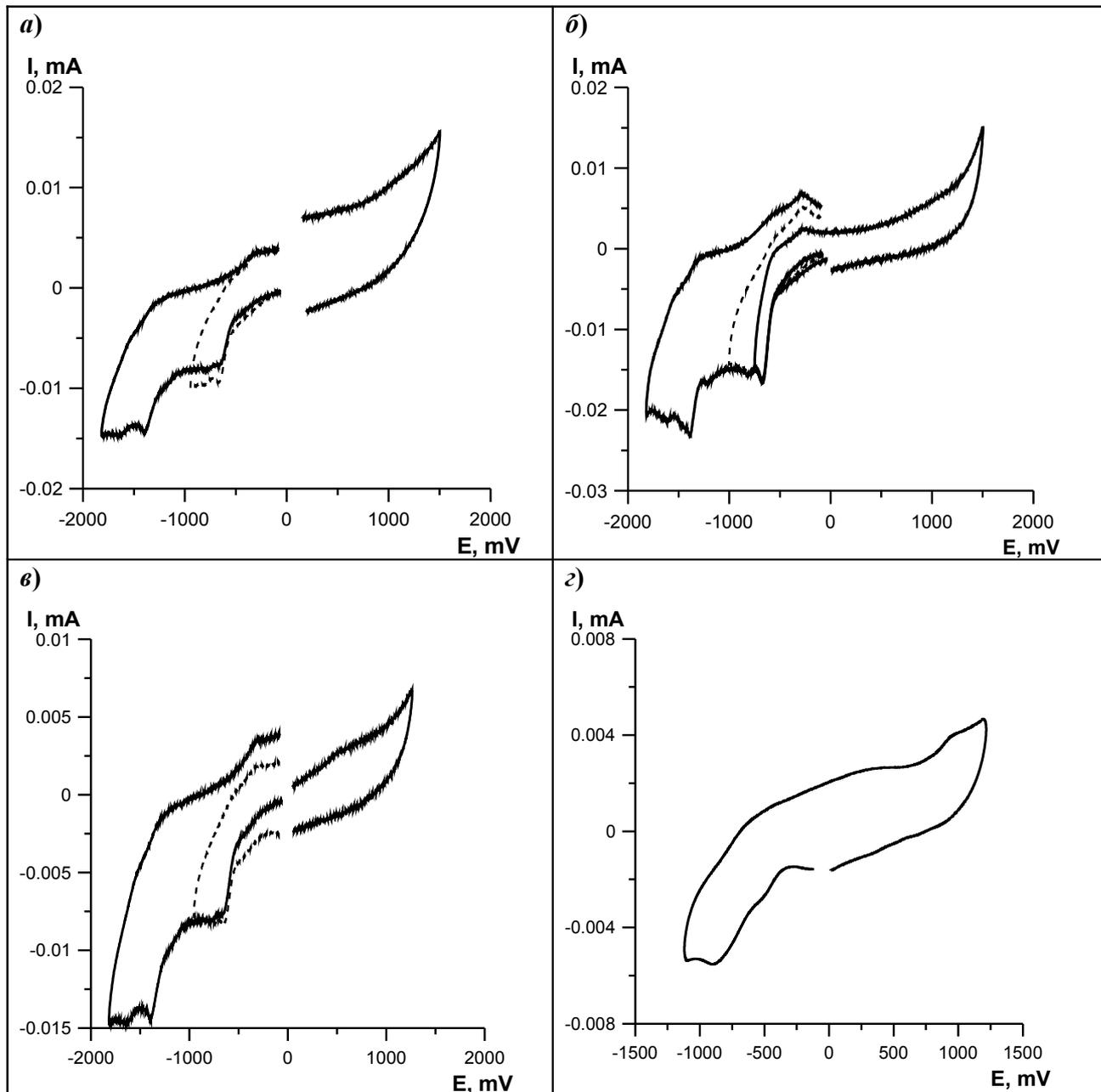
Приложение 7. Циклические вольтамперограммы соединения **51** (ДМФА, концентрация  $3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.



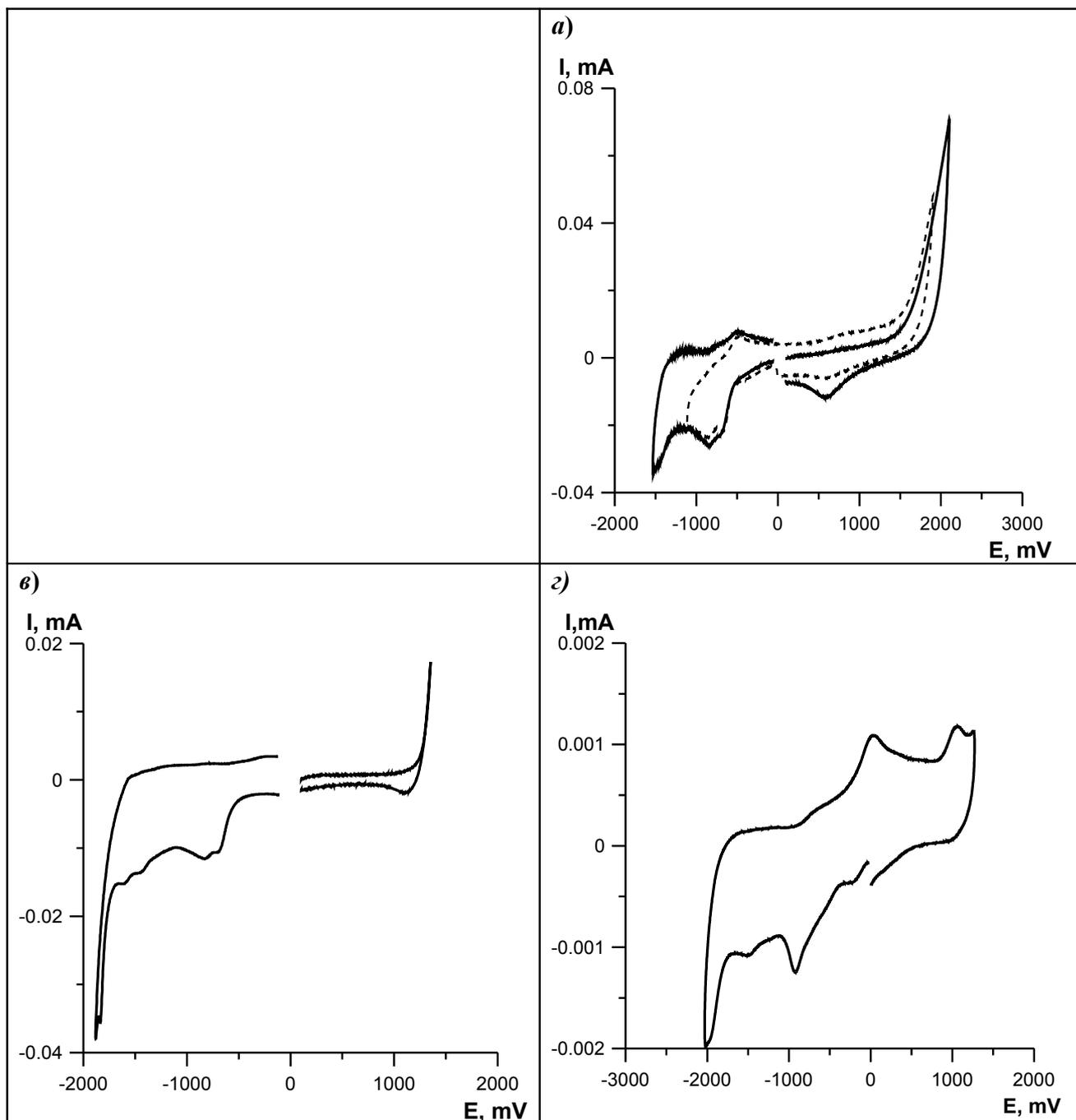
Приложение 8. Циклические вольтамперограммы соединения **62** (ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод.



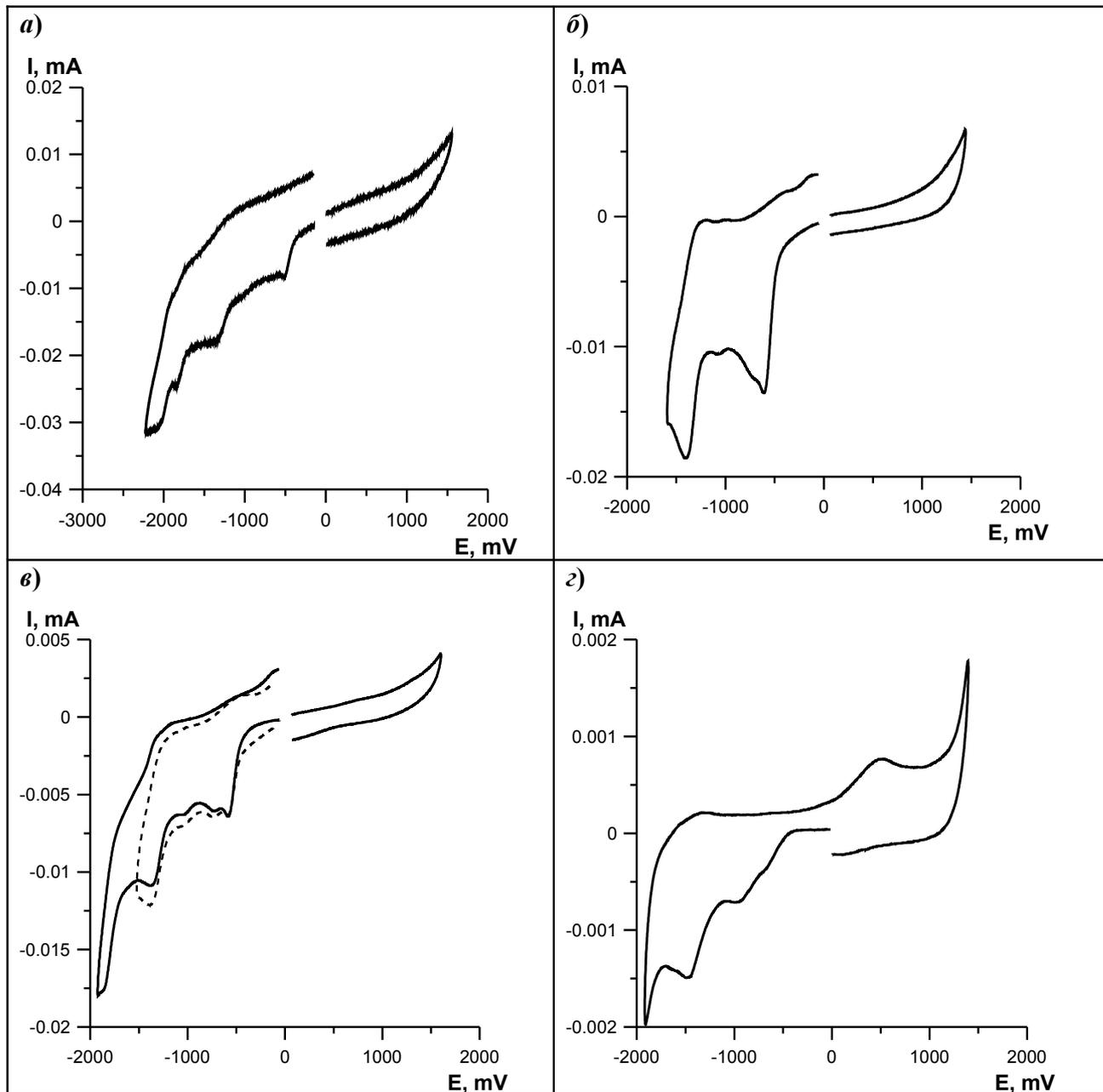
Приложение 9. Циклические вольтамперограммы соединения **63** (ДМФА, концентрация  $3.3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.



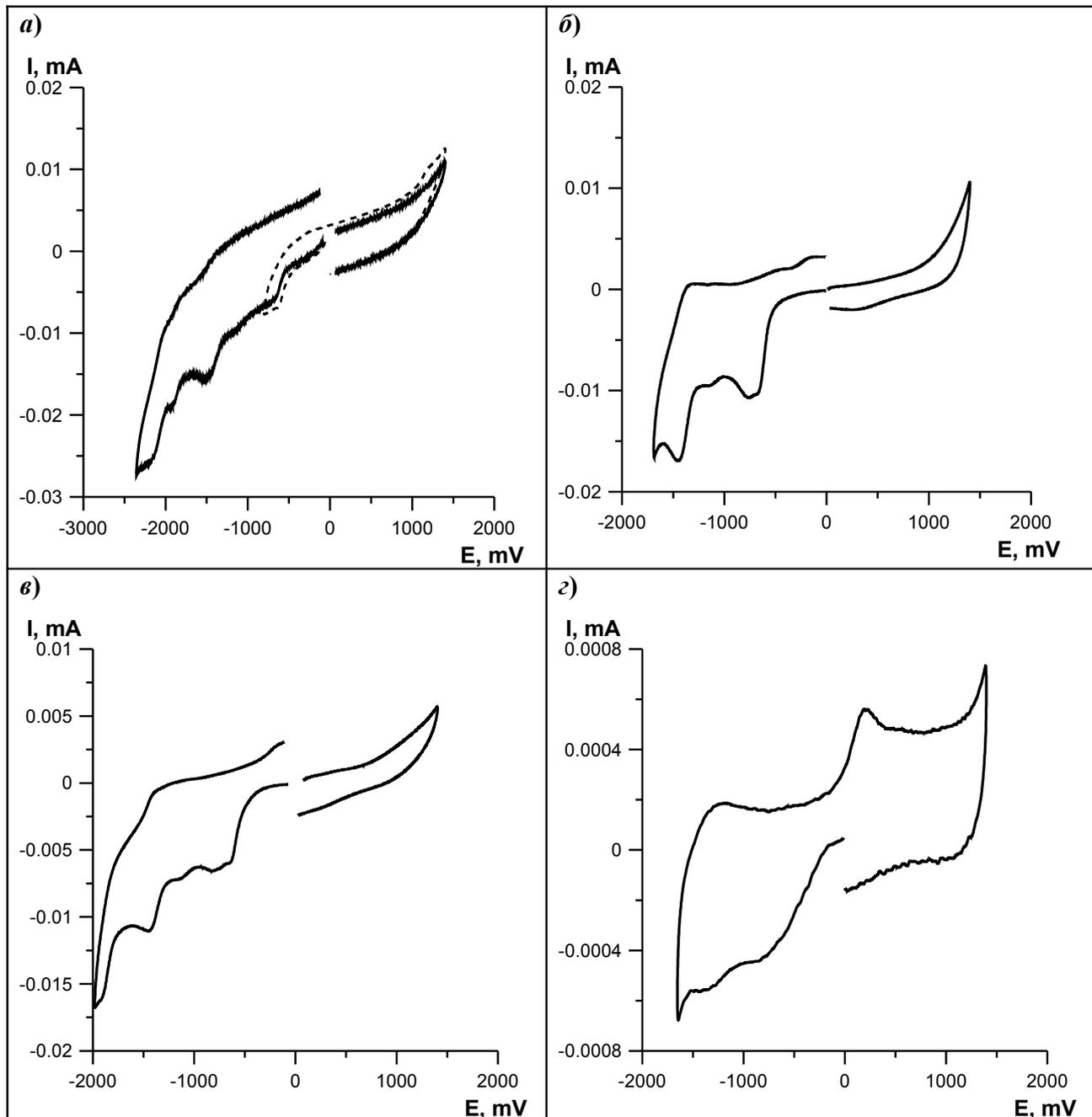
Приложение 10. Циклические вольтамперограммы соединения **64** (ДМФА, концентрация  $2.5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) Pt электрод; б) Au электрод; в) адсорбированное на Au электроде.



Приложение 11. Циклические вольтамперограммы соединения 77 (ДМФА, концентрация  $3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $Bu_4NClO_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод); в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.



Приложение 12. Циклические вольтамперограммы соединения **78** (ДМФА, концентрация  $3 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.



Приложение 13. Циклические вольтамперограммы соединения **79** (ДМФА, концентрация  $5 \cdot 10^{-4}$  М, 0.1 М  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ). а) СУ электрод; б) Pt электрод; в) Au электрод; г) адсорбированное на Au электроде.

