

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В.ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Салимова Ирина Олеговна

**Новые политопные терпиридин-содержащие органические лиганды для
синтеза гомо- и гетероядерных координационных соединений**

02.00.03 – Органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

д.х.н., профессор

Белоглазкина Е.К.

Москва –2021

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Обзор литературы.....	8
ДИТОПНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ: СТРУКТУРА, СИНТЕЗ, СВОЙСТВА	8
2.1. Введение. Дитопные и политопные лиганды.....	8
2.2. Монодитопные лиганды.....	10
2.2.1. Бис-фенантролиновые лиганды	10
2.2.2. Бис-терпиридиновые лиганды	12
2.2.3. Бис-бензазольные лиганды.....	22
2.2.4. Лиганды на основе имидазола, триазола и тиазола	32
2.2.5. Бис-тиогидантоиновые лиганды	43
2.3. Гетеродитопные лиганды.....	44
2.3.1. Лиганды на основе 2,2':6'2"-терпиридина	44
2.3.2. Лиганды на основе бензоазолов	51
3. Обсуждение результатов.....	63
3.1. Монотопные терпиридиновые лиганды с терминальными аурофильными фрагментами и их координационные соединения.....	64
3.1.1. Замещенные терпиридины с одним терминальным серосодержащим фрагментом и их комплексы с Rh(III) и Ru(II).....	65
3.1.2. Замещенные терпиридины с двумя терминальными серосодержащими фрагментами и их комплексы с Rh(III) и Ru(II).....	72
3.2. Дитопные терпиридин-содержащие лиганды и их координационные соединения с Cu(II) и Rh(III)	82
3.2.1. Терпиридин-2-(2-пиридил)-бензотиазолы и их координационные соединения с медью (II)	84
3.2.3. Терпиридин-5-(2-пиридилметил)-2-тиоимидазолы и их координационные соединения с солями меди (II)	99
4. Экспериментальная часть	109
5. Заключение.....	167
6. Список литературы.....	167

1. Введение

Актуальность избранной темы.

Азотсодержащие гетероциклы являются одним из наиболее важных классов лигандов в координационной химии. Интерес к ним обусловлен рядом особенностей, прежде всего сравнительной легкостью дизайна и синтеза соединений с несколькими различными азотсодержащими гетероциклами в одной молекуле. Такие соединения обладают разнообразной координирующей способностью, что позволяет использовать их для последовательной координации нескольких ионов металлов различной природы. Два центра связывания разных металлов в составе лигандов позволяют формировать на базе азотсодержащих гетероциклов полиядерные супрамолекулярные ансамбли с заданной структурой и свойствами. Кроме того, наличие в одной молекуле двух ионов металлов различной природы может придать биядерному комплексу электронные, оптические и магнитные свойства обоих металлов. На сегодняшний день такие координационные соединения применяются в различных областях науки и техники, таких как наноэлектроника, катализ, а также могут быть использованы в качестве противоопухолевых препаратов.

Терпиридин-содержащие лиганды являются доступными в синтетическом отношении, и могут быть легко модифицированы по 4'-положению с сохранением координационных свойств. Комплексы ауروفильных терпиридинов, содержащих концевые тиольные или дисульфидные группы для адсорбции на поверхности золота, с переходными металлами второго ряда (Rh, Ru) были ранее успешно опробованы в качестве молекулы-острова при создании одномолекулярных транзисторов. Однако, несмотря на большой интерес к созданию одномолекулярных устройств, остаются совершенно неизученными теоретические и практические вопросы проектирования органических молекул, пригодных для осуществления процессов коррелированного туннельного электронного транспорта и построения на их основе практически важных одноэлектронных устройств.

Применение координационных соединений в качестве противоопухолевых препаратов известно в течение нескольких последних десятилетий. В настоящее время актуальным направлением является поиск новых координационных соединений на основе эндогенных металлов, например, железа, кобальта, цинка и меди, поскольку они входят в число микроэлементов и являются естественными участниками внутриклеточного метаболизма. Повышенный интерес к координационным соединениям меди обусловлен различными механизмами их цитотоксического действия, такими как гидролитическое расщепление ДНК и ингибирование протеасом. Известно, что смешаннолигандные

координационные соединения меди обладают противоопухолевой активностью, и при этом являются менее токсичными, чем используемые на данный момент в клинической практике препараты платины.

Объединение в составе одной молекулы двух различных координационных сайтов, способных связывать ионы различных переходных металлов, дает возможность получать биметаллические соединения с комбинацией электронных, фотохимических и биологических характеристики обоих координированных ионов. При получении биологически активных гомометаллических комплексов дитопных лигандов такие координационные соединения способны действовать на биологические мишени по нескольким альтернативным механизмам, что может повысить эффективность их воздействия на целевые заболевания.

Таким образом, актуальной представляется разработка методов синтеза и исследование новых классов терпиридинсодержащих органических лигандов с дополнительными серосодержащими группировками и координационными фрагментами пиридилбензотиазола и 2-тиоимидазолон, и получение комплексных соединений с переходными металлами (Cu, Ru, Rh) на их основе.

Степень разработанности темы. К настоящему времени показано, что органические лиганды ряда терпиридина и их координационные соединения с Cu(I), Cu(II), Ru(II) и Rh(III) обладают рядом практически важных свойств и потенциально могут быть использованы в качестве противоопухолевых препаратов, катализаторов редокс-реакций, элементов логических молекулярных систем, а также сенсоров на анионы и катионы. Однако фенилтерпиридины, содержащие дополнительные серосодержащие группы, которые могут применяться в качестве острова в нанотранзисторах и биосенсорах, к настоящему времени описаны в единичных публикациях и синтетические подходы к таким производным практически не разработаны.

Сведения о гетеродитопных терпиридинсодержащих лигандах с фрагментами пиридилбензотиазола и тиогидантоина до начала наших исследований отсутствовали в литературе; были описаны только методы получения монотопных лигандов ряда пиридилбензотиазола и тиогидантоина и их координационных соединений.

Целью исследования является разработка синтетических подходов к новым классам органических лигандов, содержащих три типа координационных фрагментов – терпиридиновый, 2-пиридил-бензотиазольный и 5-пиридилметилден-2-тиоимидазолоновый, а также концевые серосодержащие группы; исследование полученных лигандов в реакциях комплексообразования с солями меди (II), родия (III), рутения (II); изучение физико-химических характеристик полученных комплексов.

Задачи исследования состояли в: 1) разработка и оптимизация методов синтеза новых классов ауروفильных лигандов на основе терпиридинов; 2) разработка методов синтеза дитопных лигандов с координирующими фрагментами трех типов: терпиридиновыми, 2-пиридил-бензотиазольными и 5-пиридилметилен-2-тиоимидазолонowymi; 3) изучение полученных лигандов в реакциях комплексообразования с солями переходных металлов первого и второго ряда; 4) исследование физико-химических характеристик полученных лигандов и координационных соединений; 5) изучение возможности применения полученных ауروفильных комплексов в качестве острова в одномолекулярных транзисторах.

Объектами исследования являлись фенилтерпиридины, содержащие дополнительные серосодержащие фрагменты и координационные сайты связывания.

Предметом исследования являлись методы получения и физико-химические свойства функционально замещенных терпиридинов и их Ru(II), Rh(III) и Cu – содержащих координационных соединений.

Научная новизна работы состоит: 1) впервые разработаны подходы к получению ряда новых не описанных в литературе классов соединений, содержащих ауروفильный и координирующий ион металла фрагменты; 2) впервые получены дитопные лиганды, содержащие два различных координирующих фрагмента «терпиридин - 2-пиридил-бензотиазол» и «терпиридин - 5-пиридилметилен-2-тиоимидазолон»; 3) полученные лиганды изучены в реакциях комплексообразования с солями Cu(II), Ru(II), Rh(III); 4) исследована возможность получения полиметаллических комплексов на основе синтезированных дитопных лигандов; 4) ауروفильные Rh(III)-содержащие терпиридиновые комплексы изучены в качестве молекулы-острова в одномолекулярном нанозлектронном сенсоре.

Теоретическая и практическая значимость работы: 1) разработаны методы получения ауروفильных лигандов и их комплексов с Rh(III) и Ru(II) на основе терпиридина с одним и двумя терминальными серосодержащими фрагментами; 2) разработаны препаративные методики получения дитопных органических лигандов, включающих в себя фрагменты терпиридина, 2-пиридил-бензотиазол и 5-пиридилметилен-2-тиоимидазолон; 3) осуществлен синтез координационных соединений полученных лигандов с солями меди (II) и родия (III); 4) изучена возможность получения Cu(II)/Rh(III)-содержащих гетерометаллических комплексов дитопных лигандов; 5) исследована цитотоксичность полученных полиядерных медьсодержащих координационных соединений.

Методология диссертационного исследования. Методическая часть исследования состояла в разработке методов синтеза производных фенилтерпиридина и координационных соединений на их основе. Для этого был использован широкий спектр синтетических и инструментальных методов. Целевые лиганды были синтезированы с помощью методов, основанных на реакциях нуклеофильного замещения, конденсации Крэнке, азид-алкинового циклоприсоединения и карбодимидного синтеза. Очистка полученных соединений проводилась методами колоночной хроматографии, перегонки, перекристаллизации. Структура, состав и чистота полученных соединений определялись методами ТСХ, спектроскопии ЯМР, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии высокого разрешения, ВЭЖХ, РСА, электронной спектроскопии, элементного анализа и циклической вольтамперометрии.

Положения, выносимые на защиту.

1. Замещенные фенилтерпиридины с одной и двумя терминальными серосодержащими группировками и их комплексы с Ru(II) и Rh(III) могут быть получены на основе N-ацетилпиридина, замещенных бензальдегидов и солей родия и рутения.
2. Координационные соединения Rh(III) и Ru(II) с серосодержащими фенилтерпиридиновыми лигандами адсорбируются на поверхности золотых электродов; время формирования адсорбционного слоя зависит от относительного расположения серосодержащих заместителей в лиганде.
3. Дитопные лиганды с фрагментами терпиридина, 2-пиридил-бензотиазола и 5-пиридилметил-2-тиоимидазолона образуются в реакциях нуклеофильного замещения, азид-алкинового циклоприсоединения и карбодимидного синтеза функциональных производных соответствующих гетероциклов.
4. Дитопные лиганды, содержащие фенилтерпиридиновый и 2-пиридил-бензотиазольные фрагменты, координируют ионы Cu(II) только терпиридиновым фрагментом без участия пиридилбензотиазольного фрагмента.
5. Взаимодействие дитопных терпиридинсодержащих 5-(2-пиридилметил)-2-тиоимидазолонов с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает с образованием бис-лигандных тетраядерных комплексов Cu^{2+} и « $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ », или биядерных монолигандных комплексов Cu^{2+} .

Личный вклад автора состоял в поиске и анализе литературных данных, постановке локальных задач, проведении синтетических и аналитических экспериментов,

обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке материалов к публикации, представлению полученных результатов на конференциях.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 10 печатных работ: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, индексируемых международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных диссертационным советом МГУ для публикации результатов научно-квалификационных работ, 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Апробация результатов. Результаты работы были представлены в виде докладов на следующих конференциях: Марковниковские Чтения. Органическая химия: от Марковникова до наших дней (Красновидово, Россия, 2019), международной конференции «The fifth international scientific conference advances in synthesis and complexing» (Москва, Россия, 2019), Юбилейная V междисциплинарная конференция «Молекулярные и биологические аспекты химии, фармацевтики и фармакологии» (МОБИ-ХИМФАРМА) (Крым, Россия, 2019), Всероссийская научная конференция «Марковниковские Чтения» (Красновидово, Россия, 2020). Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (Москва, Россия, 2020).

Структура и объем работы. Работа состоит из пяти разделов: введения, обзора литературы на тему «Дитопные азотсодержащие органические лиганды: структура, синтез, свойства», обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 185 страницах текста и включает 87 рисунков, 4 таблицы, 65 схем и список цитируемой литературы из 274 наименований.

2. Обзор литературы

ДИТОПНЫЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ: СТРУКТУРА, СИНТЕЗ, СВОЙСТВА

2.1. Введение. Дитопные и политопные лиганды

Политопные лиганды – это органические соединения, которые имеют в составе несколько изолированных групп донорных атомов (сайтов связывания), что позволяет им образовывать координационные соединения, включающие в себя более одного металла [1,2]. Помимо возможности образования гомо- и гетерополиметаллических координационных соединений, наличие в органических лигандах нескольких донорных фрагментов может приводить к увеличению стабильности их моноядерных металлокомплексов [3, 4].

Координационные возможности политопных лигандов определяются двумя основными параметрами: (1) *топичность* – число координационных сфер, образуемых лигандом и (2) *пространственная жесткость/гибкость*, зависящая от линкера между двумя сайтами связывания и определяющая взаимное расположение координационных сфер. Дитопные лиганды являются частным случаем политопных лигандов с двумя изолированными сайтами связывания. Их можно разделить на два основных структурных типа: *монодитопные* лиганды, в которых имеются два одинаковых координирующих фрагмента, и *гетеродитопные* лиганды, в которых эти фрагменты различны.

Азотсодержащие гетероциклы являются одним из наиболее важных классов лигандов в координационной химии [5]. Интерес к ним как к политопным лигандам обусловлен рядом особенностей, прежде всего сравнительной легкостью дизайна и синтеза соединений с несколькими ароматическими азотсодержащими гетероциклами в одной молекуле. Кроме того, такие соединения, как правило, термически и гидролитически стабильны и обладают разнообразной координирующей способностью, что позволяет использовать их для последовательной координации нескольких ионов металлов различной природы [6]. Эти свойства привели к появлению в последние годы огромного числа работ по хелатирующим и мостиковым лигандам на основе азотсодержащих гетероциклов и их координационной химии в реакциях с различными металлами [см., например, обзоры 7, 8]. Два центра связывания металлов различной природы в составе лигандов позволяют формировать на базе азотсодержащих гетероциклов полиядерные супрамолекулярные ансамбли [9], координационные полимеры [10,11], а также сложные металлоорганические каркасы (metall-organic frameworks; MOF) [12] с заданной структурой и свойствами. Кроме того, наличие в одной

молекуле двух ионов металлов различной природы может придать биядерному комплексу электронные, оптические и магнитные свойства обоих металлов [13].

На основании анализа литературных данных можно выделить несколько основных азотсодержащих хелатирующих донорных фрагментов, чаще всего встречающихся в структуре дитопных лигандов. 1,10-Фенантролин (phen) - классический хелатный бидентатный лиганд для ионов переходных металлов [14–16]; он является жесткой плоской гидрофобной гетероароматической системой и легко образует в водном растворе октаэдрические комплексы с катионами ранних переходных металлов первого ряда с константами комплексообразования в диапазоне от 4,13 до 9,25 логарифмических единиц [17].

2,2':6',2''-Терпиридин (tpy) и его производные образуют один из наиболее широко изученных классов лигандов в координационной химии. Популярность терпиридина объясняется доступностью и простотой синтеза, легкостью модификации по 4'-положению, сохраняющему симметрию молекулы и не меняющему координационные свойства. Терпиридин способен связываться с ионами металлов как с низкой, так и с высокой степенью окисления и почти всегда тридентатным образом [18-20].

Также одним из важных структурных фрагментов, часто встречающемся в составе политопных органических лигандов, является бензоазольный (чаще всего бензимидазолы и бензотриазолы). Азоциклический фрагмент этих соединений имеет несколько возможных режимов координации, также на основе бензимидазолов и бензотиазолов легко получить лиганды с различной жесткостью/гибкостью линкерного фрагмента [21].

Имидазолы, пиразолы, пиразолины и их производные имеют в составе пиридиноподобный атом азота, способный селективно связывать катионные частицы, поэтому данные соединения являются превосходными фрагментами для координации металлов [22]. Кроме того, легкая химическая модификация подобных систем, в частности, возможность присоединения к другому аза-гетероциклу позволяет легко получать на их основе лиганды с несколькими сайтами связывания. Привлекательность триазолов и их производных обусловлена простотой их синтеза с помощью клик-реакций, разнообразию супрамолекулярных взаимодействий, а также несколькими возможными для этих соединений N-координационными режимами [23, 24].

В данном обзоре литературы рассмотрены основные типы N-донорных моно- и гетеродитопных лигандов с перечисленными структурными фрагментами и координационные соединения на их основе с ранними переходными (Fe, Co, Cu, Zn, Ni), поскольку их координационные соединения часто используются в противоопухолевой химии, как замена токсичной платине, и металлами платиновой группы (Ru, Rh),

поскольку комплексы с этими металлами наиболее популярны в нанозлектронике. Кроме того, рассмотрены возможности практического применения получаемых металлокомплексов в различных областях.

2.2. Монодентопные лиганды

2.2.1. Бис-фенантролиновые лиганды

В работе [25] был описан ряд монодентопных лигандов с двумя координирующими фрагментами на основе 1,10-фенантролина, а также получены и охарактеризованы их координационные соединения с Ru(II) (рис. 1).

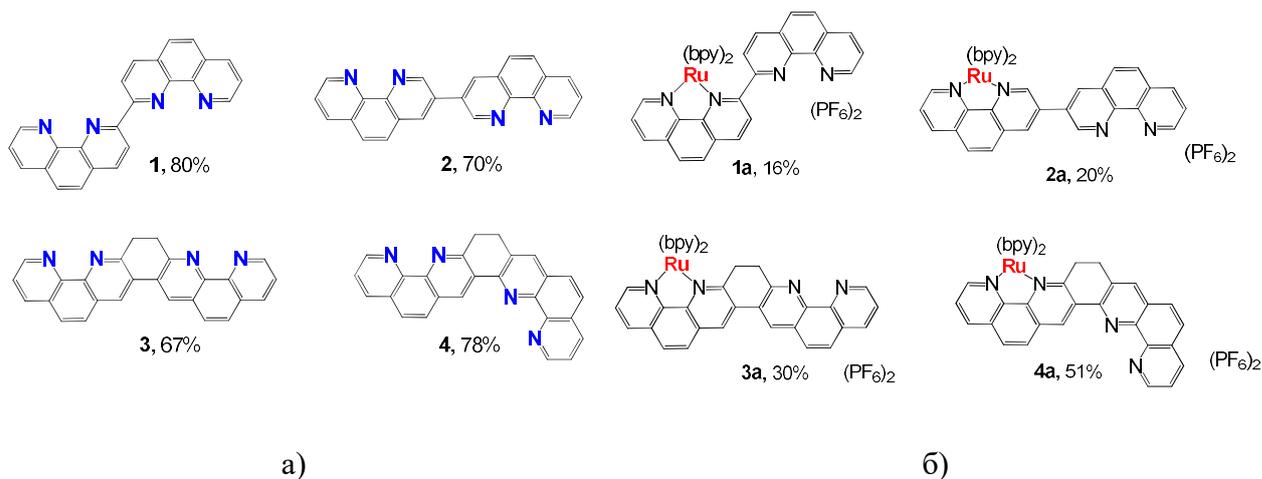


Рис. 1. Бис-1,10-фенантролины и их моноядерные комплексы Ru(II) [25].

Лиганды **1** и **2**, включающие две 1,10-фенантролиновые субъединицы, соединенные в 2,2'- и 3,3'-положениях, были получены реакцией 2-хлор- или 2-бромфенантролина с хлоридом никеля(II) в присутствии трифенилфосфина и Zn с последующей обработкой цианидом натрия. Соединения **3** и **4**, в которых фенантролины связаны циклическим мостиком, были синтезированы с помощью конденсации Фридлендера [26] 8-амино-7-хинолинкарбальдегида с 1,3- или 1,4-циклогександионом. Моноядерные координационные соединения с Ru(II) **1a-4a** получали реакцией с [Ru(4,4'-диметил-2,2'-бипиридин)₂Cl₂]; было обнаружено, что лишь один из фенантролиновых фрагментов координируется с Ru. Добавление в раствор рутениевого комплекса лиганда **3** ионов переходных металлов, таких как Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ и Mn²⁺, приводит к эффективному гашению люминесценции исходного комплекса. Поскольку ионы введенных металлов легко восстанавливаются, гашение люминесценции происходит из-за переноса электронов из триплетно-возбужденного состояния Ru(II) к новому катионному центру. Авторы предполагают, что на основе полученного координационного соединения может быть создан новый класс сенсоров для определения металлических токсинов окружающей среды.

Соединения **5** и **6** были получены конденсацией по методу Фридленда соответствующих ацетильных производных 1,5-нафтиридина и 8-амино-7-хинолинкарбальдегида [26, 27]. На основе этих лигандов были получены комплексы в реакции с $[\text{Ru}(\text{tpy})_2\text{Cl}_3]$ и показано, что соединение **5** может образовывать как моно-, так и биядерные бис-тридентатные комплексы, а соединение - **6** только биметаллические координационные соединения; авторы предполагают, что такое поведение связано со стерическими затруднениями в первом лиганде.

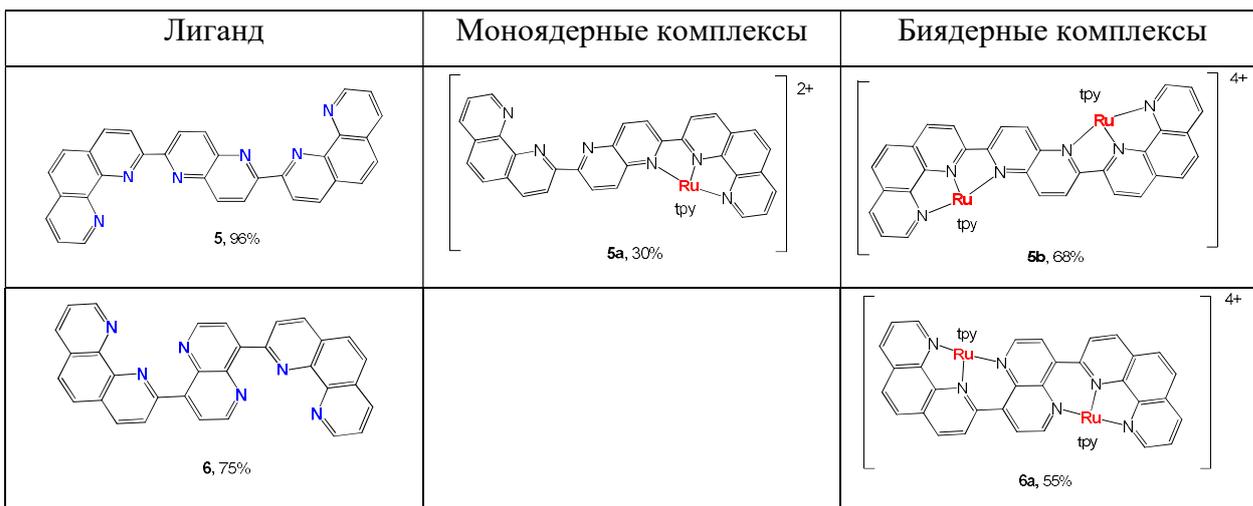


Рис. 2. Лиганды и комплексы, полученные в работе [27].

Монометаллическое координационное соединение **5a** имеет вакантный сайт связывания, что позволяет на его основе создавать гетеробиметаллические комплексы.

В статьях [26, 28] приведен синтез ди-(фенантролин-2-ил)метанонового лиганда **7** конденсацией Фридленда 8-амино-7-хинолинкарбальдегида с 2,3,4-пентантрион-3-оксимом с последующим окислением дихроматом калия. Дифенантролинкетон **7** может существовать в трех плоских конформациях: *анти, анти* (**7a**), *син, син* (**7b**) и *анти, син* (**7c**). Конформация **7a** представляет тетрадентатное координационное окружение, а конформации **7b** и **7c** - два бидентатных координационных сайта. При получении координационных соединений лиганд **7** образует комплекс в той или иной конформации, в зависимости от координационных возможностей металла (схема 1). Так, в реакции с Pd(II) образуется плоский комплекс тетрадентатного лиганда **8**, в реакции с $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ - также комплексы **9a-c** с конформацией лиганда *анти, анти* и двумя дополнительными пиридиновыми лигандами, а в реакции со стерически более затрудненным комплексом $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ - биядерный комплекс **10** с конформацией лиганда *син, син*. Таким образом, бис(1,10-фенантролин) способен координировать как один металл, так и выступать в качестве лиганда с двумя сайтами связывания для образования моно- или гетерометаллических координационных соединений [28].

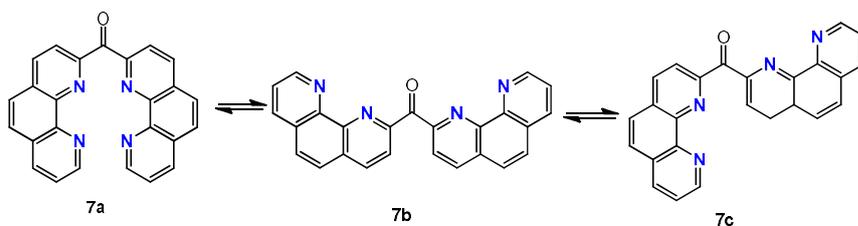


Рис. 3. Возможные конформации лиганда **7**, полученного в работе [28].

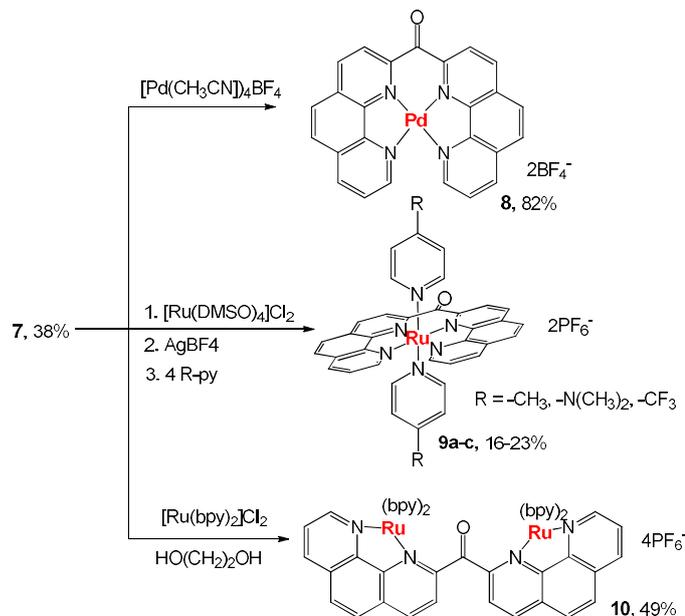


Схема 1. Синтез координационных соединений на основе лиганда **7** [28].

2.2.2. Бис-терпиридиновые лиганды

2,2':6',2''-Терпиридин (tpy) представляет собой тридентатный лиганд NNN-типа, образующий прочные хелатные комплексы с катионами различных переходных металлов в почти плоской геометрии. Терпиридин содержит три электронодефицитных пиридиновых гетероцикла, что делает его не только сильным σ -донором, но и хорошим π -акцептором [29].

На сегодняшний день описано большое количество координационных соединений на основе терпиридина, значительную часть которых составляют бис-терпиридиновые комплексы типа $[M(tpy)_2]$. В последнее десятилетие получены также бис-терпиридины с разнообразными органическими линкерами (жесткими, гибкими, сопряженными и несопряженными, полимерными), соединяющими два терпиридиновых фрагмента.

Работа [30] посвящена синтезу лиганда, в котором два терпиридина связаны кетомостиком. Получение лиганда **15** осуществлялось реакцией бис(6-бромпиридин-2-ил)кетона **13** с 6-(трибутилстаннил)-2,2'-бипиридином **14** в присутствии тетраакс-(трифенилфосфин)палладия (схема 2).

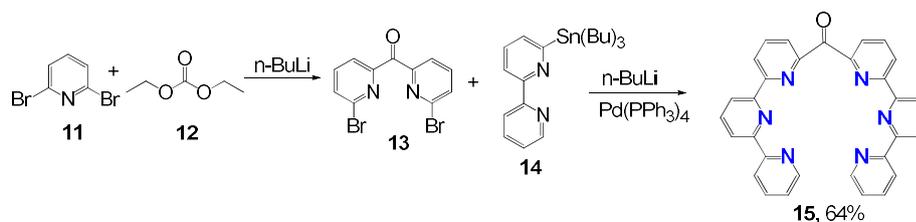


Схема 2. Синтез лиганда **15** [30].

Была исследована координационная способность лиганда **15** в реакциях с ионами Cu^{2+} в соотношении 1:1. В качестве источника Cu^{2+} использовался перхлорат меди(II). В результате был получен биядерный комплекс **16** с двумя отдельными связывающими металл доменами (рис. 4).

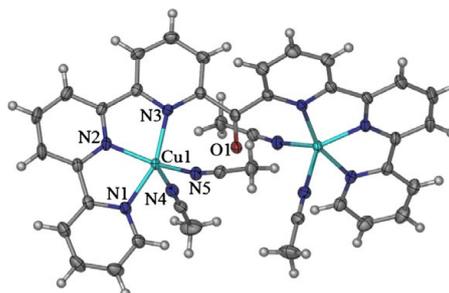


Рис. 4. Кристаллическая структура комплекса **16** [30].

В работе [31] изучали фотофизические свойства семейства металломакроциклов с двумя терпиридиновыми фрагментами, соединенными жестким карбазольным линкером (схема 3). Полученный лиганд **20** вводили в реакцию с солями металлов (Fe^{2+} , Zn^{2+} и Ru^{2+}). В результате происходила самосборка пентаметаллоциклов терпиридин-металл(II)-терпиридин. Комплексы стабильны и образуются необратимо в условиях реакции. Предварительные исследования фотоэлектрохимических характеристик пентаметаллоциклов с ионами железа показали возможность их использования в органических солнечных элементах.

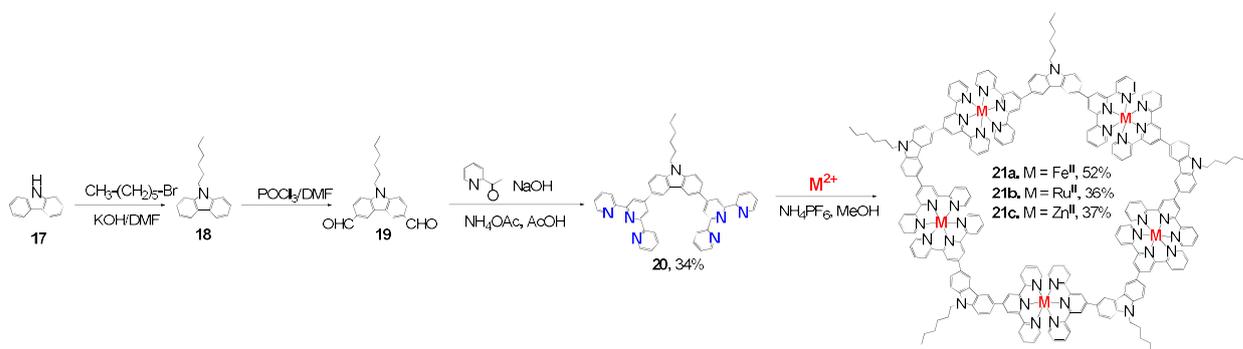


Схема 3. Синтез лиганда **20** и металломакроциклов с Fe(II), Zn(II) и Ru(II) [31].

В работах исследовательской группы Ньюкома [32-36] был получен ряд макроциклических монометаллических и гетерометаллических структур с Ru(II), Fe(II) и Zn(II). В качестве исходного лиганда использовались различные бис-терпиридины (схема

4). На основе лиганда **24a** (L) был получен биядерный комплекс состава $[Cl_3Ru(L)Cl_3]$, который при обработке N-этилморфолином в метаноле переходил в гексаядерный металлокомплекс Ru **28a, b** (рис. 5а). На основе лиганда **24b** и гексагидрата хлорида железа(II) был получен гексаядерный циклический металлокомплекс **28с**, (рис. 5а). При добавлении соли Fe(II) к биядерному комплексу $[Cl_3Ru(L)Cl_3]$ получается гексаядерный гетерометаллический комплекс **28d**, где железо чередуется с рутением (рис. 5а)

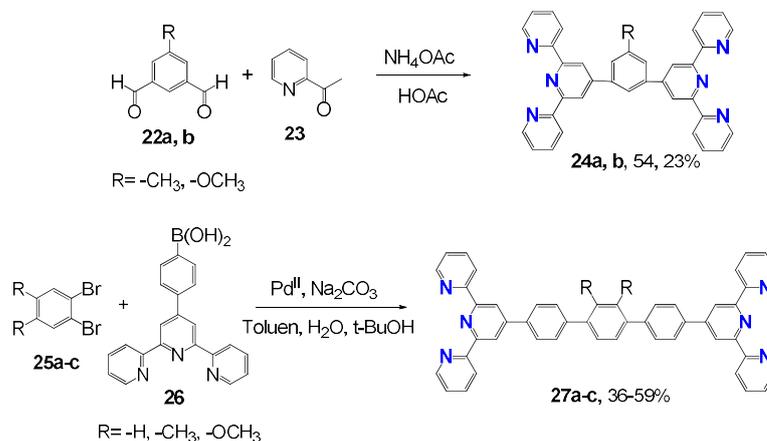


Схема 4. Синтез лигандов **24**, **27** в работах [32-36].

На основе лигандов **27a-c** были получены трехядерные металломакроциклы треугольного строения **29a-c** с Zn(II). Макроциклы получали реакцией **27a-c** и $Zn(BF_4)_2$ с последующим осаждением NH_4PF_6 (рис. 5б).

На основе лиганда **27с** исследовательской группе удалось получить четырехядерный металломакроцикл с железом(II) **30** (рис. 5в)

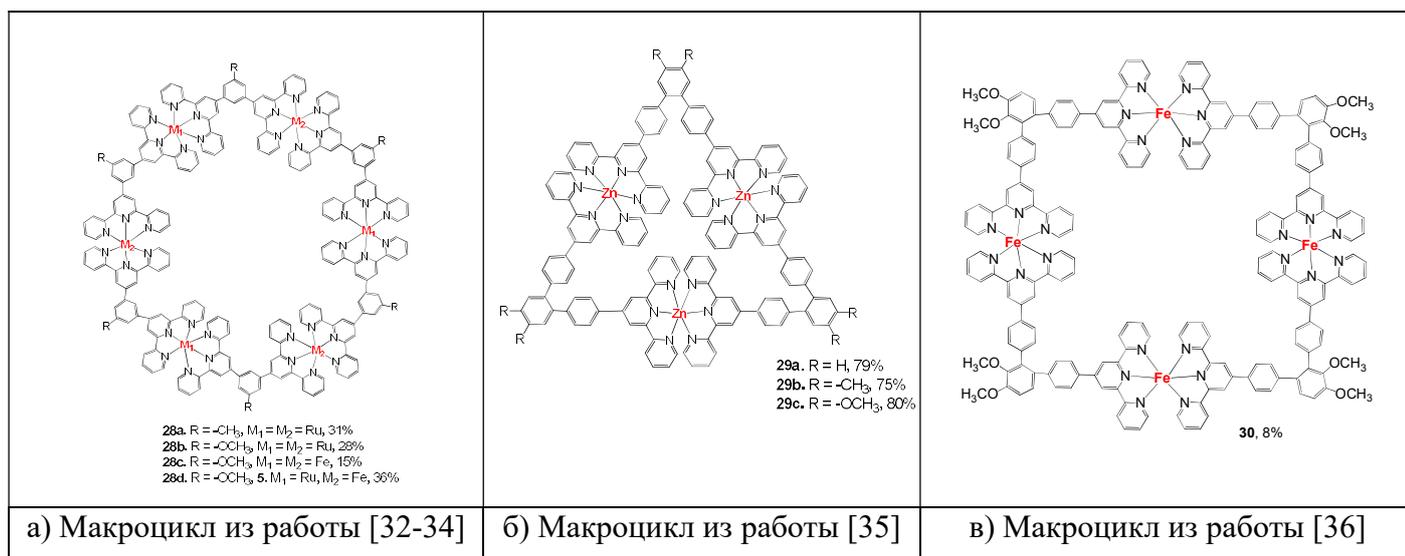


Рис. 5. Структура металломакроциклов.

Макроциклические соединения различной геометрии используются для создания наноразмерных волокон, основанных на полиионно-опосредованной сборке

металломакроциклов, которые в свою очередь применяются в фотонике и электронике в качестве функциональных материалов.

В работе [37] были получены и исследованы бис-терпиридиновые координационные соединения цинка **32a, b**. Два терпиридиновых фрагмента лиганда были связаны жестким мостиком из бис-ангидридов 1,6,7,12-тетра(4-трет-бутилфенокси)перилена-3,4:6,10-тетракарбоновой кислоты и 1,6,7,12-тетра(4-1,1,3,3-тетраметилбутилфенокси)перилена-3,4:6,10-тетракарбоновой кислоты (рис. 6).

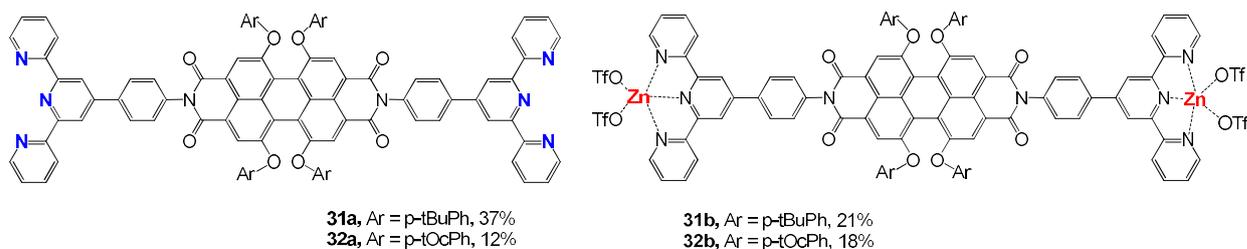
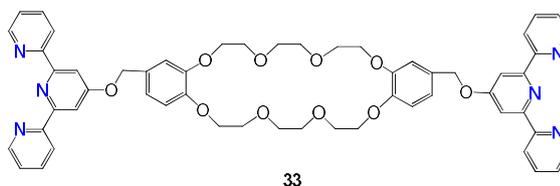


Рис. 6. Структуры лигандов и комплексов, полученных в работе [37].

Выбор такого линкерного фрагмента обусловлен тем, что перилена-бис-имидные красители имеют перспективные флуоресцентные и окислительно-восстановительные свойства и ранее применялись для сборки различных супрамолекулярных структур [38]. Авторам удалось осуществить направленную самосборку координационных полимеров флуоресцентных терпиридин-содержащих перилена-бис-имидов. В частности, было показано, что координация двух терпиридиновых фрагментов с ионами Zn^{2+} обеспечивает образование идеальной супрамолекулярной системы, которая сочетает в себе высокую термодинамическую стабильность с быстрой кинетикой обмена и не оказывает вредного влияния на фотолюминесценцию флуорофора периленабисимида. Полученная система является интересной альтернативой традиционным перилена-бис-имидным полимерам для применения в системах искусственного освещения и в производстве органических светодиодов.

Авторами работы [39] был получен ортогональный координационный полимер на поверхности графита. Низкомолекулярный мономер **33** представлял собой дибензо-24-краун-8 эфира с двумя терпиридиновыми звеньями, которые могут образовывать линейный супрамолекулярный полимер после добавления $Zn(OTf)_2$. Для мониторинга поведения самосборки мономера **33** (рис. 7) а также двойной системы ионов **33**/ Zn^{2+} на поверхности графита использовался метод туннельной микроскопии (STM). Было показано, что на поверхности формируется линейный полимер посредством координационного взаимодействия. Исследование доказывает возможность полимеризации на поверхности и имеет большое значение для изготовления поверхностных супрамолекулярных полимеров.

Рис. 7. Структура мономера **33** [39].

В работе [40] был синтезирован новый бис(терпиридиновый) лиганд с антрахиноновым линкером для пошаговой координации металлов на поверхности золота. На поверхность золотой пластины был хемосорбирован ауофильный бис((4-(4'-(2,2':6',2''-терпиридил)фенилазо)фенил)дисульфид [41], затем его превратили в комплекс с Fe(II), после чего в состав комплекса был введен бис-терпиридин с антрахиноновым линкером **36**, полученный из 1,4-дибромантрахинона **34** и 4'-этинилтерпиридина **35** (схема 5), а затем снова проведена обработка раствором Fe(BF₄)₂ (рис. 8).

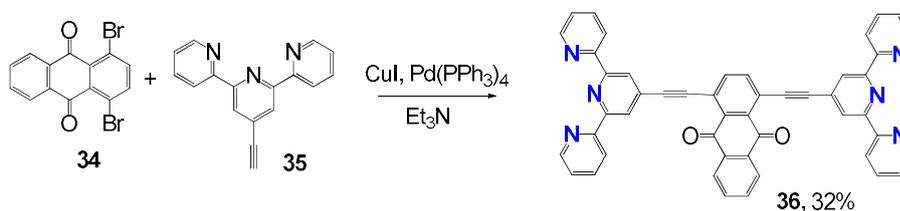
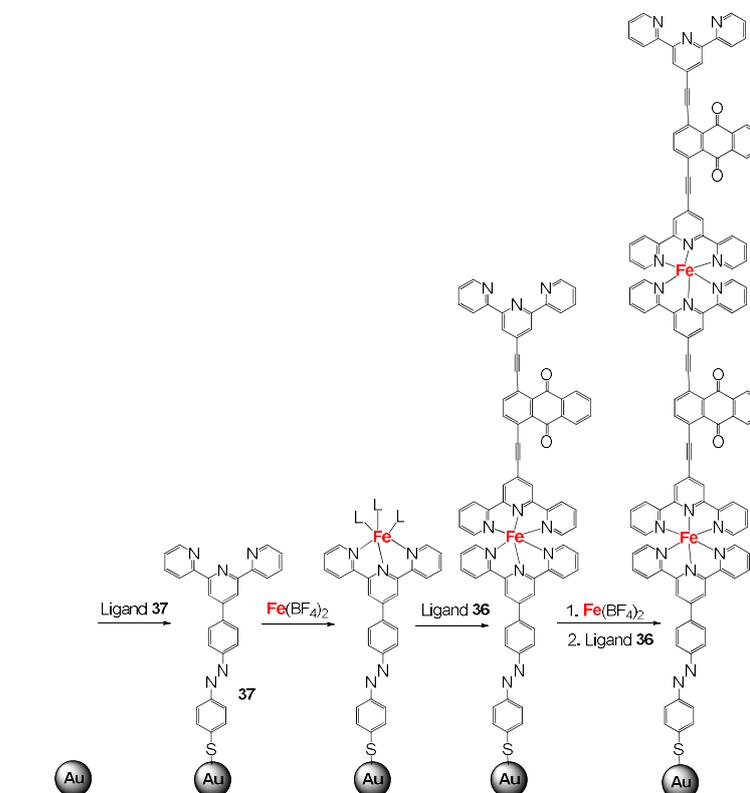
Схема 5. Синтез лиганда **36** в работе [40]

Рис. 8. Схематическое представление получения комплексных «проводов», полученных в работе [40].

Таким образом были получены гомометаллические олигомерные «провода». Такая модификация электродной подложки путем адсорбции и иммобилизации функциональных молекул может послужить основой для создания одномолекулярных электронных устройств.

В работе [42] были получены бис-терпиридиновые мостиковые лиганды **38a, b**, как и в работе [40] для пошаговой координации на поверхности золота. В качестве S-якорного лиганда выступал тот же лиганд **37**, что и в предыдущей работе. Авторам удалось создать гетерометаллические «нанопровода» (рис. 9), где в качестве ионов металлов выступали Co(II) и Fe(II). В результате было показано, что полученные соединения **39a, b** способны переносить электроны на большие расстояния с отличными показателями переноса заряда. Термодинамический анализ показал, что явление переноса электронов в комплексах основано на механизме последовательных «прыжков». Кроме того, на основании оценки эффективности комплексов было показано, что соединение **39a** наиболее эффективно для переноса электронов.

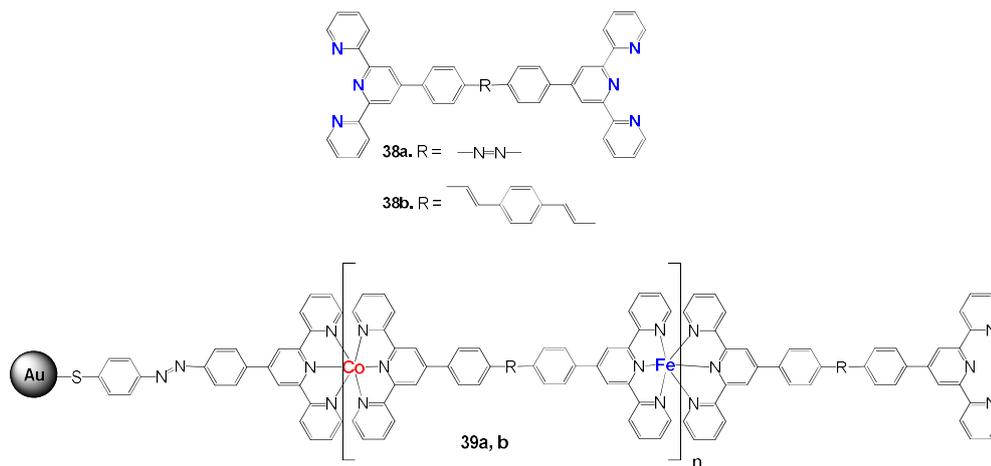


Рис. 9. Схематическое представление комплексных гетерометаллических «нанопроводов» [42].

В 2020 году была представлена работа [43], где был синтезирован металлгель на основе 2,6-бис(2-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенил)амино)этил)пиролло[3,4-f]изоиндол-1,3,5,7(2H,6H)-тетраона **40**, который может образовывать как гидрогели, так и органогели с выдающейся способностью к самовосстановлению в присутствии ионов металлов. Целевой лиганд **40** получали реакцией нуклеофильного присоединения амина и ангидрида. Полимерные органогели получали в результате самосборки бис-терпиридинового мономера **40** с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$.

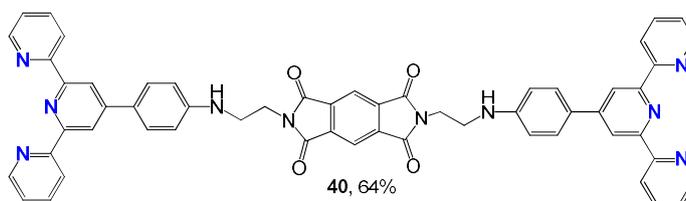


Рис. 10. Структура лиганда **40** [43].

Гелеобразование наблюдалось при введении соли Cu(II) к лиганду при комнатной температуре в течение 5 ч. Интересно, что при введении других солей гелеобразование не происходило, что говорит об уникальности полученной структуры. Такие гелеобразные материалы на основе бис-терпиридина и меди могут быть использованы в области создания мягких материалов, реагирующих на внешние раздражители.

В работе [44] были получены соединения **41a-c**, содержащие два терпиридиновых фрагмента, связанных через гибкие полиэтиленгликольные линкеры ($n=0, 3, 5$) (рис. 11a). Синтетическая стратегия основывалась на взаимодействии соответствующего полиэтиленгликоля с избытком 4'-хлортерпиридина и с КОН в качестве основания.

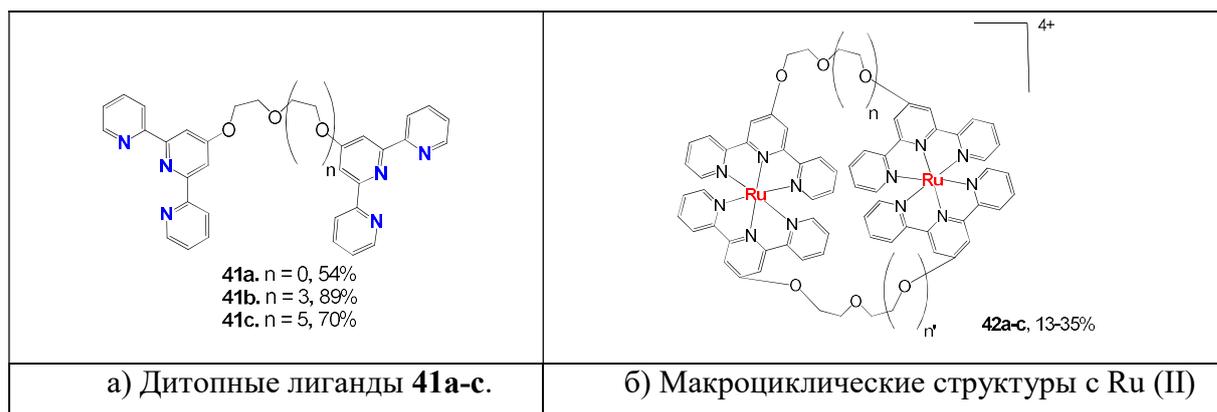


Рис. 11. Лиганды с гибкими мостиками (а) и комплексы на их основе (б) [44]

На основе полученных лигандов и Ru(II) была синтезирована серия металломакроциклов, содержащих два дитопных лиганда с различной длиной линкера (рис. 11б). Такие металломакроциклы могут выступать в качестве катализаторов, сенсоров или рецепторов.

Растворимые гомо- и гетерометаллические координационные полимеры, содержащие катионы переходных металлов (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), были получены в две стадии с использованием политопного бис(терпиридин)-диоксоцикламного лиганда (диоксоциклам = 1,4,8,11-тетраазадициклотетрадекан-5,7-дион) **43a, b**. Полученные супрамолекулярные системы включают в себя два различных фрагмента металлических комплексов, катионы которых расположены как между двумя терпиридиновыми звеньями, так и в макроциклическом каркасе. Были получены хорошо организованные гетерометаллические полимеры, в которых два различных иона металла чередуются в

самоорганизующейся структуре (рис. 12). Синтез таких политопных мостиковых лигандов, содержащих комплексообразующие линкеры, открывает перспективы для дальнейшего развития функциональных надмолекулярных материалов с перспективными магнитными, окислительно-восстановительными, оптическими, электрохромными или специфическими механическими свойствами. На основе таких координационных полимеров создаются самовостанавливающиеся металлоорганические гели, свойства которых сильно зависят от природы металлов, введенных в структуру полимера [45, 46]. В работе [47] были получены металлосупрамолекулярные тонкие пленки. Основываясь на возможности обратимого образования связи металл/лиганд и молекулярного переключения, такие тонкие пленки приспособляются к внешним условиям и демонстрируют ответные реакции на внешние раздражители (электрические, химические и физические).

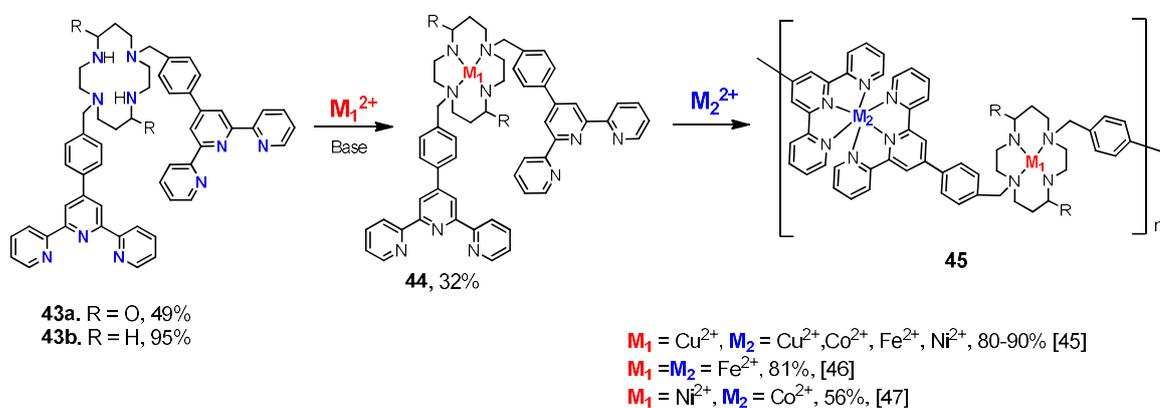


Рис. 12. Схематическое получение полиадерных координационных соединений в работах [45-47].

Бис-терпиридиновые лиганды, соединенные проводящим мостиком, были получены в работе [48]. На основе лигандов **46a-e** (рис. 13а) исследовалась возможность образования металлосупрамолекулярных координационных полиэлектролитов (MEPEs) с ионами Fe^{2+} , Co^{2+} , Ru^{2+} . Лиганды **46b** и **46d** были получены методом одностадийной димеризации типа Сузуки [49]. Синтез лигандов **46c** и **46e** проводили двухстадийным синтезом Кренке [50].

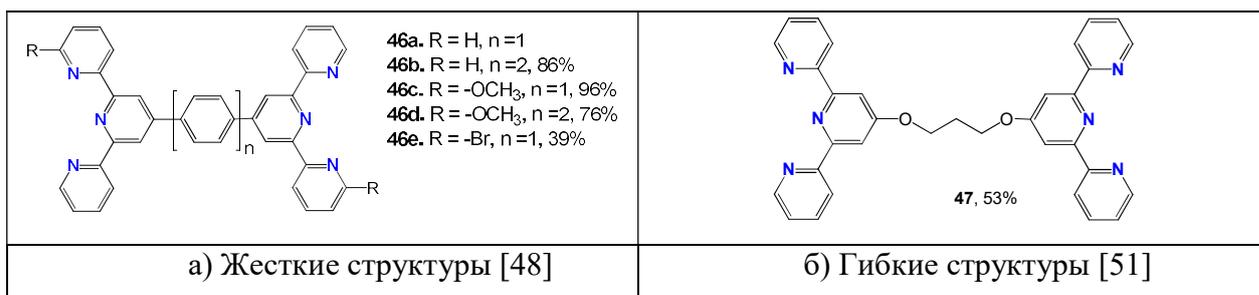


Рис. 13. Лиганды на основе бис-терпиридина с жесткими (а) и гибкими (б) линкерами.

Координационная полимеризация различных МЕРЕ была проведена путем нагревания эквимольного количества лиганда и иона металла в подходящем растворителе (МЕРЕ на основе Co(II) - в MeOH, с Ru(II) - в этиленгликоле при 150 °С, с Fe(II) - в HOAc). Все полученные полимеры хорошо растворимы в органических растворителях и в воде, что делает эти материалы пригодными для работы в различных растворителях, включая экологически чистые водные среды. Полученные материалы обладают электрохромными свойствами, и имеют высокий потенциал для технологических применений, например, в области нанoeлектроники или в создании светодиодных устройств.

В работе [51] было показано, что замена жесткого бензольного линкера в бис-терпиридиновом лиганде на более гибкий пропильный фрагмент в соединении **47** (рис. 13б) приводит к образованию координационных кольцеобразных структур с Co, Ni и Cu из примерно трех-четырёх повторяющихся звеньев, в то время как МЕРЕ на основе лигандов **46a-d** представляют жесткие линейные структуры.

Примером жесткого мостика может служить бипиридин. В работах [52, 53] были синтезированы бис-терпиридины, где в качестве мостика выступали 2,2'- и 4,4'-бипиридины.

В работе [52] был получен лиганд **50** исходя из 4,4'-диметил-2,2'-пиридина **48** и *n*-бромметил-фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **49** (схема 6).

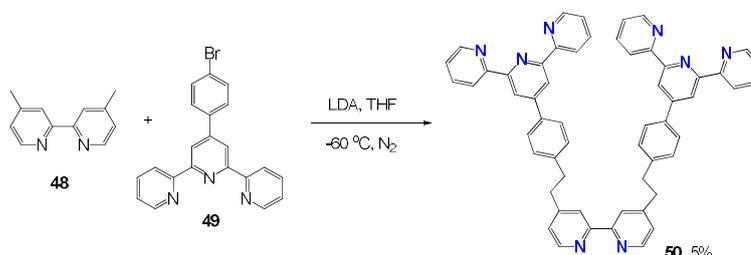


Схема 6. Получение лиганда **50** в работе [52].

На основе лиганда **50** (L) и комплекса Ru(bpy)₂Cl₂ был синтезирован гетерометаллический полимер состава [Ru(bpy)₂LM^{II}]_n⁴ⁿ⁺ (M^{II} = Fe²⁺, Zn²⁺). Полимер имеет линейное строение и может быть получен в виде прочной тонкой пленки на поверхности электродов (например, углеродных или платиновых). Такой полимер обладает фотоактивными окислительно-восстановительными свойствами за счет наличия Ru(II), тогда как второй металл позволяет наращивать структуру полимера путем координации свободных терпиридиновых звеньев. Пленка Ru(II)–Zn(II) проявляет люминесцентные свойства, в то время как пленка Ru(II)–Fe(II) обладает электрохромными свойствами, переходя от темно-красной в восстановленном состоянии Fe(II)–Ru(II) в

оранжево-желтую в состоянии Fe(III)–Ru(II) и бледно-зеленую в еще более окисленном состоянии Fe(III)–Ru(III).

Авторами работы [53] был получен новый бис(терпиридин) **53**, имеющий в составе сопряженный фенилен-виологеновый фрагмент (схема 7).

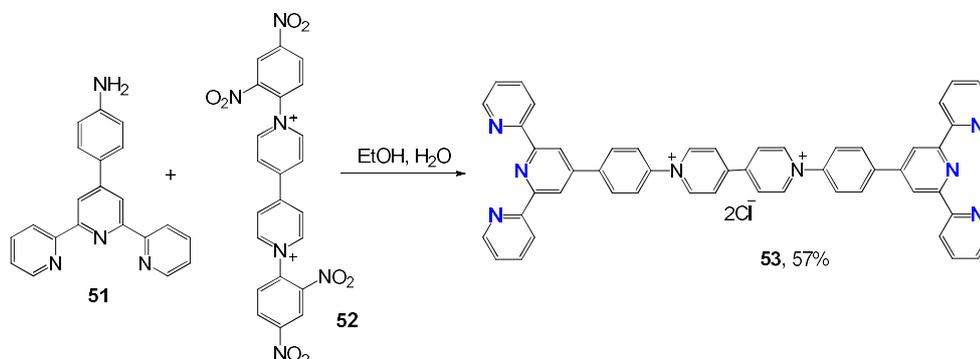


Схема 7. Получение лиганда **53** в работе [53].

Лиганд был синтезирован по реакции Цинке из 4'-(4-аминофенил)-2,2':6',2''-терпиридина и 1,1'-бис(2,4-динитрофенил)-4,4'-бипиридина. Полученное соединение образует комплексы с ионами Fe²⁺ и Ru²⁺ и способно самостоятельно собираться в металло-супрамолекулярные полимеры в растворе, нанесённом на ИТО-стекло.

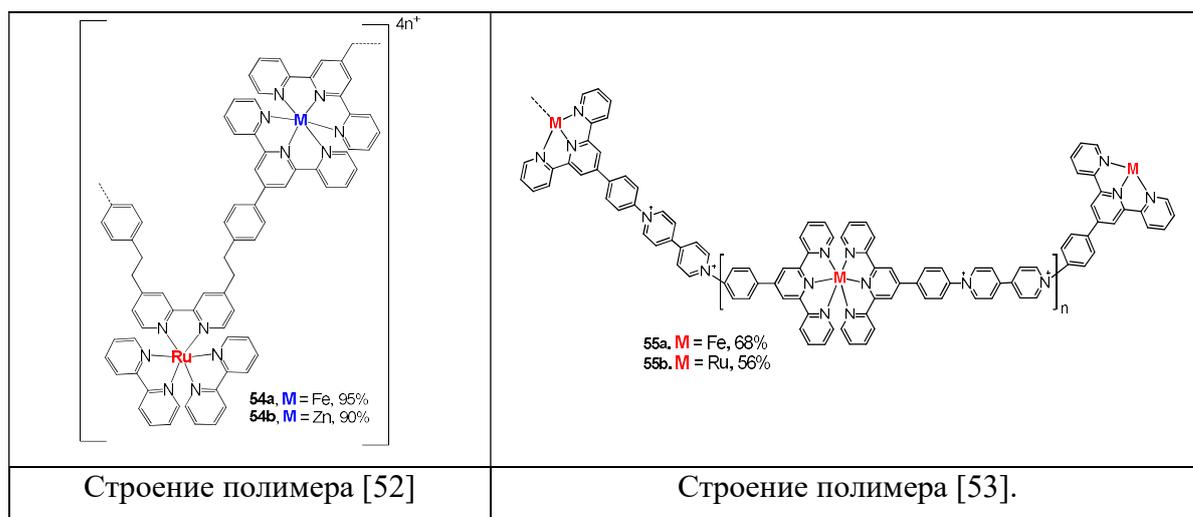


Рис. 14. Структуры координационных полимеров.

Полученный супрамолекулярный полимер меняет окраску с фиолетовой на желто-зеленую при изменении приложенного напряжения от 0 до 0,8В. Полимер сильно поглощает фотоны и флуоресцирует в широком диапазоне длин волн УФ и видимого диапазона.

Таким образом, бис-терпиридиновые лиганды и их координационные соединения имеют широкий спектр применения. Подобные структуры используются для создания координационных полимеров, как элементы органических светодиодов и одномолекулярных устройств, на их основе могут быть получены новые материалы с

заданными структурными, магнитными, оптическими и окислительно-восстановительными свойствами.

2.2.3. Бис-бензазольные лиганды

Производные бензимидазола являются физиологически и фармакологически активными веществами. Такие соединения обладают антиоксидантными, противогрибковыми, противоглистными, противоопухолевыми, противовоспалительными и противомикробными свойствами [54-56]. Кроме того, производные бензимидазола могут использоваться в качестве отвердителей эпоксидных смол, катализаторов и агентов для обработки металлических поверхностей [57].

Рассмотрим несколько работ, посвященных получению бис-бензимидазольных лигандов с мостиковыми фрагментами. Хотя в большинстве случаев такие соединения координируют только один ион металла как тетрадентатные лиганды, они интересны с точки зрения синтетической стратегии получения комплексов на их основе, а также широким спектром применения таких соединений.

В работе [58] был синтезирован 1,1'-(3H,3'H-5,5'-дibenzo[d]имидазол-2,2'-диил)динафталин-2-ол **56** взаимодействием [1,1'-бифенил]-3,3',4,4'-тетрамина с 2-гидрокси-1-нафталдегидом в ДМСО при нагревании. На основе лиганда **56** был создан селективный датчик для определения ионов Cu^{2+} в растворе, основанный на изменении эмиссионных свойств лиганда и комплекса. При взаимодействии лиганда с ионом металла наблюдалось гашение флуоресценции, сопровождаемое заметным изменением поглощения растворов в УФ-диапазоне. Кроме того, было показано, что соединение **56** подходит для использования в стираемых флуоресцентных индикаторных материалах, поскольку комплекс **56a** легко разрушается при введении ЭДТА.

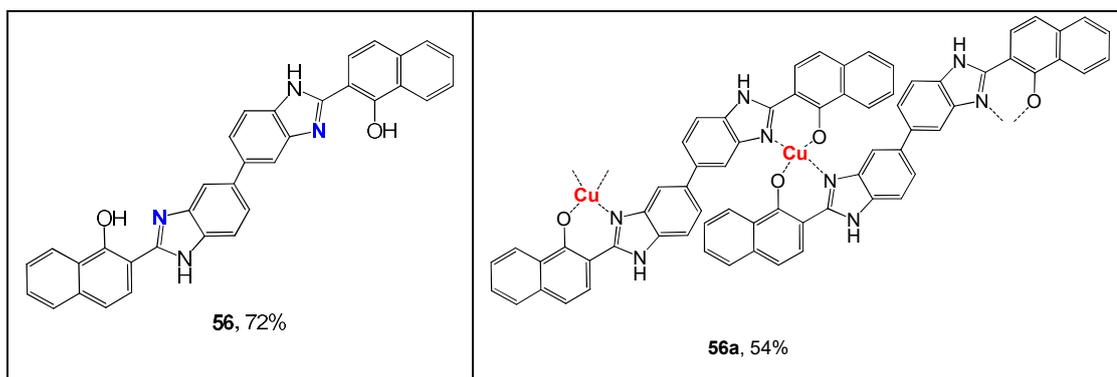


Рис. 15. Структура лиганда **56** и комплекса **56a**, полученного в работе [58].

Авторами работ [59-62] были получены смешанно-лигандные координационные полимеры, где одним из лигандов является бис-бензимидазол, связанный полиметиленовой цепью ($n = 4, 5, 6$, где n – количество $-\text{CH}_2-$ групп). Структура полученных лигандов приведена на рис. 16. На основе соединений **57a-d** и различных

добавок, например, 4-бромбензойной кислоты, 3,5-пиридиндикарбоксильной кислоты [59], 5-метилизофталевой кислоты [60], тетрабромтерефталевой, 5-нитроизофталевой [61], фталевой и 1,4-фенилендиуксусной кислот [62] были синтезированы монометаллические координационные полимеры с Co(II) [59, 61] и Zn(II) [62], а также гетерометаллические с Ni(II) и Co(II) [60]. Структурный анализ всех полимеров показывает, что ароматические карбоксилаты играют важную роль в формировании размерности полимеров, тогда как гибкий бис-бензимидазольный лиганд способен «подстраиваться» под необходимый режим координации. Все полученные соединения обладают электрохимическими и фотолюминесцентными свойствами, делающими возможным их использование в качестве люминесцентных материалов.

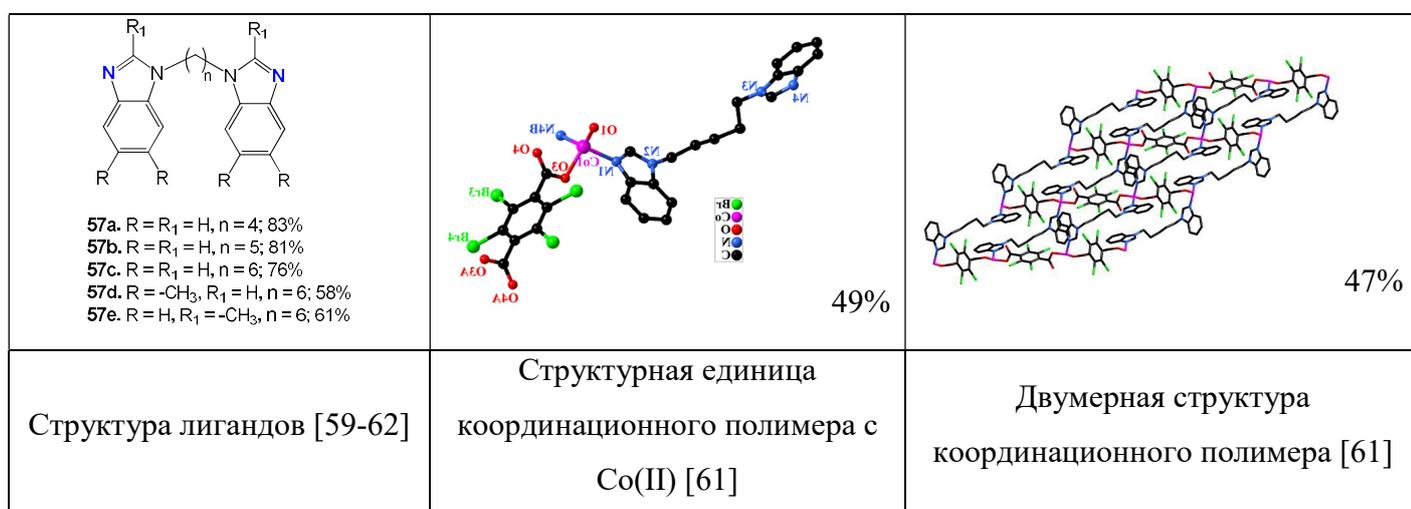


Рис. 16. Строение лигандов [59-62] и координационного полимера, полученного в работе [61].

В работе [63] были синтезированы три координационных полимера Ni(II) с различной архитектурой на основе 1,4-бис(бензимидазол-1-ил)-2-бутилена **58** (рис. 17) и ароматических дикарбоновых кислот: 5-гидроксиизофталевой кислоты **59a**, 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты **59b** и 4,4'-оксидибензойной кислоты **59c**. Как и в работах [59-62], было показано, что дикарбоксилатные анионы играют решающую роль в конструировании тройных координационных полимеров и оказывают существенное влияние на их структурное разнообразие. Полученные полимеры проявляют высокую каталитическую активность в реакции фотодегградации метиленового синего под воздействием ультрафиолетового излучения.

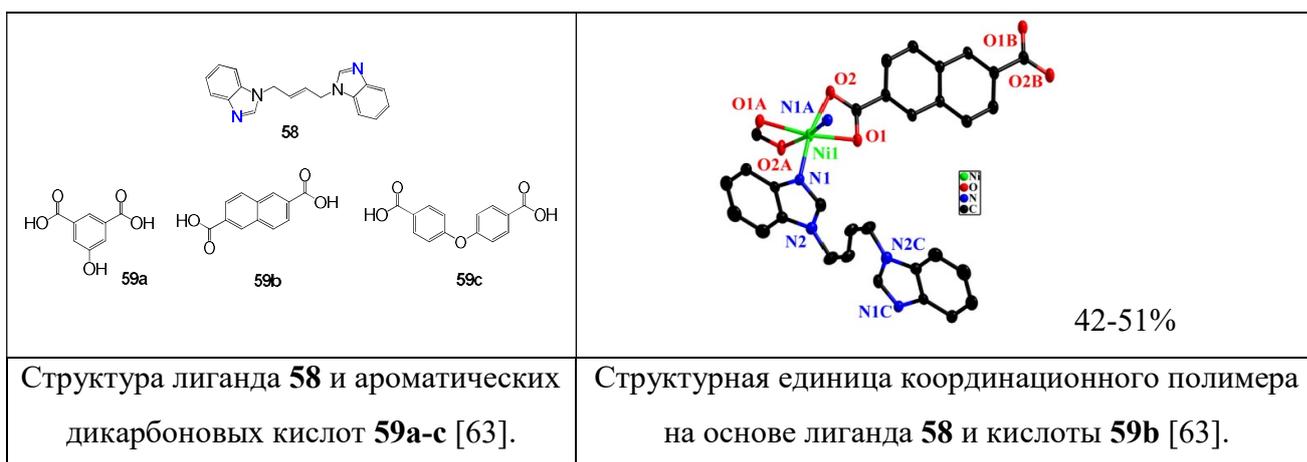


Рис. 17. Структура лигандов и комплексов, полученных в работе [63].

Авторами работы [64] был синтезирован линейный координационный полимер с Zn(II) состава $\{[Zn(L)(5\text{-mip})] \cdot EtOH\}$ **62** ($L = 1,3\text{-бис(бензимидазол-1-ил)-2-пропанол}$ **60** и $5\text{-mip} = 5\text{-метил-изофталева́я кислота}$ **61**) (рис. 18) методом ультразвукового облучения при комнатной температуре. Было показано, что полученный полимер **62** является стабильным и может служить в качестве эффективного и регенерируемого гетерогенного катализатора циклоприсоединения диоксида углерода к эпоксидам в мягких условиях.

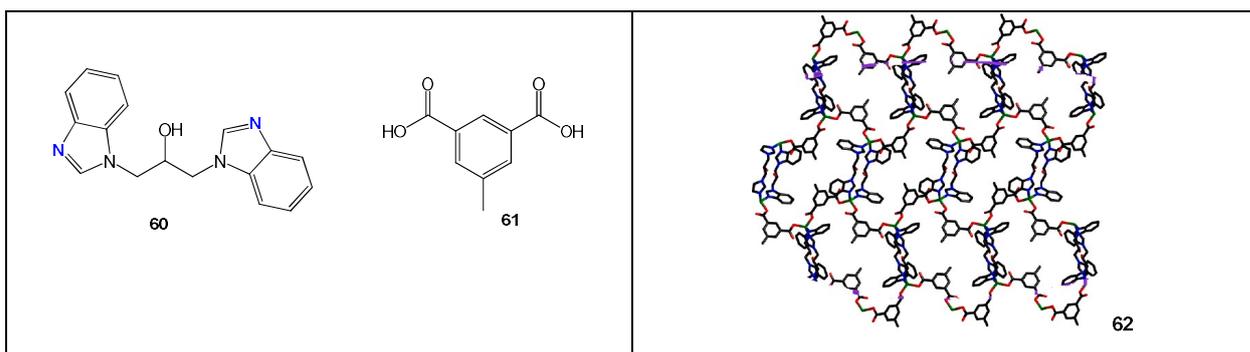


Рис. 18. Двумерная структура полимера **62** и строение структурных единиц **60**, **61**, полученных в работе [64].

В работе [65] были получены координационные соединения Zn(II) и Co(II) **64-67** на основе тиоэфира бис-бензимидазола **63**. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов всех комплексов показал, что они имеют мономерную тетракоординированную природу. Лиганды получали из 2-меркаптометилбензимидазола и 2-хлорметилбензимидазола перемешиванием в метиловом спирте с добавлением метилата натрия. Комплексы получали взаимодействием с хлоридами кобальта (II) и цинка (схема 8).

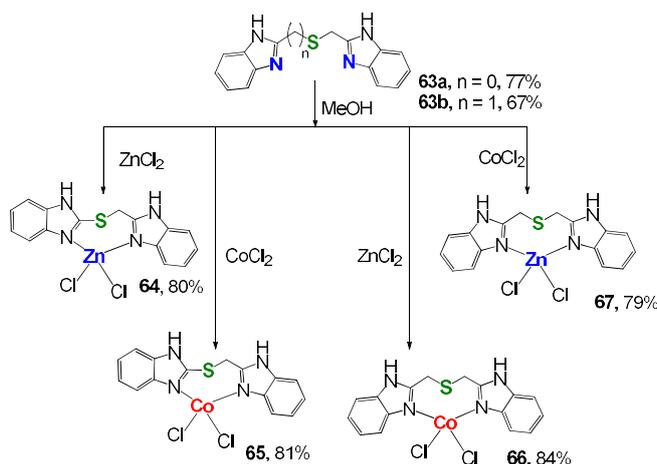


Схема 8. Синтетическая стратегия получения координационных соединений в работе [65].

Полученные соединения были изучены в качестве противомикробных агентов. В большинстве случаев комплексы проявляют антимикробную активность от умеренной до значительной против *Staphylococcus aureus*, *Pichia caribbica* и *Pseudomonas syringae*.

Работа [66] посвящена синтезу серии координационных соединений с Zn(II) и Co(II) на основе трис(2-бензимидазоллилметил)амин **68** (ntb). Было показано, что комплекс состава $[\text{Co}(\text{ntb})\text{Br}]\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{O}$ **69a** ингибирует клеточные линии рака человека Hela и HCT-15, а комплексы **69a, b** и **70a, b** проявляют противомикробную активность в отношении *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli*.

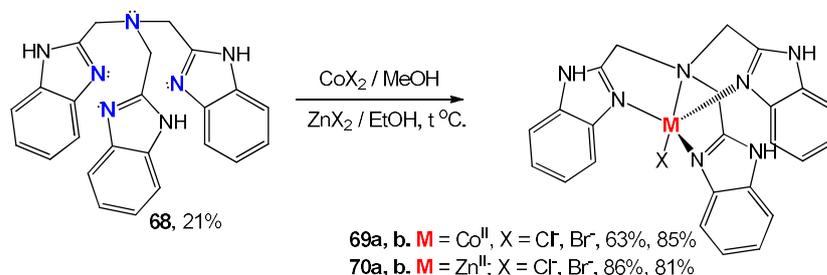


Схема 9. Синтез координационных соединений в работе [66].

Авторами статьи [67] были получены новые би- и полиядерные комплексные соединения Co(II), Zn(II) и Cu(II) с лигандами ряда 1,4-, 1,3- и 1,2-бис-(бензимидазол-1-илметил)-бензола. Соединения **71a-c** были получены из соответствующих дибромксилолов и бензимидазола при нагревании с основанием (карбонат или гидроксид калия) (рис. 19).

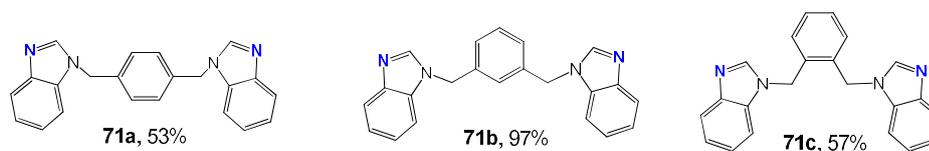


Рис. 19. Строение лигандов, полученных в работе [67].

В реакциях с *para*-дизамещенным лигандом **71a** были получены полиядерные соединения нелинейного строения, похожие на закрученную спираль. С *meta*-замещенным лигандом **71b** образуются биядерные циклические комплексы, а с лигандом **71c** - линейные полимеры (рис. 20). С Cu^{2+} был получен только комплекс с лигандом **71a**, соединение представляет собой двумерную сетку, однако является крайне нестабильным. Координационные соединения **72** были получены с 65-70% выходами.

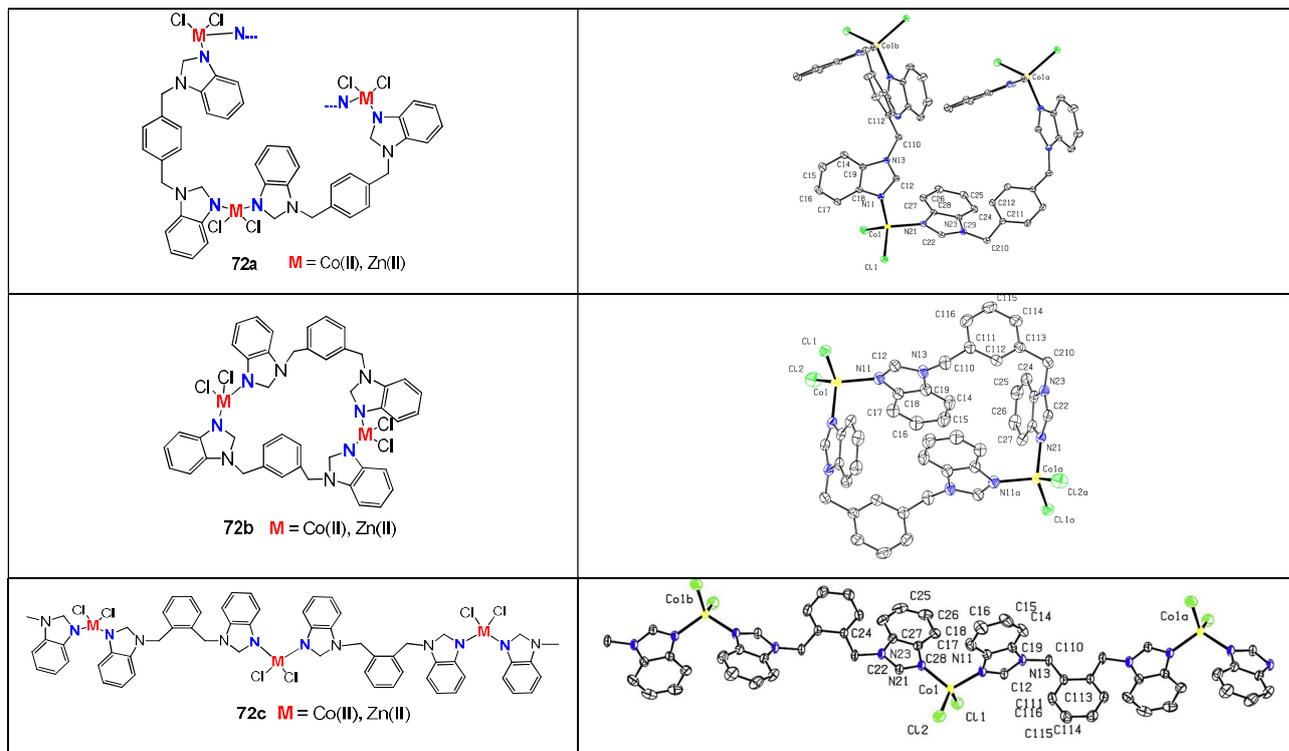


Рис. 20. Структура координационных соединений, полученных в работе [67].

В результате работы было показано, что структура координационных соединений сильно зависит от стерических факторов и от пространственного расположения лигандов, а также от природы металла и его координационных способностей. Полиметаллические соединения с линейной структурой могут послужить основой для создания самособирающихся металлоорганических каркасов (MOF).

Три новых производных бис-бензимидазола **77a-c** были синтезированы в работе [68] для разработки бифункциональных флуоресцентных сенсоров для быстрого и высокоселективного обнаружения Fe^{3+} .

Синтез осуществляли в две стадии; на первой - проводили реакцию 2,6-нафталиндикарбоновой кислоты **73** с 4,5-диметил-1,2-фенилендиамином **74** в полифосфорной кислоте при нагревании [69]. На второй - продукт **75** вводили в реакции с соответствующими 1-бромалканами **76a-c** в присутствии гидроксида натрия [70] (схема 10). При добавлении к раствору данных лигандов ионов железа(III) появляется окраска,

интенсивность которой линейно зависит от концентрации ионов железа, что дает возможность их количественного обнаружения.

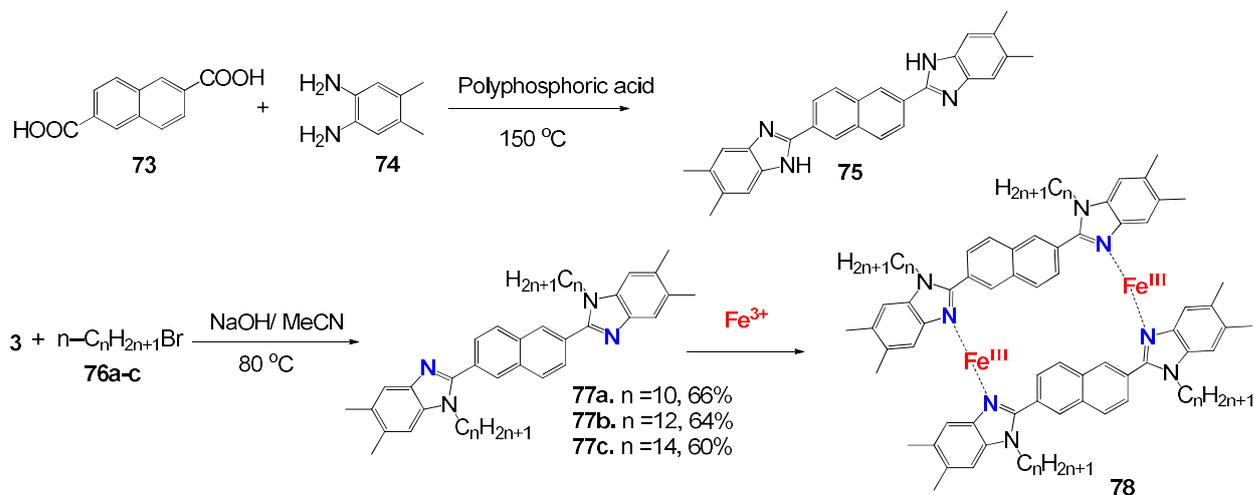


Схема 10. Синтез лигандов **77a-c** и строение комплекса **78**, получающегося в результате захвата ионов Fe³⁺ [68].

Исследование механизма возникновения окраски подтверждают, что атом N в C=N бензимидазольного кольца лиганда **77a** может связываться с ионом Fe³⁺. Сенсоры **77** могут стабильно работать в растворе с широким диапазоном pH = 4-13 и быстро реагировать на изменение концентрации Fe³⁺ со временем отклика ~10 с.

Работы [71, 72] описывают синтезы симметричного и несимметричного комплексов Ru(II) **80**, **81** на основе 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридина **79**. Исходный лиганд получали [73] реакцией пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты с фенилендиамином в фосфорной кислоте при нагревании. Комплекс **80** способен связываться с ДНК; интенсивность флуоресценции комплекса уменьшается с ростом концентрации ДНК.

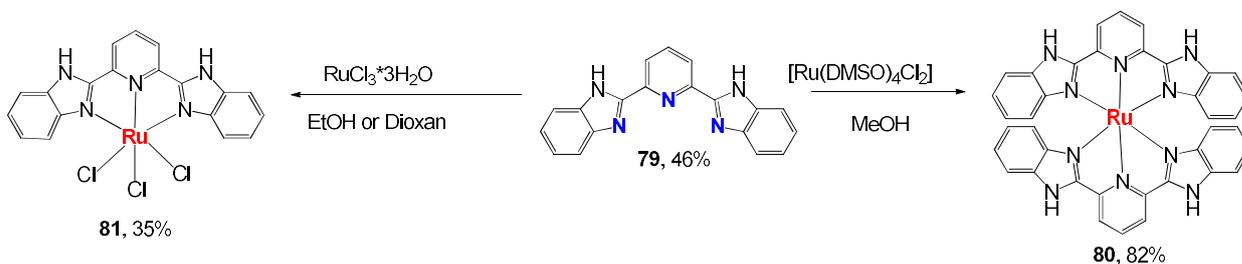


Схема 11. Синтез комплексов **80**, **81** в работах [71, 72].

Комплекс **81** был синтезирован как прекурсор для получения гетеролептических координационных соединений, где в качестве других координирующих фрагментов выступали 4'-(4-пиридил)терпиридин и 1,10-фенантролин. Такие комплексы интересовали авторов с точки зрения изучения механизма переноса заряда «металл-лиганд» в зависимости от природы дополнительного N-координирующего лиганда.

Одной из недавно опубликованных работ, посвященных бис-бензимидазолам, является статья [74]. В этой работе были синтезированы 6-бис(1-гептилбензимидазол-2-ил)пиридин **82** и его моноядерные комплексы с Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) и Zn(II). Лиганд был синтезирован по реакции 2,6-бис(бензимидазол-2-ил)пиридина с 1-бромгептаном в присутствии гидроксида натрия. Комплексы с общей формулой $[M(L)Cl_2]$ были получены реакцией лиганда с хлоридами металлов в соотношении 1:1. Было показано, что полученные соединения **83a-e** ведут себя как тридендантные лиганды с двумя координирующими атомами азота имидазола и одним пиридиновым.

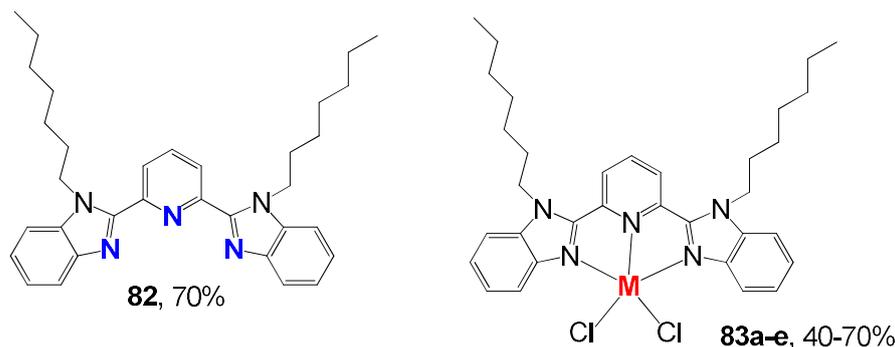


Рис. 21. Структура лиганда **82** и координационных соединений **83a-e** [74].

Примером несимметричных N-замещенных бис-бензимидазольных лигандов, связанных через пиридин, могут служить соединения **85a-e**, полученные в работе [75]. Синтез осуществлялся на основе лиганда **79** путем его алкилирования галогенидами **84a-e** в присутствии гидрида натрия (схема 12).

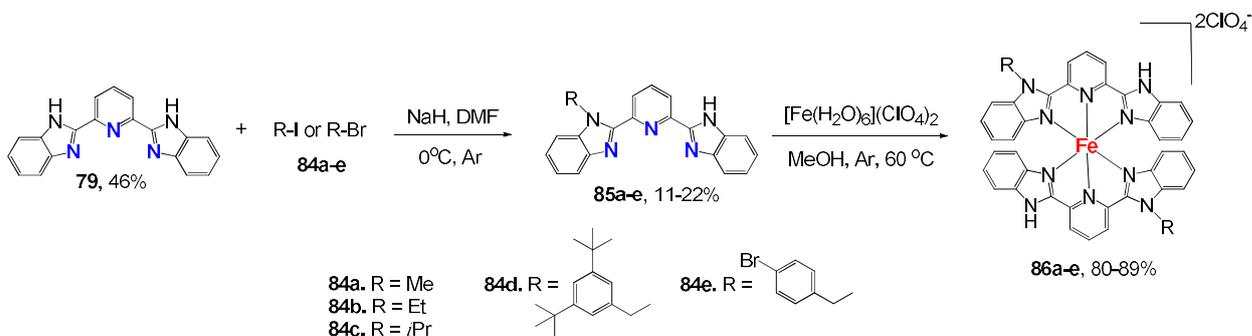


Схема 12. Синтез лигандов и комплексов в работе [75].

Комплексообразование **85a-e** с гексагидратом перхлората железа(II) дало набор гексакоординированных комплексов **86a-e**, преимущественно низкоспиновых диамагнитных при комнатной температуре.

Другим классом N-донорных лигандов являются соединения на основе бензотриазола и его производных. Популярной в последнее десятилетие стратегией конструирования лигандов такого типа было включение в состав молекулы двух 1,2,3-триазольных фрагментов, непосредственно соединенных друг с другом, либо получение

бис-бензотриазольных фрагментов с различными линкерами. Такие лиганды расширили набор возможных координационных соединений за счет введения в линкер дополнительных координационных центров, а также различной гибкости линкерных фрагментов.

Шмидер и соавторы опубликовали ряд работ, посвященных синтезу бис-бензотриазольных лигандов. В одной из работ [76] был синтезирован новый гомохиральный металлоорганический каркас $[Zn_5(OAc)_4(bibta)_3]$, содержащий ахиральный линкер (bibta = 1H,1'-H-5,5'-бибензо[d][1,2,3]триазол **88**) (Схема 13). Реакция лиганда **88** с $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ в N-метилформамиде дает пентаядерный комплекс **89**, который может служить предшественником для синтеза изоструктурных каркасов с редокс-активными металлическими центрами, что демонстрирует пост-синтетический обмен Zn^{2+} на Co^{2+} .

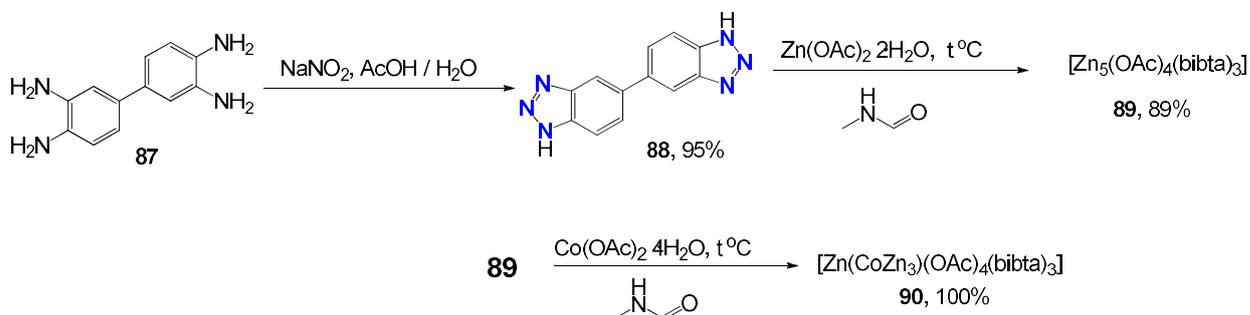


Схема 13. Стратегия получения лигандов и координационных полимеров [76].

В двух других работах этих авторов были синтезированы металлоорганические каркасы на основе цинка **92** [77] и меди **93** [78] с лигандом $H_2-tqpt = 6,6,14,14$ -тетраметил-6,14-дигидрохиноксалино [2,3-*b*]феназинбистриазол **91**. Интересно, что дополнительные атомы азота пиразина не участвуют в координации металла, и связывание триазольных звеньев лиганда остается таким же, как и в аналогичных соединениях с более простыми линкерами. Возможен также пост-синтетический обмен периферических тетраэдрических атомов $Zn(II)$ на редокс-активные ионы $M(II)$ (Co , Ni , Cu). Для координационного соединения меди интересно, что при реакции с безводным хлоридом меди(II) образуется комплекс состава $[(Cu^I)_2tqpt]$, то есть ионы меди(II) восстанавливаются в процессе синтеза. По данным РСА три кристаллографически независимых иона $Cu(I)$ имеют различную (линейную, тригональную и тетраэдрическую) геометрию, в то время как лиганд демонстрирует тот же режим координации, что и в работе [77]. Последний комплекс способен обратимо связывать молекулы монооксида углерода своими тригональными сайтами $Cu(I)$.

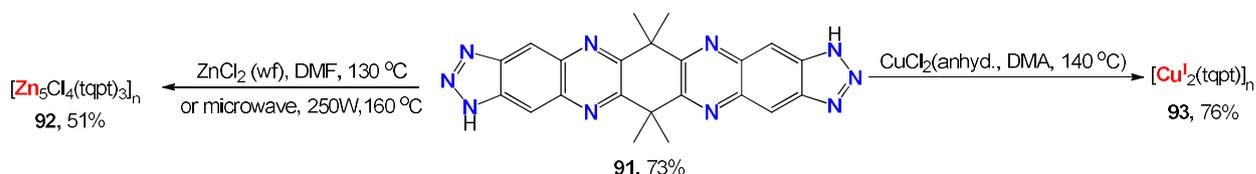


Схема 14. Синтез координационных полимеров на основе лиганда **91** [77, 78].

На сегодняшний день имеется ряд работ, посвященных синтезу лигандов на основе 1,10-бис(бензотриазола). Чтобы обеспечить контролируемую гибкость системы, между двумя бензотриазольными звеньями вводятся линкерные группы, в качестве которых используются короткие полиметиленовые цепочки $(-\text{CH}_2)_n$ ($n=1-6$). Синтез таких соединений проводят реакцией бензотриазола с дибромалканами. На основе этих лигандов получены координационные соединения с Cu [79-81], Ru [81] и Co [82], и показана зависимость структуры образующихся комплексов от положения замещенного атома азота, от длины полиметиленового линкера, а также получено большое количество координационных полимеров разной структуры (линейные, циклические, одно- и двумерные координационные полимеры и др.).

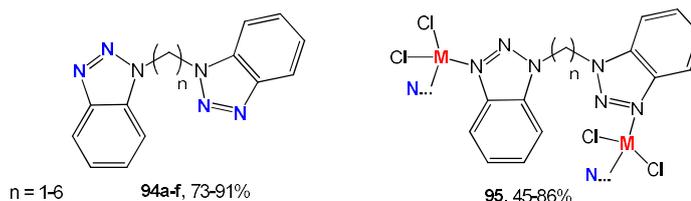


Рис. 22. Общая структура лигандов и структурные единицы полимеров [79-82].

В работе [83] сообщается о нелинейно-оптических свойствах третьего порядка для одномерных координационных полимеров состава $[\text{Ni}(\text{bbtp})_2(\text{NCS})_2]_n$ и $[\text{Co}(\text{bbtp})_2(\text{NCS})_2]_n$, синтезированных реакцией 1,10-(1,3-пропилен)бис-(1H-бензотриазола) **94c** (bbtp) и KSCN с хлоридами никеля(II) (рис. 23) и кобальта(II). Полученные изоструктурные лентообразные соединения демонстрируют сильное нелинейное оптическое преломление, при этом комплекс на основе никеля демонстрирует лучшие нелинейно-оптические поглощающие эффекты (коэффициент нелинейного поглощения $\alpha_2=1,4 \cdot 10^{-9} \text{ мВт}^{-1}$).

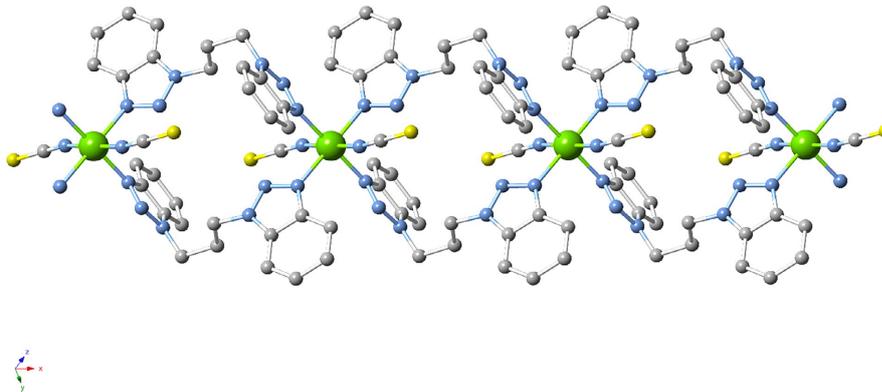


Рис. 23. Одномерная кристаллическая структура полимера, полученного в работе [83].

Аналогичные описанным выше лигандам бис(бензотриазол)-диоксоалкановые лиганды **96a-c** были получены с использованием 1-гидроксибензотриазола. Авторы работы [84] получили изоскелетные полимерные соединения $[\text{CuBr}_2(\text{bbdp})]_2$ и $[\text{CuCl}_2(\text{bbdp})]_2$ (bbdp = бис(бензотриазол-1-ил)-1,3-диоксапропан) (рис. 24).

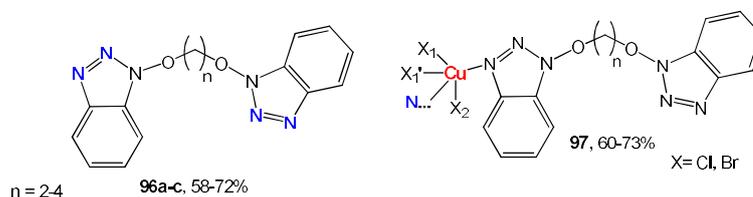


Рис. 24. Структура лигандов и координационных единиц [84].

Другие исследователи [85] использовали структурно подобный селеновый аналог соединения **96e** - бис((бензотриазол-1)-ил)метилселен (bbms) **98** (рис. 25) для создания линейного координационного полимера состава $[\text{Co}(\text{bbms})_2(\text{NCS})_2]_n$ для тестирования его на супероксиддисмутазную активность.

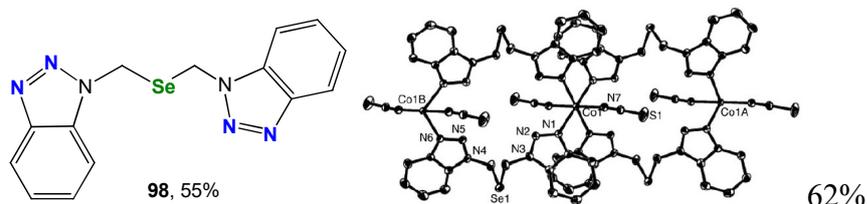


Рис. 25. Структура лиганда **98** и координационного соединения, полученных в работе [85].

Другой класс бис(бензотриазольных) лигандов представляет собой соединения с ароматическим кольцом между бензотриазольными фрагментами, представляющим собой «полужесткий» линкер с меньшей степенью гибкости [86]. К этой категории относятся 1,4-бис((бензотриазол-1-ил)метил)бензол (bbpm) **99a**, 1,3-бис((бензотриазол-1-ил)метил)бензол (bbmm) **99b** и 1,2-бис((бензотриазол-1-ил)метил)бензол (bbom) **99c**, в которых линкер связывает бензотриазольные звенья соответственно в *пара*-, *мета*- и *орто*-положениях бензольного кольца.

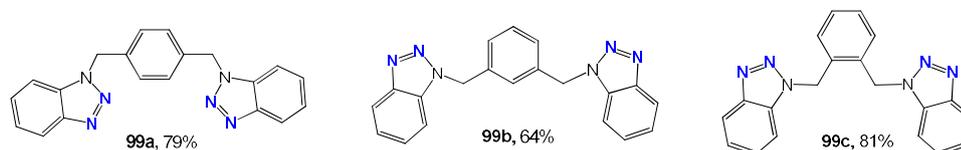


Рис. 26. Строение соединений **99a-c**, полученных в работе [86].

На основе лигандов **99b** и **99c** была получена серия координационных одно- и двумерных полимеров с Co(II) состава $[\text{Co}(\text{bbmm})\text{Cl}_2]_n$, $[\text{Co}_2(\text{bbom})_2\text{Cl}_4]_n$ и $[\text{Co}_2(\text{bbom})_2\text{Br}_4]_n$ с выходами 23-74% и показано, что получение координационных соединений и превращение их в полимерные структуры различного порядка обусловлено температурными режимами, при которых проводится реакция (рис. 27) [87].

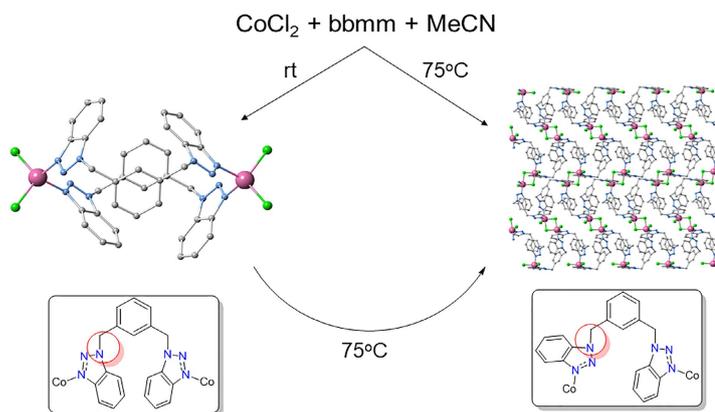


Рис. 27. Зависимость структуры координационного соединения от температурных режимов реакции [87].

На основе полученных результатов были подобраны условия для синтеза координационных полимеров с Cu(II) на основе лиганда **99c**; такие соединения могут быть использованы в качестве катализаторов. В частности, был получен полимер состава $[[\text{Cu}(\text{bbom})_2(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2]_n$, который представляет собой полимерную лентоподобную структуру с октаэдрической координацией Cu(II). Полимер проявляет каталитическую активность как гомогенный катализатор синтеза замещенных 1,4-дигидропиридинов. Было установлено, что данный полимер активирует ранее неизвестную реакцию между симметричными электронно-обогащенными арилальдазинами и алкилпропиолатами с образованием 5-арил-1-(бензилиденамино)-1,4-дигидропиридина с выходом 68%. В ходе исследований также были получены полимерные соединения состава $[\text{Cu}(\text{bbom}(\text{NO}_3)_2)]_n$ и $[\text{Zn}(\text{bbom})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2]_n$, но они не проявили каталитических свойств [88].

2.2.4. Лиганды на основе имидазола, триазола и тиазола

Пентациклические азотсодержащие гетероциклы являются перспективными соединениями для координационной химии. Имидазольное кольцо является донором водородной связи в анионных рецепторных системах. В свою очередь, кислотность протона NH имидазола зависит от электронных свойств заместителей в имидазольном цикле. Присутствие донорного атома азота внутри имидазольного цикла способствует селективному связыванию катионов за счет чего имидазол и его производные могут выступать в качестве сенсоров на ионы различных металлов. В свою очередь триазольное кольцо содержит три атома азота и, следовательно, обладает несколькими режимами координации. Такие соединения легко подвергаются модификации и способны связываться с другими аза-гетероциклами, что приводит к образованию более сложных производных с расширенными координационными возможностями [89-91].

Тиазол является мультидонорным гетероциклическим лигандом, обладающим за счет атома серы и азота универсальной координационной способностью по отношению к

различным ионам переходных металлов; тиазол и его производные привлекают значительное внимание в качестве биоактивных координационных соединений [92-94]. Производные на основе полифункциональных производных тиазолов, изотиазолов и тиadiaзолов играют важную роль в создании металлоорганических каркасов и функциональных материалов [94, 95]. Мы выбрали эти лиганды для представления в литературном обзоре, поскольку в нашей работе исследуются дитопные лиганды с такими структурными фрагментами.

В работе [96] были получены координационные полимеры с 1,4-бис(имидазол-1-ил)бутаном **100** и солями меди(I). Целью работы было изучить влияние температурных режимов на сборку координационных полимеров, для этого проводили сольвотермические реакции CuI и CuBr с эквимолярным количеством лиганда в избытке йод(бром)бензола в ацетонитриле при 150 °C и 170 °C, соответственно. В результате было показано, что реакции, проводимые с CuI, дают два разных продукта **101**, **101a**, в зависимости от температуры, тогда как аналогичные реакции с CuBr дают один и тот же продукт **102** (рис. 28).

Соединение **101** содержит кластерные ядра $[Cu_2(\mu-I)_2]$, которые связаны перемычками для создания двумерной сети в то время как соединение **101a** состоит из смешанных кластерных ядер $[Cu_2(\mu-I)_2]$ и $[Cu_4(\mu_3-I)_4]$, которые соединены между собой мостиковыми перемычками, образуя редкую двумерную сеть. Соединение **102** содержит ионы Cu^+ и звенья $[CuBr]$, которые связаны между собой, образуя одномерную цепь.

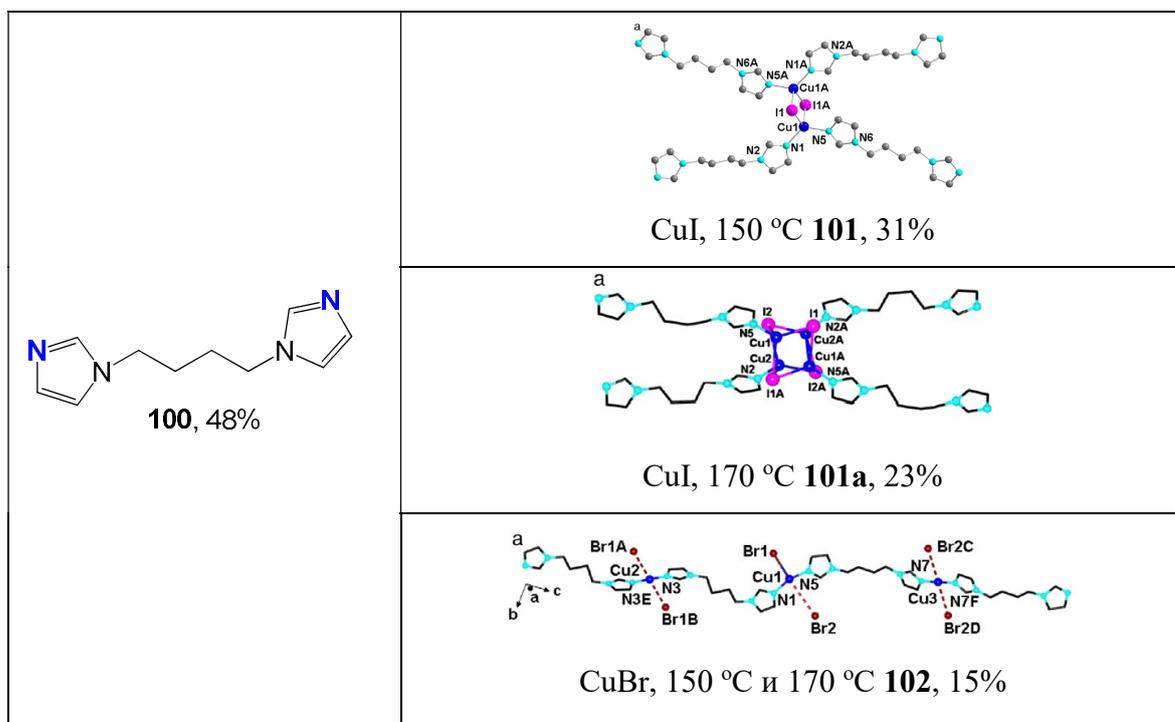


Рис. 28. Структура лиганда и координационных полимеров [96].

Авторами работы [97] были получены координационные полимерные структуры на основе 1,4-бис((1H-имидазол-1-ил)метил)бензола (bix) **103**. Исходный лиганд получали реакцией имидазола с α,α' -дихлор-*n*-ксилолом в метаноле с добавлением карбоната калия. Смесь лиганда и гексагидратов нитрата цинка и кобальта в 5 мл дистиллированной воды, герметично закрывали и нагревали при 160 °С в течение 3 дней. В результате были получены одномерный полимер на основе цинка, состава $\{[\text{Zn}(\text{bix})_{2.5}](\text{NO}_3)_2 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}\}_n$ **104a** и трехмерный – на основе кобальта - $\{[\text{Co}(\text{bix})_3](\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ **104b** (рис. 29). Было показано, что такие соединения устойчивы на воздухе и во влажных условиях, кроме того, они термоустойчивы и разлагаются лишь при ~ 200 °С, что говорит о возможности применения таких соединений в органической нанoeлектронике.

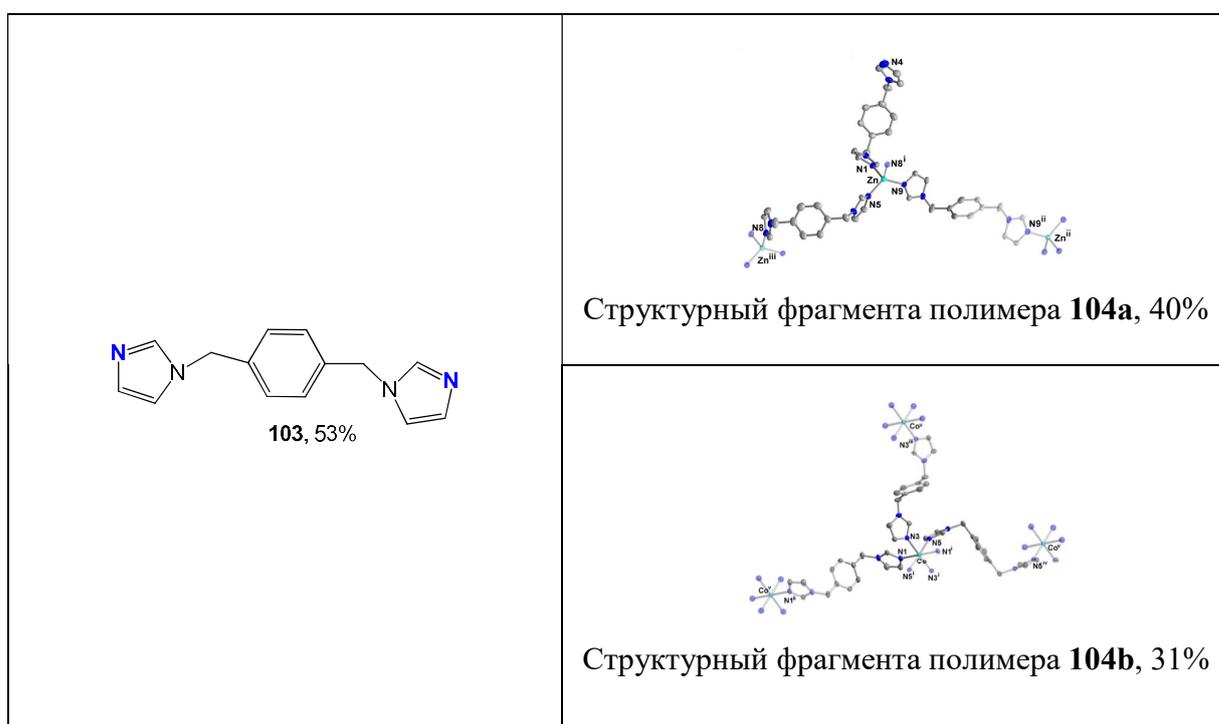
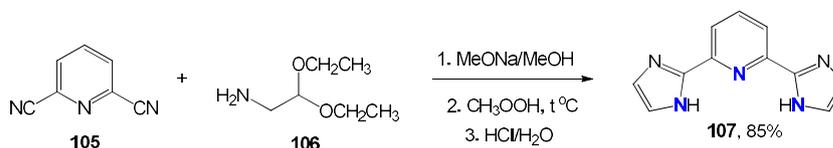


Рис. 29. Структура лиганда и структурных единиц координационных полимеров из [97].

В работе [98] авторы предложили синтез координационных соединений Co (II) и Ni(II) на основе 2,6-бис(имидазол-2-ил)пиридина (ipi) **107** (схема 15).



В результате были получены координационные соединения состава $[\text{M}(\text{ipi})_2]\text{Cl}_2$, где $\text{M} = \text{Co}(\text{II}), \text{Ni}(\text{II})$. Авторы предполагают, что при соответствующих условиях, данные координационные соединения смогут образовывать MOF.

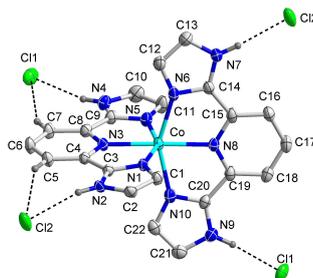


Рис. 30. Строение координационного соединения состава $[\text{Co}(\text{ipi})_2]\text{Cl}_2$ [98].

В работе [100] представлен новый координационный полимер состава $\{[\text{Ni}(\text{dia})(\text{oba})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_2\text{O}\}_n$ на основе 9,10-бис(имидазол-1-ил-метил)антрацена **108** (dia) и гибкого ароматического карбоксилата - 4,4'-оксибис(бензойная кислота) **109** (oba) (рис. 31). Было показано, что полимер устойчив при температурах до 160 °С, после чего он постепенно теряет воду. Авторы предполагают, что на основе данного полимера можно будет разработать люминесцентный хемосенсор.

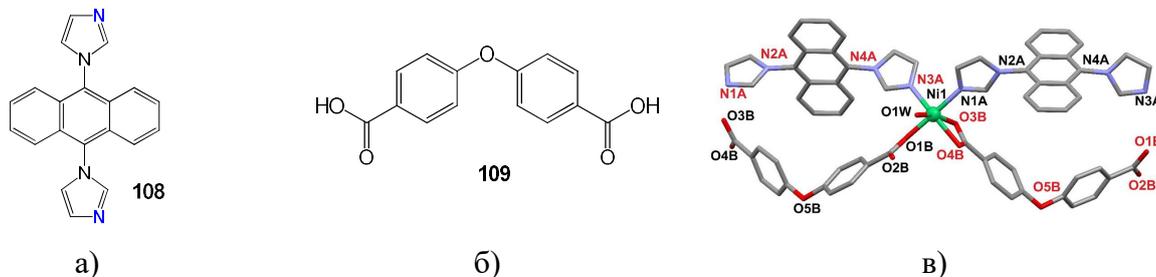


Рис. 31. Строение лигандов **108**, **109** и структурная единица координационного полимера [100].

Авторами работы [101] были получены комплексы Ni(II) и Cu(II) с тремя лигандами ряда бис(имидазол-1-ил)метана **110a-c** (схема 16). Принцип получения такого класса соединений был описан в работе [102].

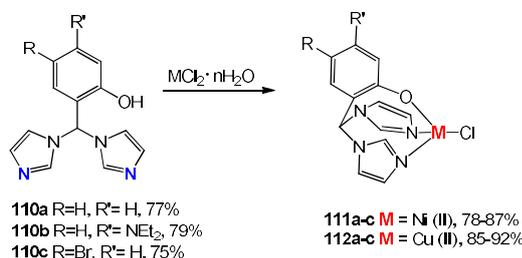


Схема 16. Строение лигандов и комплексов, полученных в работе [101].

Спектральные исследования показали, что у комплекса никеля(II) – искаженная тетраэдрическая геометрия, а у комплексов меди(II) – плоско-квадратная. Координационные соединения **111c**, **112c**, содержащие электроноакцепторную группу (Br)

в лиганде, проявляют более высокую антимикробную активность чем стрептомицин по отношению к *Bacillus cereus* и *Streptococcus faecalis*.

Комплексы меди(II) **112a, b** показали высокую реакционную способность по отношению к свободнорадикальным реагентам (ABTS, DPPH и H₂O₂). Цитотоксическая активность *in vitro* лигандов и их комплексов с Ni(II) и Cu(II) была протестирована на раковых клетках человеческой аденокарциномы молочной железы (MCF-7), шейки матки (HeLa) и легкого (A549) и нормальных клетках дермальных фибробластов человека (NHDF). Соединение **112b** проявляет более высокую цитотоксическую активность, чем другие комплексы, против всех протестированных раковых клеточных линий.

На основе того же класса - бис(имидазол-1-ил)метанов с другими заместителями в работе [103] были синтезированы координационные соединения с Cu(II) для построения 3D супрамолекулярных каркасов. В качестве лигандов были использованы бис(2-имидазол-2-ил)метан (bim) **113** и бис(2-имидазол-2-ил)метиламинометан (hbimam) **114** (рис. 32). Данные лиганды хороши тем, что в дополнение к сайтам связывания металлов они способны образовывать водородные связи и участвовать в π -взаимодействиях.

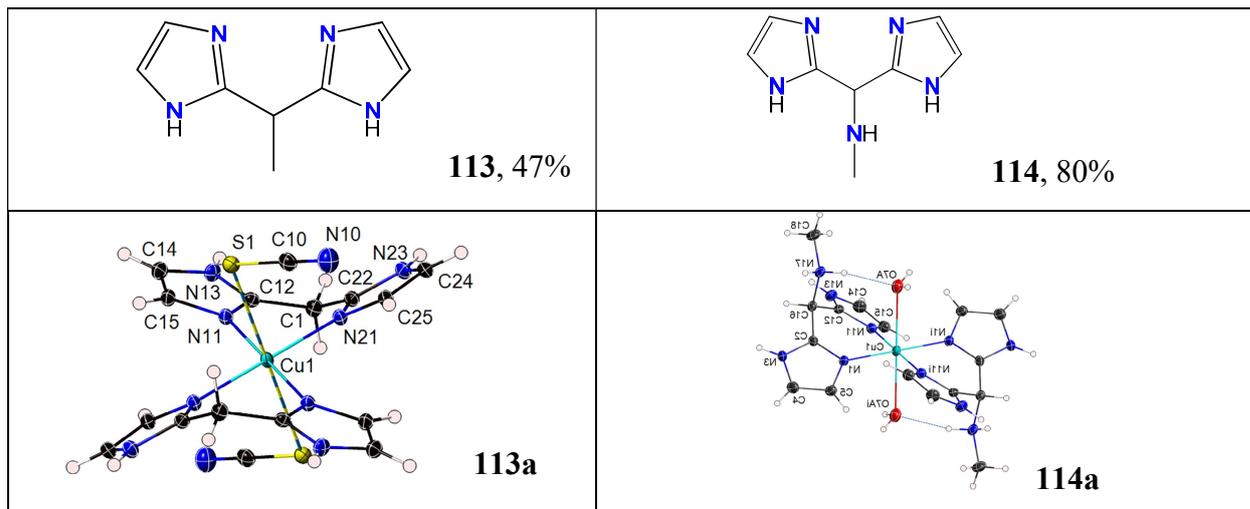


Рис. 32. Структура лигандов **113**, **114** и РСА строительных блоков каркасов **113a**, **114a**

[103].

Оба полученных соединения содержат моноядерные молекулярные структурные фрагменты - нейтральный [Cu(bim)₂(SCN)₂] **113a** и катионный [Cu(hbimam)₂(OH)₂]⁴⁺ **114a**. В соединении **113a** π - π -взаимодействия являются движущей силой построения одномерных каркасов, а водородные связи - трехмерной структуры. В соединении **114a** строение супрамолекулярного трехмерного каркаса контролируют водородные связи X...F (X = N, O) и анионные π -взаимодействия.

В работе [104] был получен бис(1,2,4-триазол-1-ил)метан (btm) **115** (рис. 33) по методике Лоббиа и соавторов [105]. Содержащие Co(II) и Ni(II) координационные

полимеры с гибким дитопным бис(1,2,4-триазол-1-ил)метановым лигандом **115** получали реакцией с эквимольным количеством соответствующих солей кобальта и никеля в EtOH. Движущей силой образования координационных полимеров являются нековалентные взаимодействия, структура координационного полимера не зависит от соотношения металл:лиганд. Полученные полимеры устойчивы до 140 °С, что позволяет предположить возможность их использования в органических электронных устройствах.

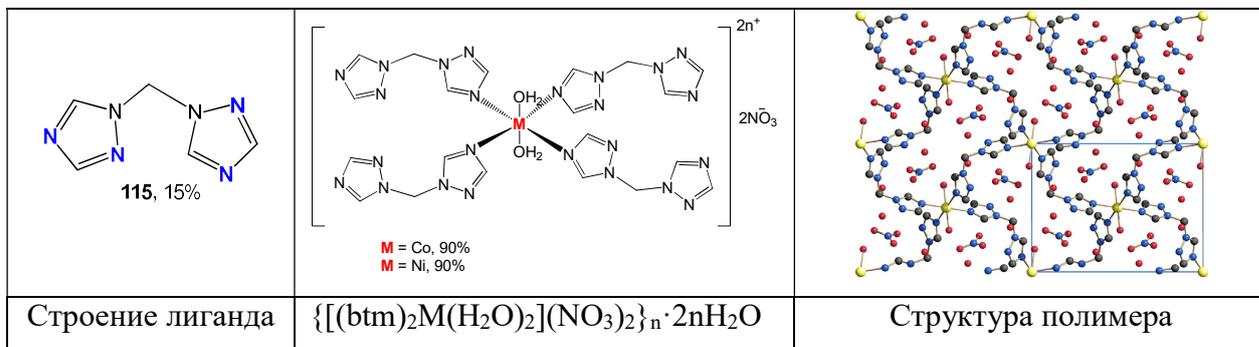


Рис. 33. Строение лиганда и комплекса, полученных в работе [104].

Другим примером бис-триазольного лиганда с метиленовым спейсером является описанный в работе [106] гибкий дитопный лиганд 1,3-бис[5-(2-пиримидинил)-1,2,4-триазол-3-ил]пропан **118** (L), который продемонстрировал различные режимы координации, в зависимости от противоиона используемой соли металла. При взаимодействии с нитратом меди(II) был получен тетраденатный моноядерный комплекс. Реакция с перхлоратом меди(II) дает центросимметричный биядерный комплекс с депротонированным лигандом, в то время как реакция с хлоридом меди(II) приводит к пентаядерному комплексу, в котором биядерные частицы соединены фрагментом $CuCl_2$ (рис. 34).

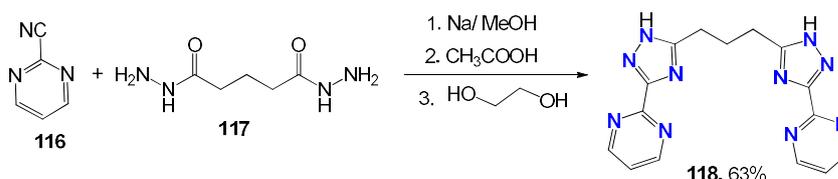


Схема 17. Синтез лиганда **118** [106].

Магнитные исследования комплексов **120** и **121** показали, что сила антиферромагнитного взаимодействия триазольных мостиковых комплексов сильно зависит от параметра тригонального искажения и от ориентации магнитных орбиталей. Таким образом, существует возможность получения координационных соединений с заданной структурой и свойствами при варьировании противоиона.

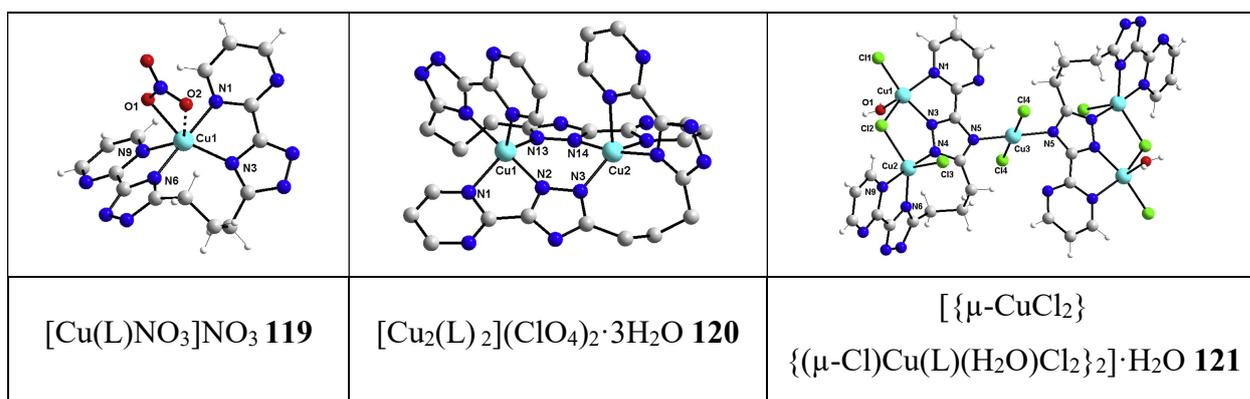


Рис. 34. Молекулярные структуры координационных соединений **119-121** [106].

В работе [107] была получена серия лигандов **124a-c** для образования смешанных координационных соединений на основе Ru(II) **125a-c**. Лиганды были получены методом азид-алкинового циклоприсоединения соответствующего замещенного азида с 1,4-бис(триметилсилил)-1,3-бутадиеном в присутствии пентагидрата сульфата меди(II), аскорбата натрия и карбоната калия в *трет*-бутаноле.

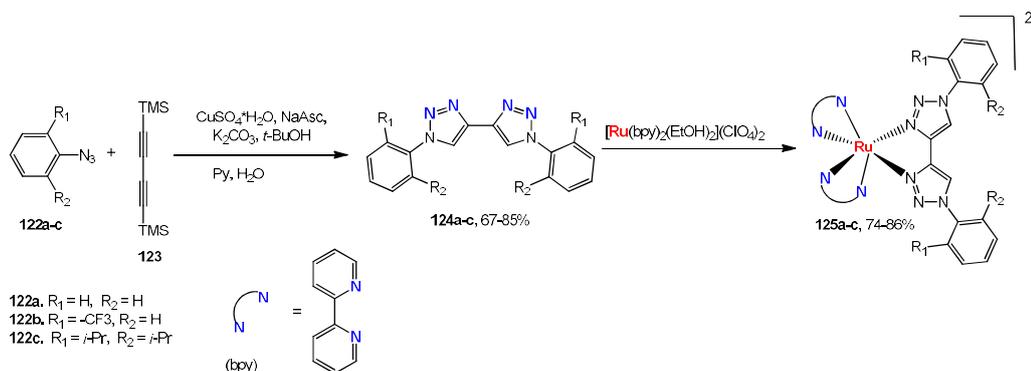


Схема 18. Синтез лигандов **124** и координационных соединений **125**, полученных в работе [107].

Еще одним интересным классом лигандов являются 2,6-бис(1,2,3-триазол-4-ил)пиридины **128** (схема 19). Такие лиганды легко получают по реакции азид-алкинового циклоприсоединения и являются аналогами 2,2':6,2'-терпиридинов с дополнительными координирующими атомами [108].

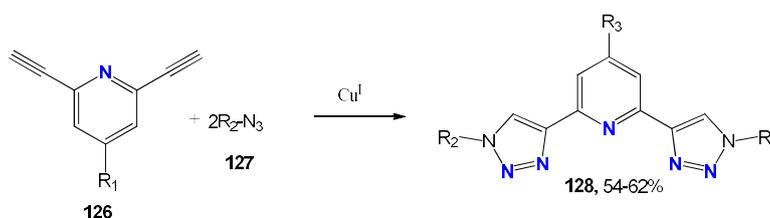


Схема 19. Общая структура и синтез соединения **128** [108].

В работе [109] были синтезированы два координационных соединения с Ru(II) и Fe(II) на основе лиганда **128** (рис. 35). Было показано, что такие лиганды формируют

стабильную координационную сферу, напоминающую терпиридиновую, однако существуют и различия, в частности возможность легкого ввода практически любого заместителя в N-1 положение триазольного кольца. На основе данных РСА комплексов показано, что стерически незатрудненные триазольные атомы азота N-2, примыкающие к сайту координации, оказывают значительное влияние на строение всех трех комплексов, а наличие дополнительных заместителей линкера - на кристаллическую упаковку.

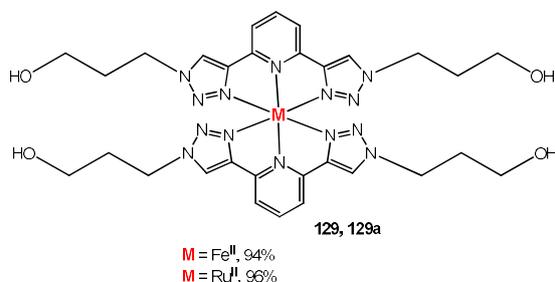


Рис. 35. Структура координационных соединений **129**, **129a** [109].

В работе [110] при помощи клик-реакции были получены дитопные 2,6-бис(1,2,3-триазол-4-ил) пиридиновые лиганды с π -сопряженными линкерами для синтеза металло-супрамолекулярных полимеров с Ru(II) (рис. 36). Полученные координационные полимеры **130**, **130a** по своему строению являются стержнеобразными и обладают умеренной жесткостью, и способны при возбуждении светом переходить в состояние с разделенными зарядами, что предполагает их потенциальное использование в фотоэлектрических устройствах.

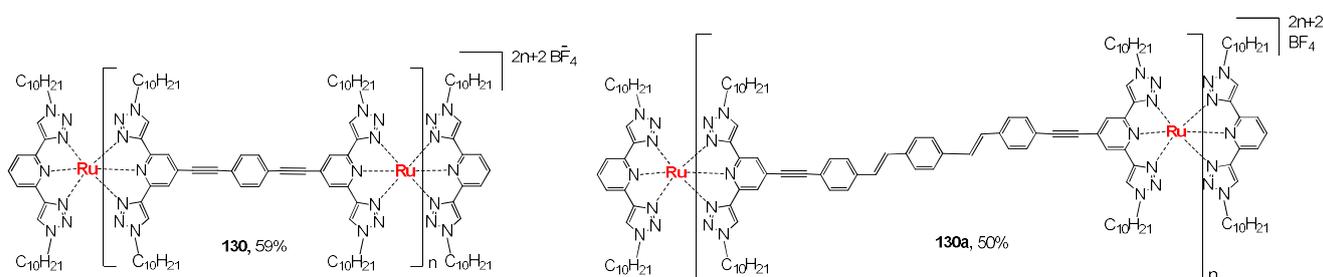


Рис. 36. Структура координационных полимеров **130**, **130a**, полученных в работе [110].

В 2017 году была опубликована работа [111], в которой описан координационный полимер на основе кластера кубического строения $[\text{Cu}_4\text{I}_4]$. Мостиковый лиганд 2,6-бис((1H-1,2,3-триазол-1-ил)метил)пиридин **131** был получен при помощи клик-реакции. Комплекс **132** обладает высокосимметричным ядром и сильно излучает в желтой области видимого спектра; наличие свободных пиридиновых фрагментов в линкерах дает возможность для дальнейшей металлизации полученного соединения. Комплекс **132** способен образовывать координационные полимеры с одно- и двумерной структурой.

Данные кластерные координационные полимеры были получены для установления связи между структурой полимера и его фотолюминесценцией.

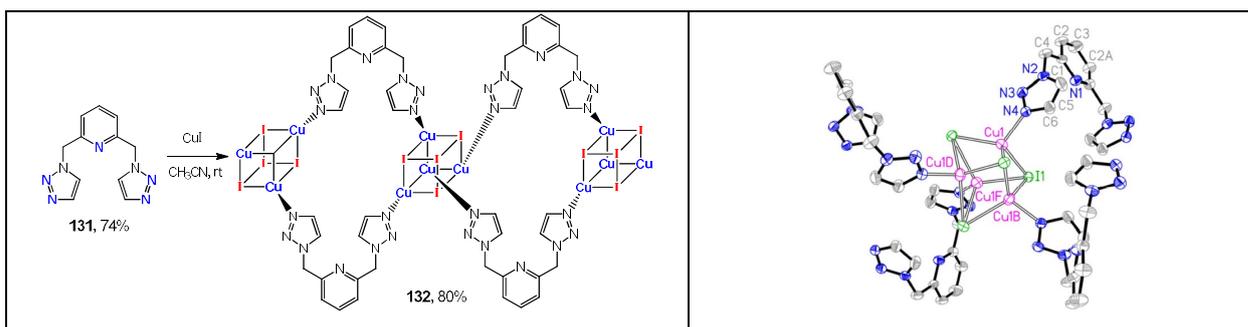
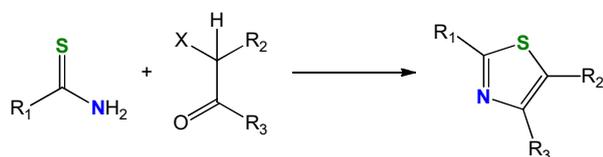


Рис. 37. Синтез комплекса **132** и его строение по данным РСА [111].

Имеется значительное количество работ, посвященных синтезу соединений на основе 1,3-тиазола, поскольку они способны координировать различные ионы металлов. Координирующая способность тиазольных лигандов в значительной степени объясняется наличием атомов азота и серы в пятичленном кольце в качестве потенциальных донорных центров. Что касается координирующей способности атомов S и N в 1,3-тиазольном кольце, обычно атом азота гораздо более эффективен в качестве донора, чем сера. 1,3-Тиазол может легко быть модифицирован другими фрагментами, содержащими донорные атомы (например, пиридинным); такой тип лигандов был использован в синтезе различных координационных олигомеров, полимеров и координационных соединений металлов [112].

Общая структурная основа всех этих лигандов представляет собой пятичленное кольцо, содержащее один атом азота и один атом серы в положениях 1 и 3; однако степень ненасыщенности цикла может различаться, например, 1,3-тиазол, 1,3-тиазолидин, 4,5-дигидротиазол, бензотиазол и др. [113].

Существует несколько методов синтеза 1,3-тиазолов. Одним из основных является синтез Ханца, основанный на взаимодействии α -галогенкетон и тиамидов (схема 20) [114].



X = Cl, Br, I, OTs, OMs

Схема 20. Общий метод синтеза 1,3-тиазолов [114].

Наиболее широко используемым лигандом этой группы является бис(1,3-тиазол). В работах [115-117] были синтезированы координационные соединения с Zn(II), Fe(II), Fe(III) с 2,2'-диметил-4,4'-бис(1,3-тиазолом) **133a** (рис. 38).

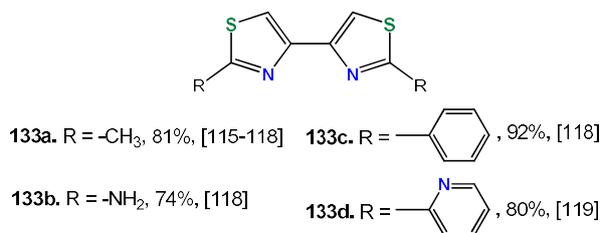


Рис. 38. Структуры лигандов, синтезированных в работах [115-119].

Лиганд был получен исходя из 1,4-дибром-2,3-бутандиона и тиоацетамида. В реакции с цинком он образует мооядерный комплекс **134a** с соотношением металл:лиганд 1:1 (рис. 39а), в реакции с Fe(II) получается комплекс **134b** с соотношением металл:лиганд 2:1 (рис. 39б), тогда как в реакции с солью Fe(III) образуется координационное соединение **134c** с соотношением металл:лиганд 3:1 (рис. 39в), причем в процессе образования комплекса происходит восстановление координационного центра до Fe(II). Авторы предполагают, что это связано с большей устойчивостью комплексов с катионами Fe²⁺. Исследование магнитных свойств комплексов показало, что соединения **134b** демонстрируют явление спинового кроссовера.

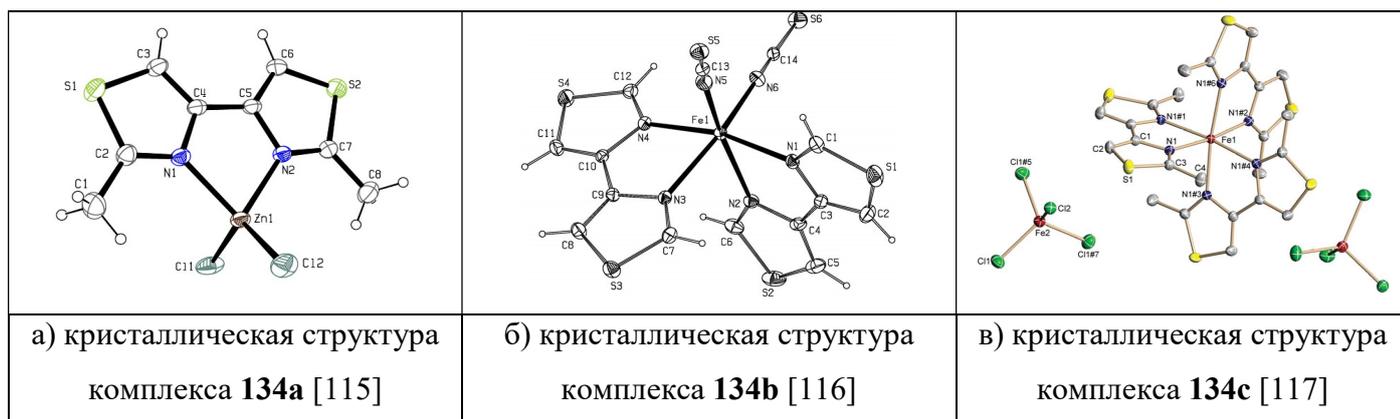


Рис. 39. Структуры координационных соединений.

На основе 4,4'-замещенных 1,3-бифтазолов **133a-d** (рис. 38) в работах [118, 119] были синтезированы мооядерные комплексы с металлами платиновой группы (Ru, Rh). Реакцию получения лигандов **133a-d** (рис. 38) проводили по методике, аналогичной приведенной выше, с соответствующими тиомочевинами (схема 20).

В работе [118] были синтезированы полусэндвичевые катионные арен-содержащие комплексы Ru и Rh. Комплексы были получены с использованием заранее синтезированных соединений металлов **135**, **136** (схема 21).

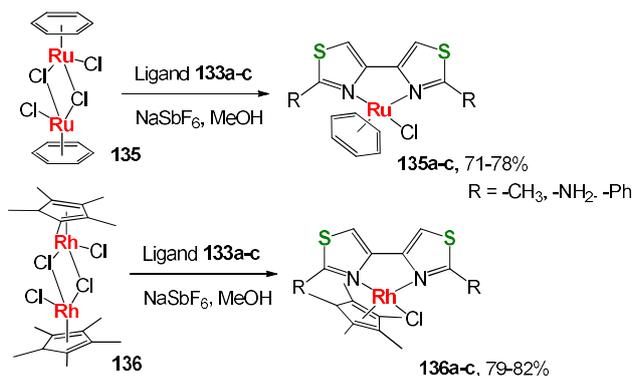


Схема 21. Получение комплексов в работе [118].

Полученные комплексы были исследованы на противоопухолевую активность в отношении клеточных линий рака молочной железы человека (MDA-MB-231 и T47D). Было показано, что комплекс **136c** наиболее эффективен против этих клеточных линий в аэробных и гипоксических условиях.

В работе [119] описаны биядерные координационные соединения с Ru и Rh **137a, b** такого же химического строения, как и в [118]. Принцип их получения основан на реакции комплексов **135, 136** с лигандом **133d**, однако за счет дополнительного атома азота удалось получить биядерные комплексы, которые стабильны на воздухе и в растворе. Кроме того, было показано, что в координации не задействован атом серы. Попытки получить S-координированный комплекс не увенчались успехом.

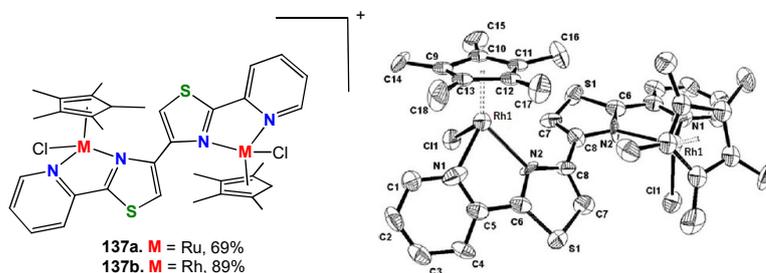


Рис. 40. Строение биядерных комплексов, структура комплекса **137b** [119].

В работе [120] был получен хиральный тетраденатный пиридил-тиазольный лиганд **138** (L), и на его основе - биядерный трехцепочечный комплекс с Cu(II) состава $[\text{Cu}_2(\text{L})_3](\text{ClO}_4)_4$ (рис. 41). Авторы предполагают, что на основе полученного биядерного комплекса удастся создать хиральный координационный полимер, а также гетерометаллический биядерный комплекс.

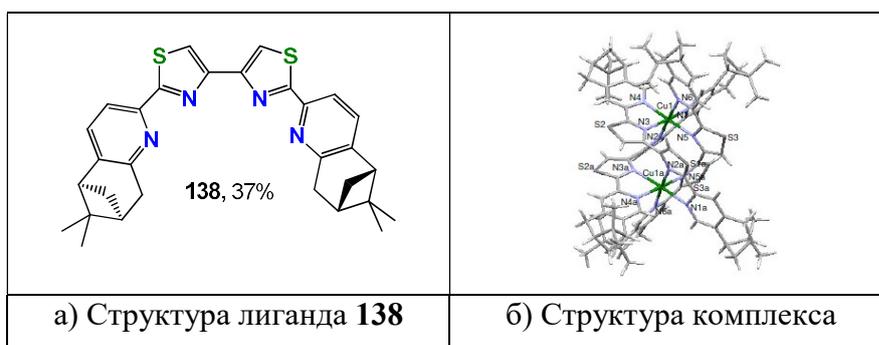
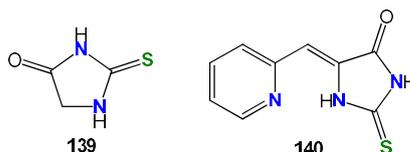


Рис. 41. Схема лигандов, полученных в работе [120].

2.2.5. Бис-тиогидантоиновые лиганды

Координационные соединения с переходными металлами на основе 2-тиоксо-тетрагидро-4Н-имидазол-4-она (2-тиогидантоина) **139** и его производных обладают доказанной противоопухолевой, антибактериальной и противовирусной активностью [121-123]. Одним из наиболее популярных лигандов для создания координационных соединений на основе различных металлов является 5-пиридилметилен-замещенный 2-тиогидантоин **140**, содержащий дополнительный N-донорный фрагмент (рис. 42).

Рис. 42. Структура 2-тиогидантоина **139** и 5-пиридилметилен-замещенный 2-тиогидантоин **140**

В работе [124] была синтезирована серия симметричных лигандов **141a-f** на основе 5-пиридилметилен-замещенных 2-тиогидантоинов с мостиковыми фрагментами, **142a-f**. В качестве мостиков использовались полиметиленовые, бис- и тетраэтиленгликолевые звенья. Метилирование серы было необходимо для того, чтобы исключить возможность ковалентного связывания серы с металлом.

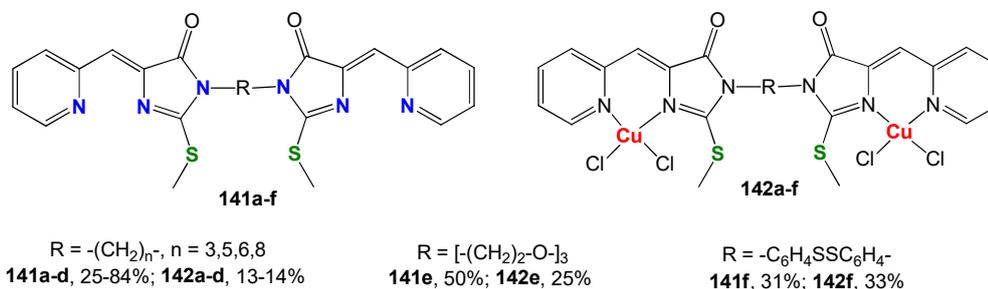


Рис. 43. Общая структура лигандов и координационных соединений [124].

Координационные соединения получали реакцией двух эквивалентов дигидрата хлорида меди(II) с исходным лигандом. Биядерные координационные соединения **142c** и **142e** способны ингибировать фермент теломеразу, что перспективно для использования в противораковой терапии.

В работах последних лет, проведенных в нашей лаборатории [125-127] были получены координационные соединения Co(II) и Cu(II) на основе бис(N-замещенных 5-пиридилметилиден-2-тиогидантоинов), связанных мостиком различной длины между атомами серы. В результате были получены лиганды с общей структурной формулой, представленной на рисунке 44. Для получения координационных соединений использовали метод медленной диффузии при котором на раствор гексагидрата хлорида кобальта (II) или дигидрата хлорида меди (II) в спирте (этанол, бутанол) наносили раствор лиганда в дихлорметане и оставляли до выпадения кристаллов комплекса, причем, было показано, что в зависимости от мольного соотношения металл:лиганд могут образовываться координационные соединения разного строения. В результате была получена серия координационных соединений с кобальтом(II) и медью(II) структурных типов **143-145**. Было показано, что координационные соединения с медью(II) проявляют цитотоксичность в отношении клеток MCF7, A549 и HEK293T, сопоставимую с таковой для доксорубицина и большую, чем цисплатин [126].

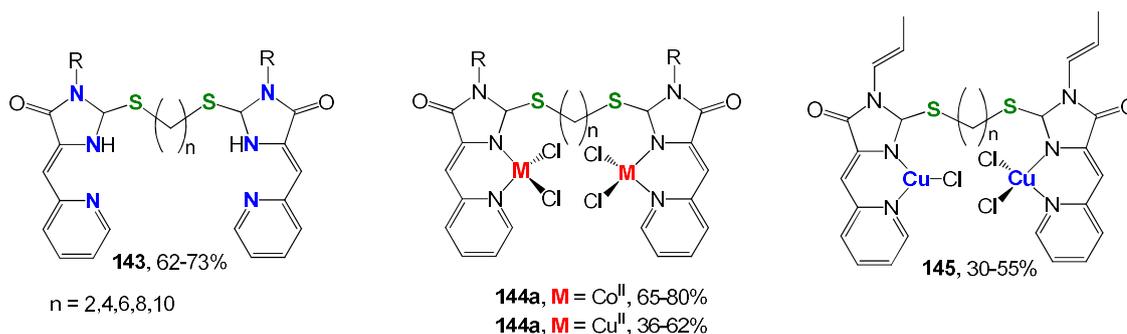


Рис. 44. Структура лигандов и координационных соединений [125-127].

Авторы работы [127] приводят данные о координационном соединении **145**. В результате проведенных исследований было выявлено, что данный комплекс связывается с ДНК с высокой константой, а также показана способность этого комплекса связываться с бычьим сывороточным альбумином, что предполагает возможность транспортировки данного соединения при помощи альбумина после внутривенной инъекции.

Таким образом, рассмотренные выше гомодитопные лиганды способны образовывать широкий круг комплексных соединений, используемых в различных научных и технологических областях; дискретные, гомо- и гетерометаллические, полиядерные и полимерные комплексы, в зависимости от типа лиганда, условий комплексообразования, а также от противоиона используемой соли металла.

2.3. Гетеродитопные лиганды

2.3.1. Лиганды на основе 2,2':6'2"-терпиридина

В работе [128] был осуществлен синтез 4'-пиридилзамещенного терпиридина (pyterpy) для получения одномерных Co(II)-содержащих координационных полимеров для спин-кроссовера. Лиганд **148** получали из пиридинкарбальдегида **146** и 2-ацетилпиридина **147** (схема 22) [129]. Монокристаллы координационного полимера состава $[\text{CoCl}_2(\text{pyterpy})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **149** получали при перемешивании лиганда **148** в горячем метаноле с хлоридом кобальта(II). Координационный полимер **149a** ($[\text{CoBr}_2(\text{pyterpy})] \cdot \text{MeOH}$) получали методом медленной диффузии гексагидрата бромиды кобальта(II) в метанольный раствор лиганда.

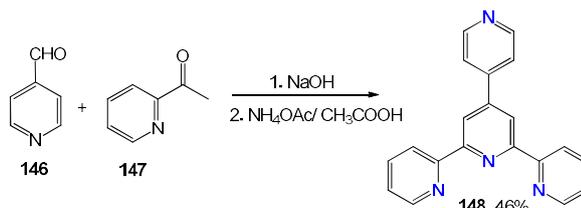


Схема 22. Синтез лиганда **148** [129].

Было показано, что полимер **149** имеет «закрытую» структуру, т.е. не способен адсорбировать дополнительные гостевые молекулы, тогда как **149a** - «открытую». Предполагается, что десольватация полимера **149** приводит к «закрытию» его структуры. Полимер **149** способен при комнатной температуре изменять свою магнитную восприимчивость путем адсорбции и десорбции молекул воды. Координационные полимеры на основе кобальта обладают лучшими характеристиками спинового кроссовера по сравнению с аналогичными комплексами железа(II) и (III).

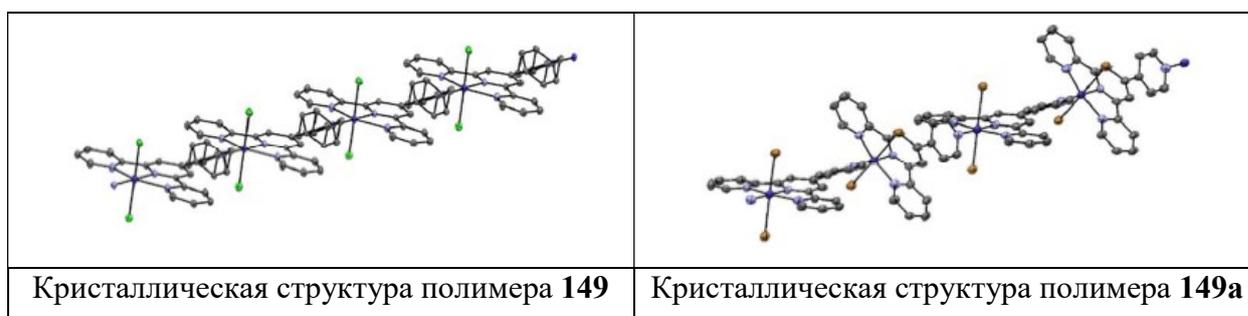


Рис. 45. Структура координационных полимеров, полученных в работе [128].

На основе лиганда **148** в работе [130] были получены два гетеробиметаллических координационных полимера с Ni(II), Co(II) и Cu(II) **150**, **150**. Выходы целевых полимеров варьировались от 60% до 88% (рис. 46). Полимеры получали на основе ранее синтезированных [131, 132] комплексов $[\text{M}(4\text{-pytpy})_2](\text{NO}_3)_2$ (M= Ni, Co) **151**, **151a**, методом наслаивания растворов комплексов **151**, **151a** в ДМСО на растворы $\text{CuN}(\text{CN})_2$ и $\text{NaN}(\text{CN})_2$ в смеси ДМФА/ CH_3CN . Полученную смесь оставляли медленно диффундировать в темноте до образования кристаллов.

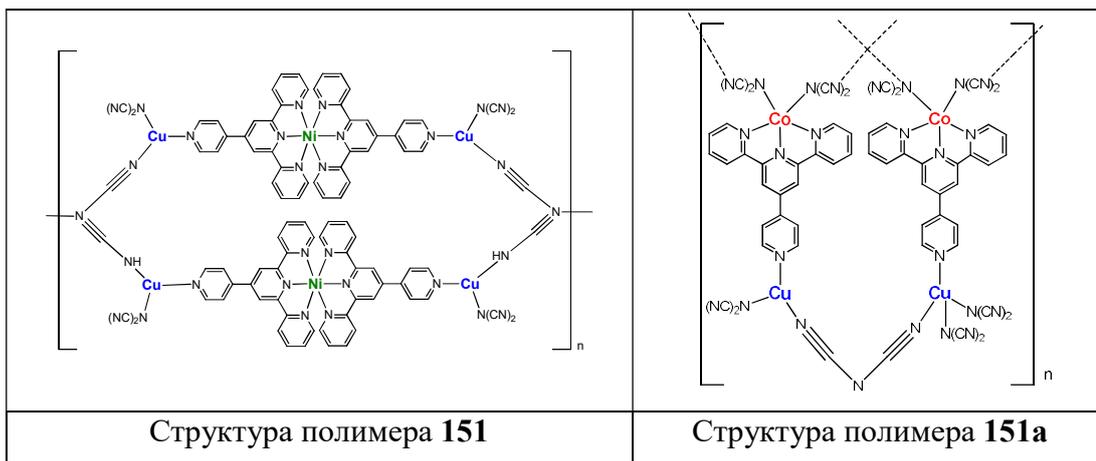
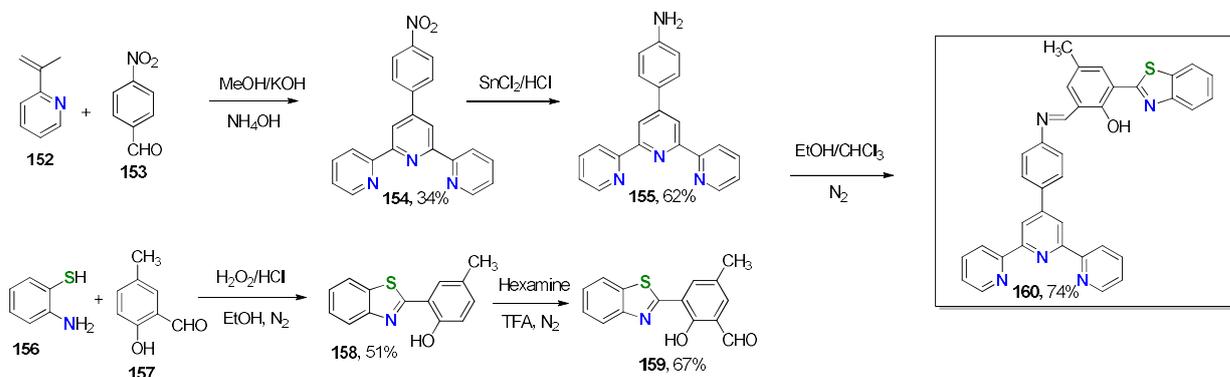


Рис. 46. Структуры повторяющейся единицы полимеров [130].

Было показано, что полимер **151** обладает редкой одномерной двухцепочечной структурой, тогда как полимер **151a** имеет структуру бесконечной двумерной сети. Термический анализ показывает, что цепная структура полимера **151** начинает разрушаться примерно после 360 °С, тогда как **151a** остается стабильным лишь до 300 °С. Были исследованы люминесцентные свойства обоих координационных полимеров по сравнению со свободным лигандом **148**. Координационные полимеры люминесцируют в более длинноволновой области спектра, в результате внутрилигандных переходов и переноса заряда лиганд-металл [133]. Различия в интенсивности излучения между полимерами **151** и **151a** было объяснено различным эффектом сопряжения лиганда и атома металла (Co, Ni).

В 2018 году была опубликована работа [134], где сообщалось о новом высокоселективном флуоресцентном сенсоре на ионы Zn^{2+} на основе бензотиазол-терпиридинового конъюгата **3** (схема 23). Смещение максимума флуоресценции в коротковолновую область при добавлении ионов цинка объясняется захватом Zn^{2+} терпиридиновым фрагментом и ингибированием переноса заряда от терпиридинового к бензотиазольному фрагменту. Сенсор способен функционировать в широком биологическом диапазоне pH 6-8.

Схема 23. Синтез бензотиазол-терпиридинового конъюгата **160** [134].

В работе [135] были получены дитопные лиганды на основе терпиридина и 2,2'-бипиридина, связанных между собой полиметиленовой цепью различной длины (**161a-d**; $n = 3-6$, где n - число единиц $-\text{CH}_2-$) (схема 24).

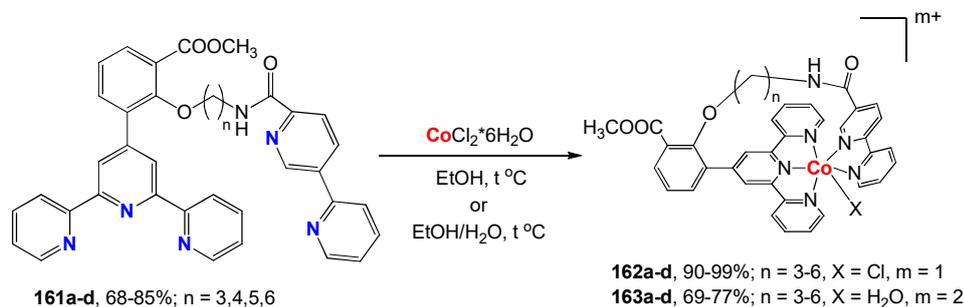


Схема 24. Синтез комплексов **162a-d** и **163a-d** в работе [135].

На основе данных лигандов синтезировались координационные соединения с кобальтом (II), **162a-d** и **163a-d**. Комплексы получали при взаимодействии лиганда с $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при кипячении в этаноле (**162a-d**) или в смеси этанол/вода (**163a-d**). Лиганды **161a-d** образуют исключительно мооядерные комплексы, способные окисляться до комплексов Co(III) в водных растворах при длительном пребывании на воздухе.

В работах последних лет [136-138] были описаны металлические комплексы 4'-[4-(4,5-ди-пиридин-2-ил-1H-имидазол-2-ил)-фенил]-[2,2':6',2'']-терпиридина **164** (схема 25). Комплекс лиганда **166** с рутением **167a** [136] был получен при использовании $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{EtOH})_2]^{2+}$ и большого избыток лиганда **166**.

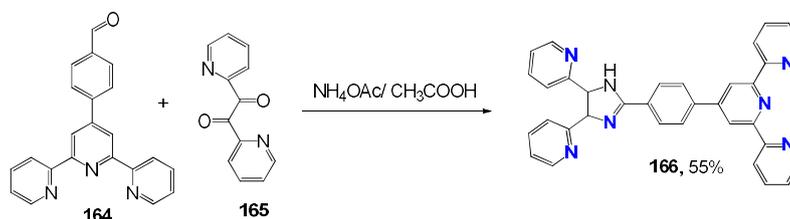


Схема 25. Синтез лиганда **166** в работе [136].

Структуры координационных соединений, полученные в работах [136-138] приведены на рис. 47.

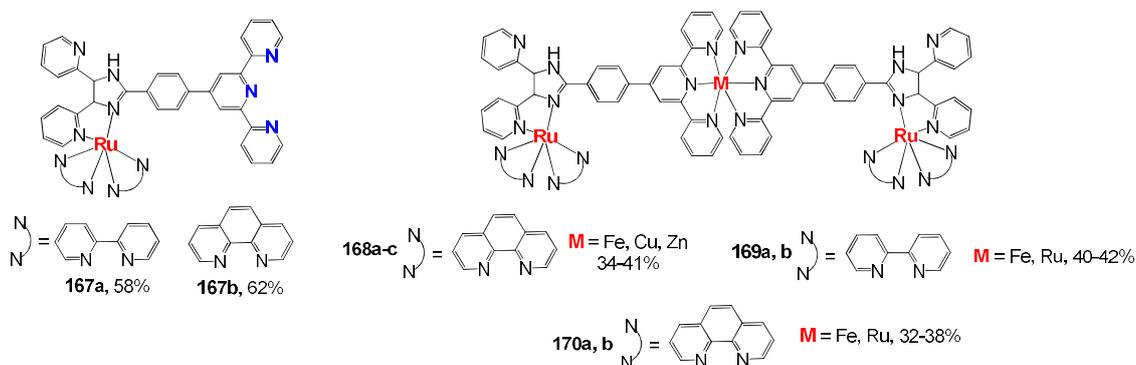


Рис. 47. Структура комплексов, полученных в работах [136-138].

Координационные соединения **167a, b** содержат свободный терпиридиновый фрагмент, который может координировать ионы переходных металлов и имидазольный фрагмент, способный взаимодействовать с анионами путем образования водородных связей. Было обнаружено, что комплекс **167a** действует как «включающий» датчик люминесценции для ионов H_2PO_4^- и HSO_4^- и как «выключающий» датчик для ионов F^- и AcO^- . Катион-чувствительные свойства показали, что данный сенсор пригоден для определения ионов Fe^{2+} .

На основе координационного соединения **167b** были получены гетерометаллические комплексы **168a-c** [137], перспективные для использования в области молекулярных вычислительных устройств и искусственных логических систем, основанных на зависимости поглощения или люминесценции комплекса от концентрации различных ионов.

Принцип работы логической системы основан на способности молекул обрабатывать информацию, аналогично электронным системам, т.е. использовать двоичные обозначения (нули и единицы) и принципы алгебраического языка [138, 139]. В работах [140-144] было разработано большое количество молекул с настраиваемыми свойствами, которые могут имитировать функции трех основных логических элементов (И, НЕ, ИЛИ), а также их простые комбинации, основанные на взаимодействии химических, электрических и/или оптических сигналов. Авторы [137] задались целью спроектировать молекулярную систему, обладающую продвинутыми логическими функциями. В контексте проектирования молекулярных систем они предположили, что координационные комплексы Ru(II) являются потенциальными кандидатами для построения таких систем из-за разнообразия их геометрии, окислительно-восстановительной активности и богатых фотофизических свойств [145]. В результате, на основе абсорбционных, эмиссионных и электрохимических реакций со специфическим набором анионных и катионных входов металлорецептор на основе координационных соединений **168** обнаруживает свою способность имитировать последовательные логические функции, способные интегрироваться в комбинационные схемы. Такое поведение основано на изменении люминесценции (выход) комплекса, в зависимости от вводимого в координационную сферу аниона или катиона (вход). Катион способен захватываться свободным терпиридиновым фрагментом, тогда как анионы захватываются за счет водородной связи имидазола. Таким образом, авторы [137] продемонстрировали возможность комплекса **168** имитировать функции различных логических элементов, используя выходные реакции, возникающие из последовательных комбинаций двух или четырех различных входов. Предполагается, что подобные координационные соединения

смогут выступать в качестве устройства памяти молекулярного масштаба, способного отображать поведение «запись-чтение-стирание-чтение» в форме двоичной логической системы для обработки информации на молекулярном уровне [146].

Комплексы **169a, b** и **170a, b** [147] потенциально могут быть использованы в качестве светособирающих антенн, поскольку свет, поглощаемый несколькими периферическими хромофорными субъединицами, эффективно направляется в центр, имеющий возбужденное состояние с наименьшей энергией. Комплексы демонстрируют высокую поглощающую способность в ультрафиолетовой и видимой областях спектра.

Дитопный лиганд 2-(4-(2,6-ди(пиридин-2-ил)пиридин-4-ил)-фенил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин **173** сходный с описанным выше лигандом **166**, был синтезирован двумя способами. Первый аналогичен показанному на схеме 25. Во втором лиганд **173** получали на основе 1,10-фенантролин-5,6-диамина **171** и 4-(2,6-ди(пиридин-2-ил)пиридин-4-ил)бензойной кислоты **172** (схема 26) [148].

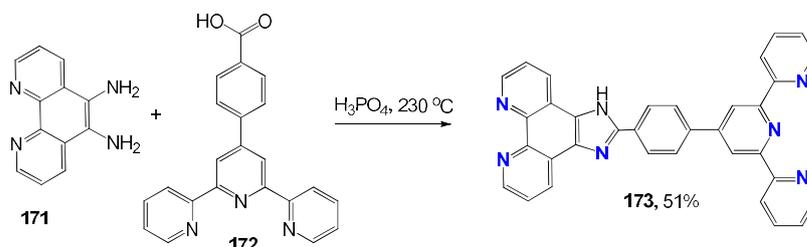


Схема 26. Синтез лиганда **173** [148].

На основе лиганда **173** в работе [149, 150] были синтезированы гомо- и гетеробиметаллические комплексы с Ru(II) и Rh(III), а в работах [151-154] – гетеротриметаллические координационные соединения с ионами Ru^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} . Полученные комплексы предлагается использовать в качестве светособирающих антенн, многофункциональных логических систем, бифункциональных катионных и анионных хемосенсоров и для создания молекулярных электронных и фотонных устройств.

Различные координационные свойства лигандов **166** и **173**, связанные с отличающимся относительным расположением атомов азота в не-терпиридиновом сайте, приводят к тому, что получаемые из них комплексы с катионами и анионами сильно различаются по люминесцентным свойствам и способности к протонированию.

В работе [155] был синтезирован гетерометаллический полимер с чередующимися ионами Cu(I) (тетраэдр) и Fe(II) (октаэдр) на основе несимметричного лиганда – 4'-[4-(2,9-диметил-1,10-фенантролин-5ил)]-2,2':6',2''-терпиридина **178**. Лиганд получали с использованием реакции кросс сочетания Сузуки – Мияуры (схема 27).

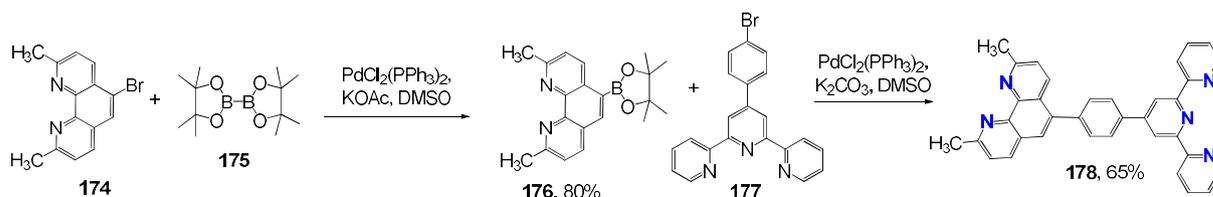


Схема 27. Синтез лиганда **178** в работе [155].

Координационный полимер был получен реакцией лиганда **178** с $[\text{Cu}(\text{CNCH}_3)_4]\text{BF}_4$ и $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 2:1:1 в смеси ацетонитрила и дихлорметана в инертной атмосфере с выходом 97%, структура полимера приведена на рис. 48.

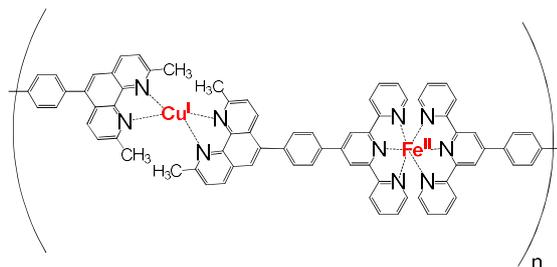


Рис. 48. Структура координационного полимера, полученного в работе [155].

Для подтверждения строения и чередования координационных центров разной природы был проведен ряд физико-химических исследований (спектрофотометрическое титрование в УФ и видимой области, ESI-MS и ЦВА). Результаты электрохимического исследования показали наличие внутримолекулярных взаимодействий металл-металл между соседними ионами меди и железа. Твердотельное устройство с пленкой из полученного полимера в слое проводящего геля показало возможность ступенчатого электрохромизма (изменение окраски «пурпурный \rightarrow синий \rightarrow бесцветный») при переносе заряда от металла к лиганду во фрагментах, содержащих Cu^{I} и Fe^{II} , при увеличении приложенного напряжения.

Работа [156] посвящена синтезу серии монотриметаллических координационных соединений с рутением (II) и кобальтом (II) на основе дитопного лиганда, содержащего тиогидантоиновый и терпиридиновый фрагменты. (Z) -5-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин]-4'-ил)бензиледен)-3-фенил-2-тиоксоимидазолидин-4-он **183** получали двумя способами. Первый путь - конденсация 4'(4-формилфенил)-[2,2':6',2'']терпиридина **179** с *N*-фенил-2-тиогидантоином **180**, второй – трехкомпонентная конденсация 4'-(4-формилфенил)-[2,2':6',2''] терпиридина **179** с фенилизотиоцианатом **181** и глицином **182** (схема 28).

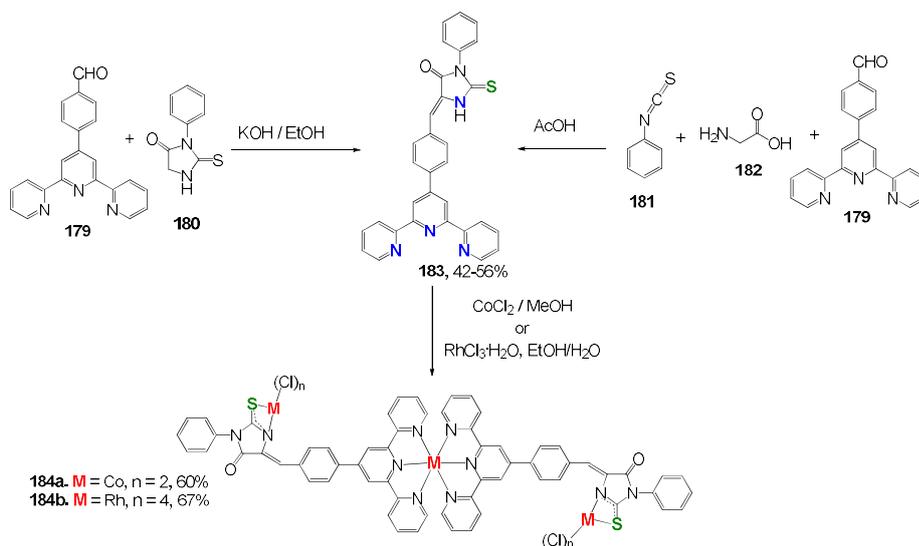


Схема 28. Синтез лиганда **183** и координационных соединений **184a, b** [156].

Координационные соединения **184a, b** были получены взаимодействием лиганда **183** с безводным хлоридом кобальта (II) или гидратом хлорида родия (III). Структуры координационных соединений были подтверждены методами ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементным анализом.

2.3.2. Лиганды на основе бензоазолов

В работе [157] была получена серия координационных соединений Cu(II) с бидентатными хелатирующими лигандами, полученными на основе 2-замещенных бензимидазолов. Лиганды **185a-d, 186a** получали из 2-трихлорметилбензоимидазолов **185, 186** с соответствующими диаминами и аминспиртами [158]. Лиганд **191** получали на основе 1,2-диаминобензола **189** и 2-пиразинкарбоновой кислоты **190** в микроволновой печи в присутствии полифосфорной кислоты [159]. Комплексы получены перемешиванием лигандов и CuCl₂·2H₂O при комнатной температуре (схема 29).

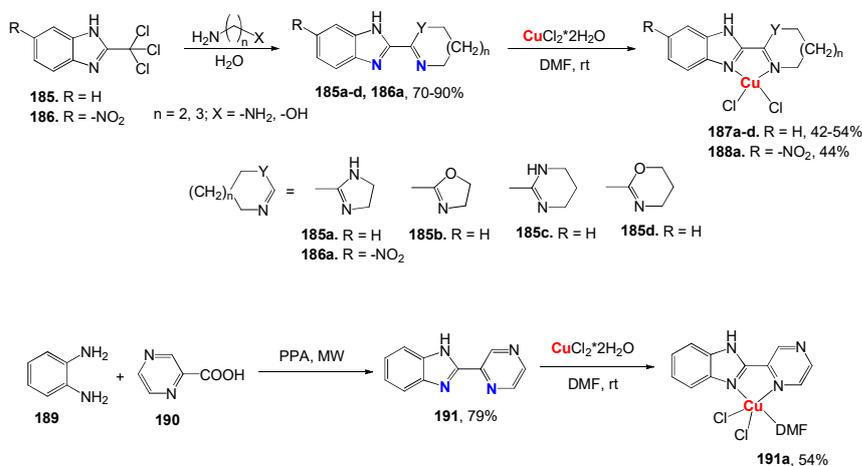


Схема 29. Синтез лигандов и координационных соединений в работе [157].

Комплекс **185a** проявлял очень высокую супероксиддисмутазную активность в экспериментах *in vitro*. Исследование цитотоксичности в отношении трех видов раковых

клеток человека показали, что наиболее активно ингибирует рост раковых клеток в отношении всех клеточных линий комплекс **188a**, имеющий в своем составе нитрогруппу.

В работе [160] был получен координационный полимер **193**, структурной единицей которого является $[\text{Co}(\text{ira})(4\text{pby})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, на основе 2-(пиридин-4-ил)-(1H)-бензоимидазола **192** (pby) с добавлением изофталевой кислоты **192a** (ira). Лиганд **192** был получен по литературной методике [159] из 1,2-диаминбензола и 4-пиридинкарбоновой кислоты.

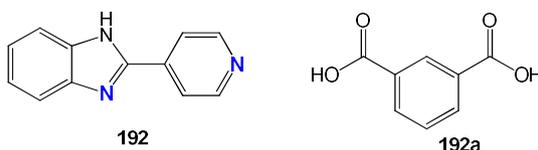


Рис. 49. Структура лиганда **192** и добавки **192a**, используемых в работе [160].

В результате координационный полимер **193** был получен в гидротермальных условиях путем взаимодействия ацетата кобальта(II) с 2-(пиридин-4-ил)-(1H)-бензоимидазолом **192**. Полимер **193** представляет собой одномерную ленточную структуру, которая может группироваться в одно- и двумерную супрамолекулярные архитектуры за счет межмолекулярных водородных связей и π - π -взаимодействий.

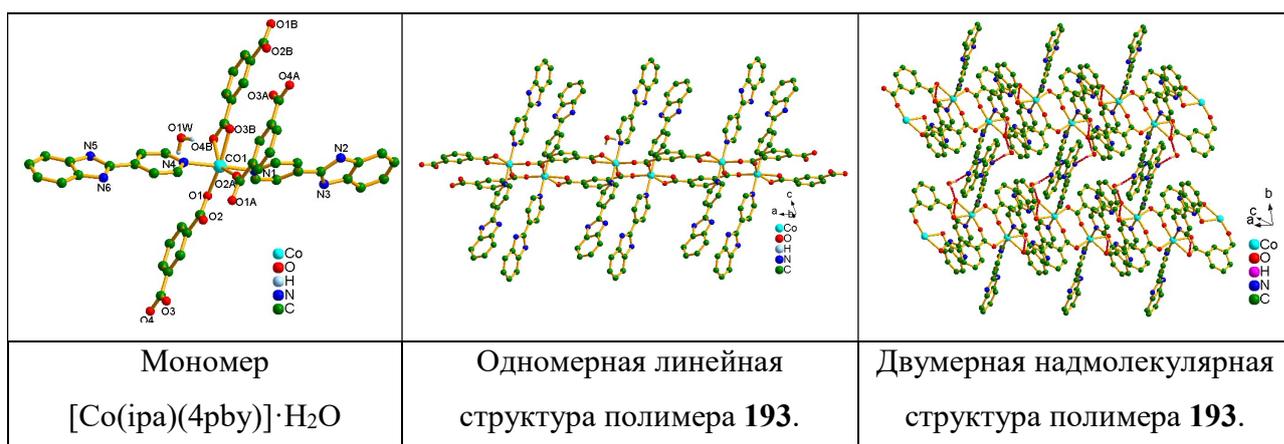


Рис. 50. Кристаллические структуры координационного полимера **193** [160].

Работа [161] посвящена синтезу координационных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ с 2-(4'-тиазолил)бензимидазолом **195**. В качестве источника меди использовались ацетат, хлорид, нитрат и бутандиоат меди(II) (схема 30).

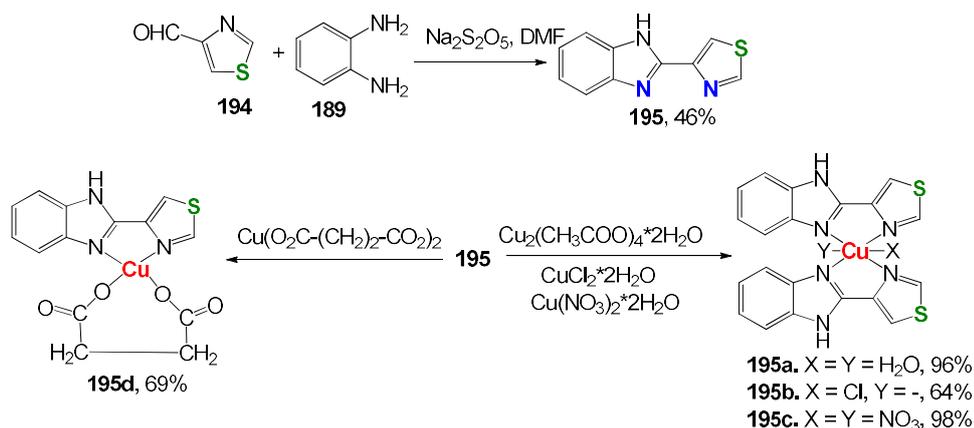


Схема. 30. Синтез лиганда **195** и координационных соединений в работе [161].

Комплексы **195a-d** исследовались на противомикробную активность в отношении *Candida albicans* и было показано, что комплексы **195b-d** являются сильнодействующими анти-кандидозными агентами, сравнимыми с лекарственным препаратом кетоконазолом.

На основе тиабендазолов были получены симметричные лиганды **196**, **197** для создания на их основе координационных полимеров с Co и Ni(II) [162, 163]. Соединения **196**, **197** были получены по реакции взаимодействия 2-(4'-тиазолил)бензимидазола с соответствующими дибромалканами или дибромксилолами в присутствии основания.

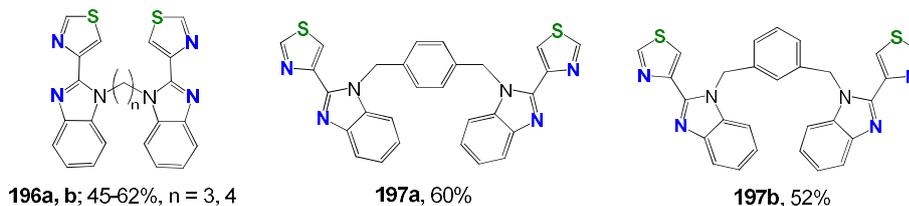
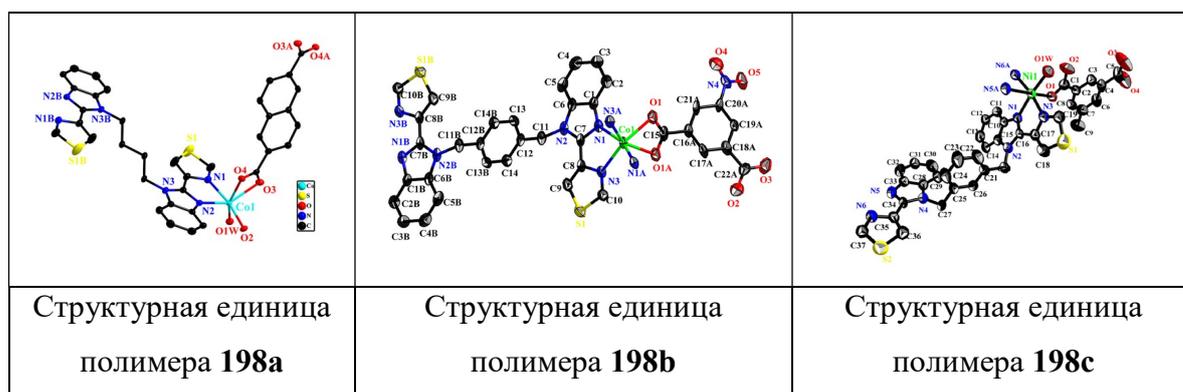


Рис. 51. Структура лигандов, полученных в работах [162, 163].

На основе соединений **196**, **197** были получены координационные полимеры **198a-c** с включением различных ароматических карбоновых кислот, таких как 4,4'-бифенилдикарбоновая кислота (bpdc), 5-метилфталиевая (mp) и 5-нитрофталиевая кислоты (npht). В результате в работах [162, 163] было показано, что использование смешанных лигандов обеспечивает возможность получения полимеров с переменными архитектурами и функциональными свойствами. Все полимеры способны образовывать двух- и трехмерные супрамолекулярные сети за счет водородных связей. Все полученные полимеры являются потенциальными полупроводниками, кроме того, соединение **198a** проявляет фотокаталитическую активность в отношении деградации метилового оранжевого, а соединения **198b, c** обладают высокой чувствительностью к обнаружению этиленгликоля и $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{3+}$, что говорит о возможности их применения в качестве флуоресцентных хемосенсоров.

Рис. 52. Строение структурных единиц полимеров **198a-c** [162, 163].

В работе [164] был синтезирован ряд 2-(бензимидазол-2-ил)-1,10-фенантролинов **200a-j** и их комплексов с Ni(II) **202**, **203**. Лиганды получали на основе 1,2-диаминобензола **189** и 1,10-замещенных фенантролинов **199** (схема 31). Все координационные соединения были охарактеризованы при помощи РСА, который показал, что комплексы **202a** и **202f** имеют шестикординатную искаженную октаэдрическую геометрию за счет координации молекул растворителя, тогда как **202c** представляет собой centrosymmetric димер в твердом состоянии, а **203e** показывает пятикоординатную искаженную тригонально-бипирамидальную геометрию.

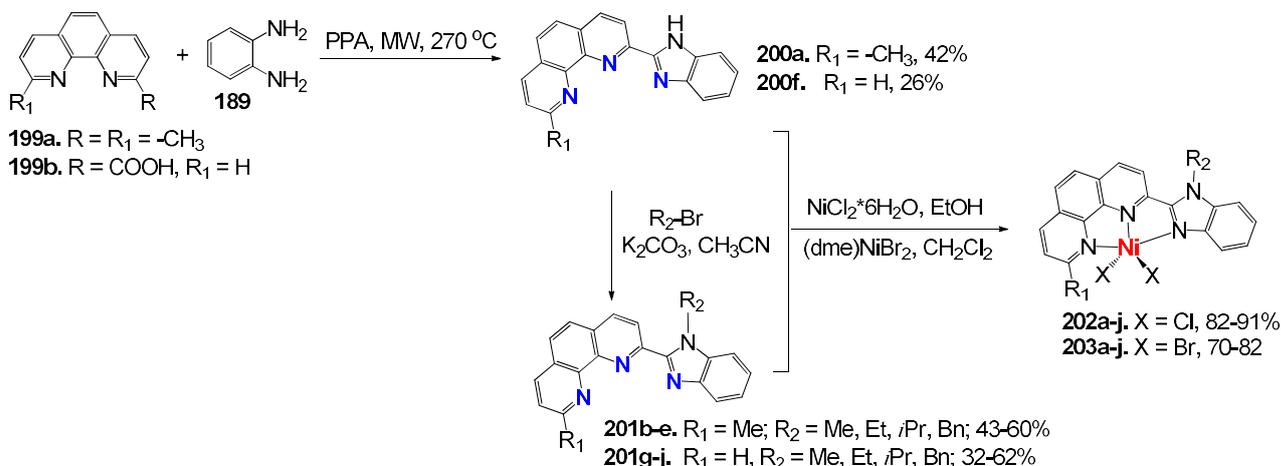


Схема 31. Синтез лигандов и координационных соединений в работе [164].

Полученные координационные соединения, как было показано, являются хорошими катализаторами для олигомеризации этилена.

Авторы работ [165-167] исследовали возможность получения рутениевых и цинковых комплексов с N-замещенными бензотриазолами. Лиганды были получены взаимодействием бензотриазола с соответствующими бромпиридинами [168] или с хлоризохинолином [165], с последующим получением координационных соединений с Ru(II) и Zn(II) (рис. 53).

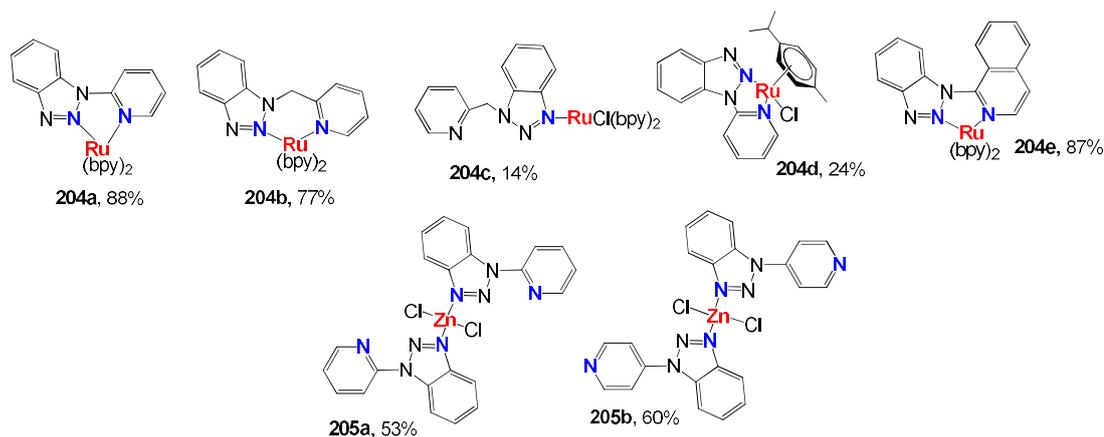


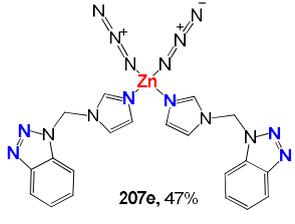
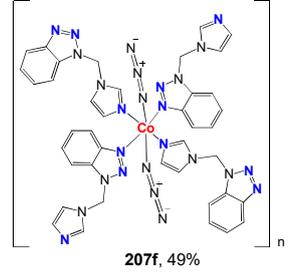
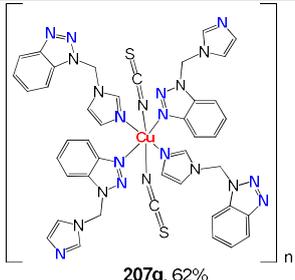
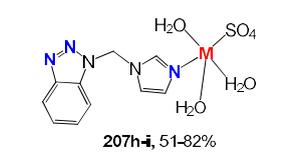
Рис. 53. Структуры координационных соединений, полученных в работах [165-167].

Было установлено, что 1-гетероарилбензотриазольный фрагмент может действовать как хелатирующий или мостиковый лиганд в зависимости от металла, гетероциклического заместителя и условий проведения реакции. Кроме того, было показано, что комплекс **204d** высокоэффективен в качестве катализатора для селективного алкилирования и СН-гидроксилирования 2-оксидола первичными спиртами. Комплексы **205** способны образовывать одно-, двух- и трехмерные структуры за счет водородных связей, а комплекс **205b** имеет дополнительный сайт связывания в 4-положении пиридинского кольца.

Работы [169-171] посвящены синтезу координационных соединений меди, цинка и кобальта(II) с 1-((бензотриазол-1-ил)метил)-1H-1,3-имидазолом **206**, который полученным на основе 1-хлорметилбензотриазола [172].

Таблица 1. Структура координационных соединений на основе лиганда **206** [169-171].

Лиганд	Соль+добавка	Строение комплекс/полимер	Структура
 206 , 62% (bmi)	ZnCl ₂	[Zn(bmi) ₂ Cl ₂]	 207a , 64%
	Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	[Zn(bmi) ₂ (NO ₃) ₂] _n	 207b-d , 38-42%
	Co(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	[Co(bmi) ₂ (NO ₃) ₂] _n	
	Cu(NO ₃) ₂ *3H ₂ O	[Cu(bmi) ₂ (NO ₃) ₂] _n	

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaN_3	$[\text{Zn}(\text{bmi})_2(\text{N}_3)_2]$	 207e, 47%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + NaN_3	$[\text{Co}(\text{bmi})_2(\text{N}_3)_2]_n$	 207f, 49%
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + KSCN	$[\text{Cu}(\text{bmi})_2(\text{SCN})_2]_n$	 207g, 62%
$\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{bmi})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	 207h-i, 51-82%
$\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{bmi})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Cu}(\text{bmi})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\{[\text{Cu}(\text{bmi})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{ClO}_4)_2\}_n$	

Как видно из таблицы 1 структура (мономер, полимер) координационных соединений сильно зависит от соли металла, и смена аниона меняет координационные режимы лигандов. Мономеры имеют режим координации через атом азота N1 имидазольного кольца, в то время как при образовании полимера тетрадентатный металл координируется дополнительно двумя свободными атомами азота бензотриазольного фрагмента. В результате исследований было показано, что замена атома центрального металла приводит к изменению флуоресцентного излучения. Полимеры **207b-d, f, g, k** способны образовывать одно- и двухмерные структуры за счет водородных связей.

Исследовательская группа Чжао и соавторов опубликовала за последнее десятилетие несколько работ [173-176] посвященных синтезу координационных соединений с переходными металлами (Co, Zn, Cu) на основе 1-((2-(пиридин-2-ил)-1H-бензоимидазол-1-ил)метил)-1H-бензотриазола **208a** и 1-((2-(пиридин-3-ил)-1H-бензоимидазол-1-ил)метил)-1H-бензотриазола **208b** и исследованию их биологической активности (схема 32). Лиганды способны образовывать би- и монометаллические комплексы различного строения, также был получен и охарактеризован полимер **211**. В координации могут быть задействованы как все три N-донорных фрагмента (**209a-d**), так и два – пиридин и бензимидазол (**210**, **212**).

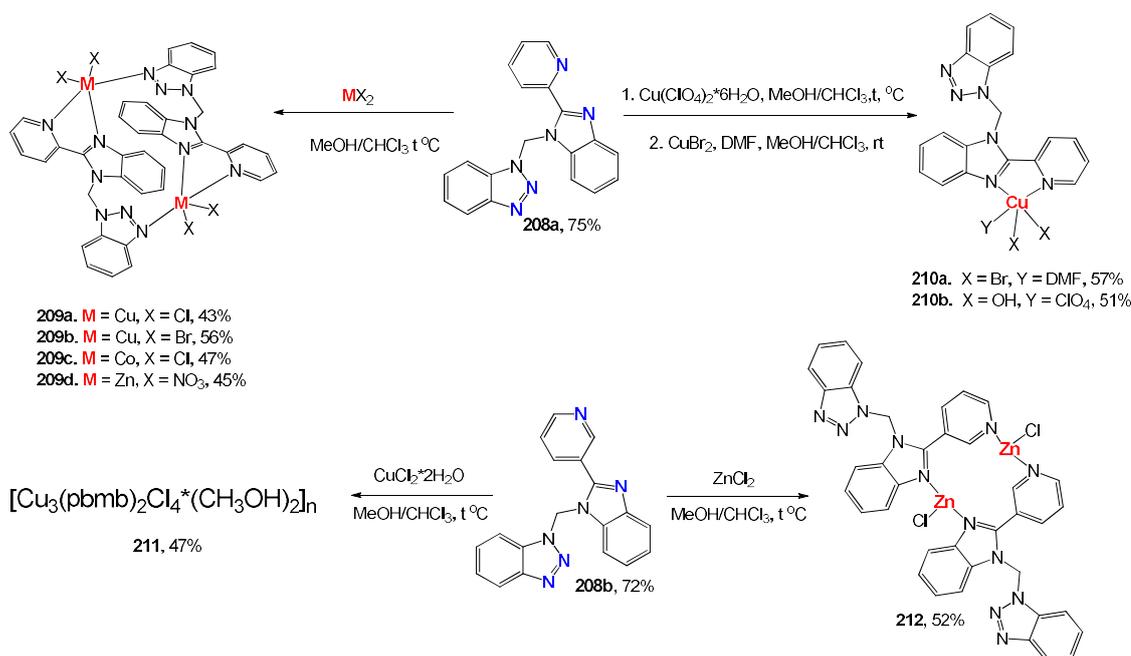


Схема 32. Синтез координационных соединений в работах [173-176].

Комплекс **210b** показал высокую цитотоксичность в отношении клеток SMMC7721. Накапливаясь в ядре и митохондриях, он вызывает структурные изменения, повреждение и расщепление ДНК, что приводит к апоптозу через 24 часа. Комплекс **212** активен в отношении пролиферации раковых клеток (SHSY5Y, EC109, QBC939 и MCF7), вызывая морфологические изменения и увеличение проницаемости мембран.

Работы [177-179] посвящены различным методам синтеза бензотриазольных лигандов с 2-, 3-, 4-пиридинами. На схеме 33 представлены методы синтеза лигандов на основе 2-аминотиофенола **213** с соответствующими пиридинальдегидами **214a-c** и пиридинкарбоновыми кислотами **215a-c**, а также одностадийный синтез на основе 2-йоданилина **216** и хлорметилпиридинов.

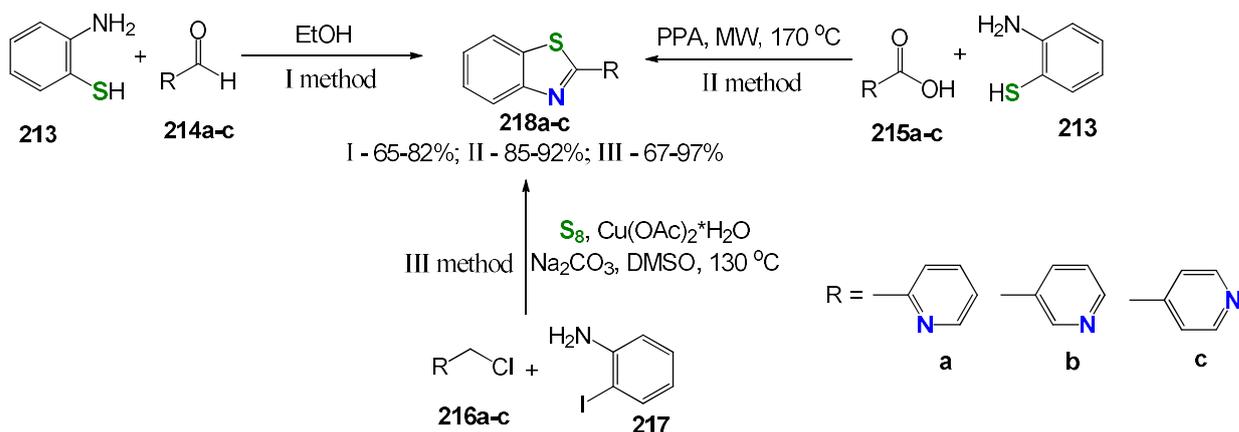


Схема 33. Синтетические методы получения лигандов **218a-c** [177-179].

На основе 2-пиридилбензотиазола **218a** (L) получены координационные соединения с Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} различного строения. Например, в работе [177] были получены бислигандные координационные соединения кобальта и меди состава $[Co(L)_2Cl_2]$ **219a**, $[Cu(L)_2H_2O](BF_4)_2$ **219b** и было показано, что сера не участвует в координации металла. С другой стороны, в работе [180] было показано, что комплекс **219b** имеет искаженную тригональную бипирамидальную геометрию и проявляет нуклеазную активность при низкой концентрации и с коротким временем инкубации.

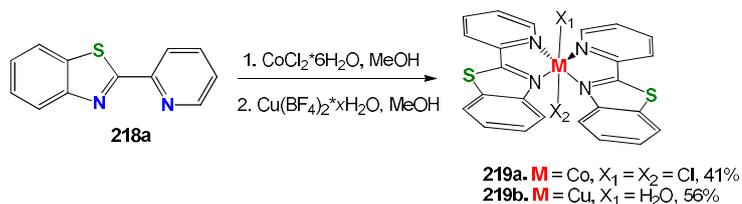


Схема 34. Синтез координационных соединений в работах [177, 180].

Работа [181] описывает получение координационных соединений с Zn и Ni на основе лиганда **218a** и ароматических карбоновых кислот - 4,4'-оксибисбензойной (odc) **221a, b** и с нафталин-1,4-дикарбоновой (ndc) **221c**.

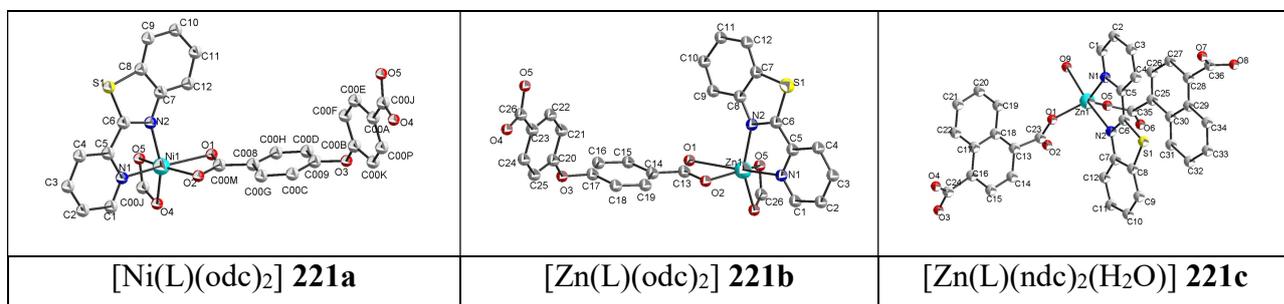


Рис. 55. Структуры координационных комплексов, полученных в работе [181].

Кроме того, была исследована возможность связывания комплексов **221** с ДНК тимуса теленка при помощи метода флуоресцентной спектроскопии. При увеличении концентрации ДНК наблюдается значительное усиление поглощения в УФ области для

всех полученных координационных соединений, что говорит о взаимодействии комплексов с ДНК, которое может привести к разрушению структуры спирали.

Авторы работ [182,183] исследовали рутениевые комплексы 2-(2-пиридил)бензотиазола **218a** на противораковую активность. Были получены комплексы **222a-c** в реакции с соответствующими солями Ru(II) (схема 35).

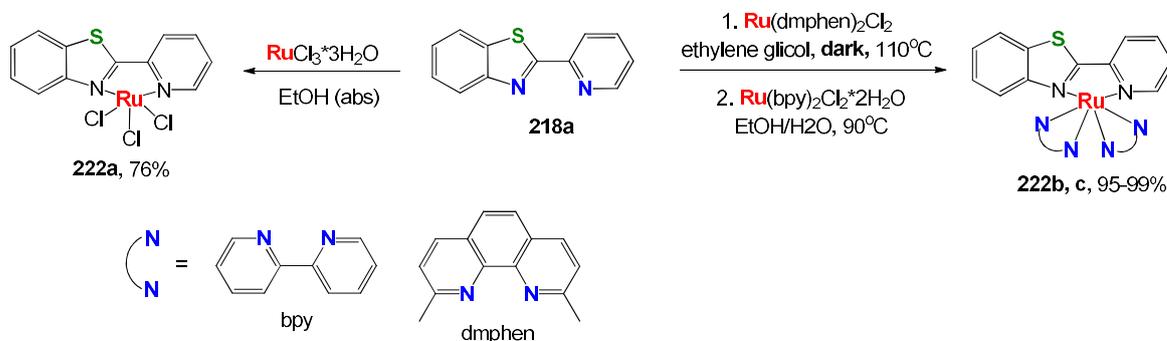


Схема 35. Синтез координационных соединений в работах [182, 183].

Комплексы **222a, b** показали минимальную противораковую активность в отношении клеточной линии HeLa. Комплекс **222c** продемонстрировал в 15 раз большую эффективность, чем цисплатин, что объясняется способностью соединения **222c** генерировать синглетный кислород. Авторы предполагают возможность его использования в фотодинамической терапии рака.

На основе лигандов **218b, c** в работе [184] были синтезированы координационные соединения с Co, Cu и Ni реакцией с соответствующими гидратами хлоридов металлов в этаноле. Кроме того, был получен биядерный комплекс меди (II) реакцией лигандов **218b, c** с $\text{CuOAc}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, в котором атом меди имеет искаженную тетрагональную бипирамидальную среду и координирован атомами азота пиридинового фрагмента лиганда и двумя атомами кислорода мостикового ацетата.

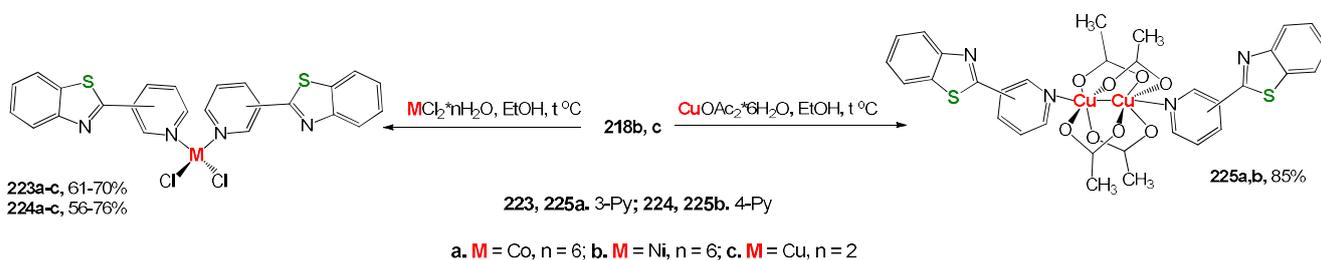


Схема 36. Синтез координационных соединений **223-225** в работе [184].

Работа [185] посвящена получению комплексов на основе (2-(4-пиридил)-1,3-бензотиазола (pbt) **218c** с Co(II) и Zn(II). Комплексы кобальта были синтезированы при взаимодействии с тетрагидратом ацетата кобальта (II) и соответствующими «добавками» - $\text{Na}[(\text{N}(\text{CN})_2)]$, NH_4SCN в метаноле при нагревании; цинковые комплексы - реакцией с

ацетилацетонатом цинка в метаноле. Таким образом, были получены комплексы различного строения: $[\text{Co}(\text{pbt})_2(\text{SCN})_2]$ **226a**, $[(\text{pbt})_2\text{Co}\{(\mu\text{-OAc})_2\text{Co}(\text{L})_3\}_2]$ **226b**, $[\text{Zn}(\text{pbt})_2(\text{acac})_2]$ **226c**, и один полимер - $[\text{Co}(\text{pbt})_2(\text{N}(\text{CN})_2)]_n$ **227**. Ионы металлов координируются исключительно пиридиновым атомом азота (рис. 56).

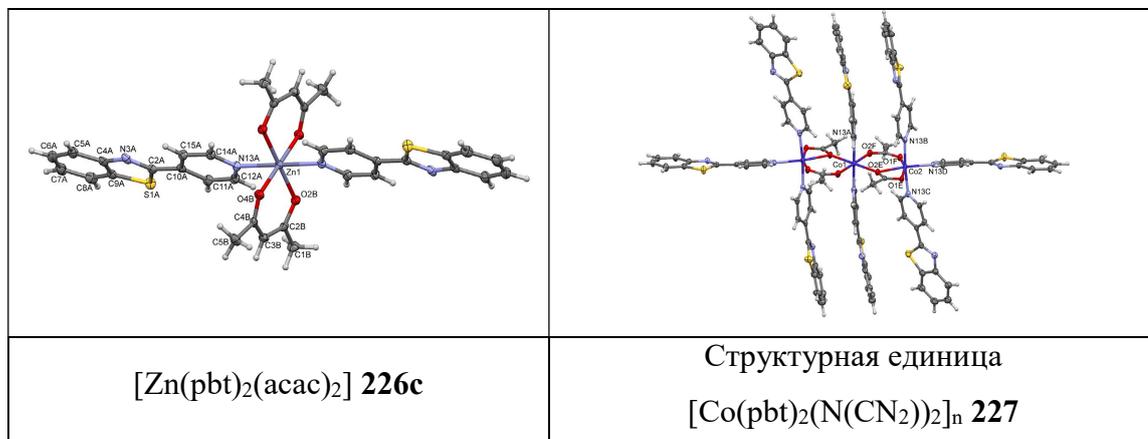


Рис. 56. Кристаллические структуры комплекса **226c** и полимера **227** [185].

На основе (4-пиридил)-1,3-бензотиазола **218c** в работе [186] были получены два новых смешанно-лигандных одномерных координационных полимеров с $\text{Zn}(\text{II})$, с ацетилендикарбоновой и янтарной кислотами в качестве со-лиганда (схема 37).

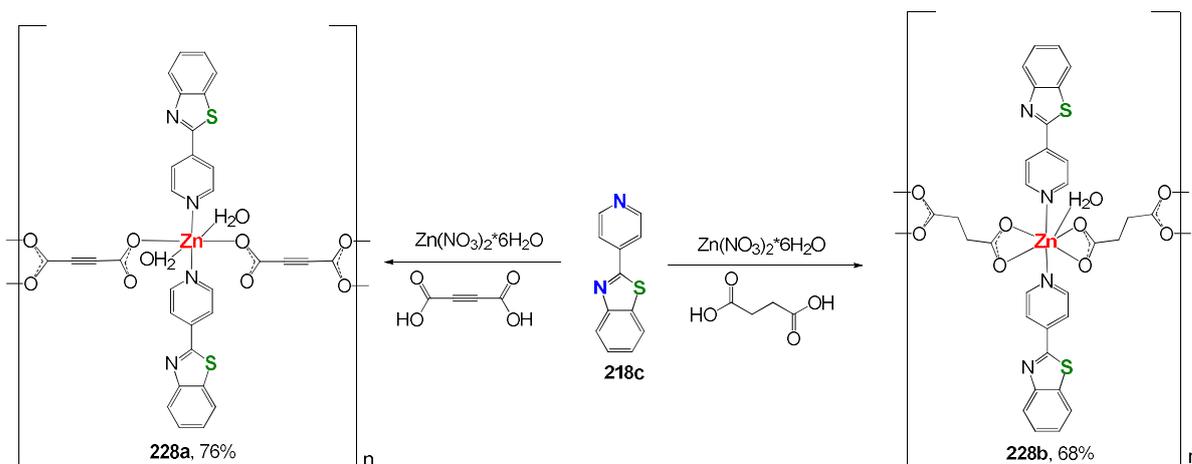


Схема 37. Синтез координационных полимеров в работе [186].

Полимер **228a** демонстрирует более высокую электропроводность по сравнению с **228b**; наличие сопряжения карбоксилат-аниона с проводящим ацетиленовым фрагментом является причиной более быстрого потока заряда в **228a** по сравнению с несопряженным сукцинатным мостиком в **228b**.

2,6-Бис(бензотиазол)-пиридины **79** получали реакцией соответствующих пиридиндикарбоновых кислот **229a, b** с 2-аминотиофенолом **213** в присутствии трифенилфосфита и тетрабутиламмоний бромидом при нагревании (схема 38).

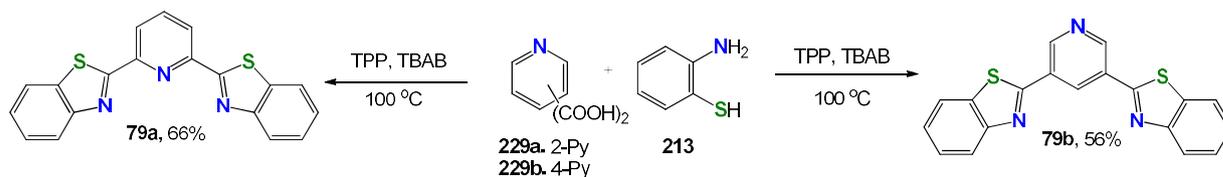


Схема 38. Синтез лигандов **79** в работах [187-190].

В работе [187] описаны комплексы 2,6-бис(бензтиазол-2-ил) пиридина **79a** с Fe(II), Fe(III), Co (II) и Ni (II). Было показано, что лиганд **79a** в свободной «некоординированной» форме принимает конформацию S-N-S, поскольку она более энергетически выгодна, тогда как при вводе металла, лиганд координируется только в конформации N-N-N. При образовании координационных соединений с ранними переходными металлами данные лиганды предпочтительно координируют их азотом, а не серой, что может быть объяснено на основе теории ЖМКО. Структура образующегося комплекса сильно зависит от соли металла, так, например, при введении нитратов и хлоридов железа(II, III) образуется монолигандный комплекс, а при добавлении перхлоратов и тетрафторборатов – бислигандный (рис. 57).

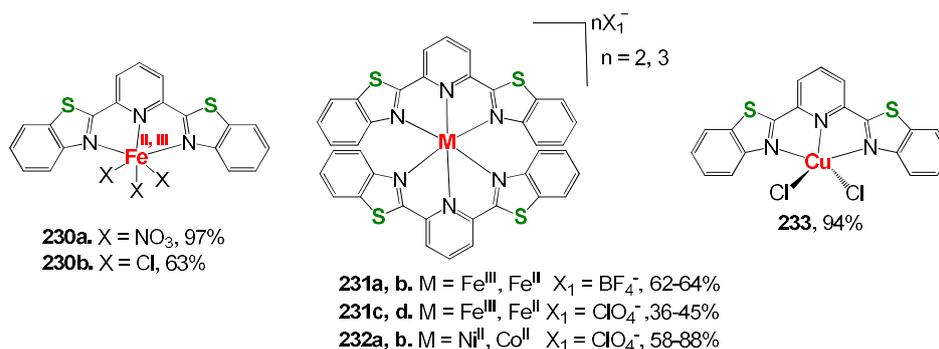


Рис. 57. Структуры координационных соединений **230-232** [187] и **233** [188].

В работе [188] описан комплекс **233** (рис. 57), полученный на основе лиганда **79a** взаимодействием с хлоридом меди(II) в метаноле. Соединение **233** обладает сильным антимикробным действием в отношении грамположительной бактерии *Staphylococcus epidermidis* и грамотрицательной - *Acinetobacter baumannii*.

Работы [189, 190] посвящены синтезу гетерогенных катализаторов на основе комплексов меди(II) с лигандом **79b**, иммобилизованных на нанокремнезем, функционализированный триметоксисилилпропилхлоридом [189] или на хлорметилированном полистироле через пиридинильный атом азота [190] (схема 39).

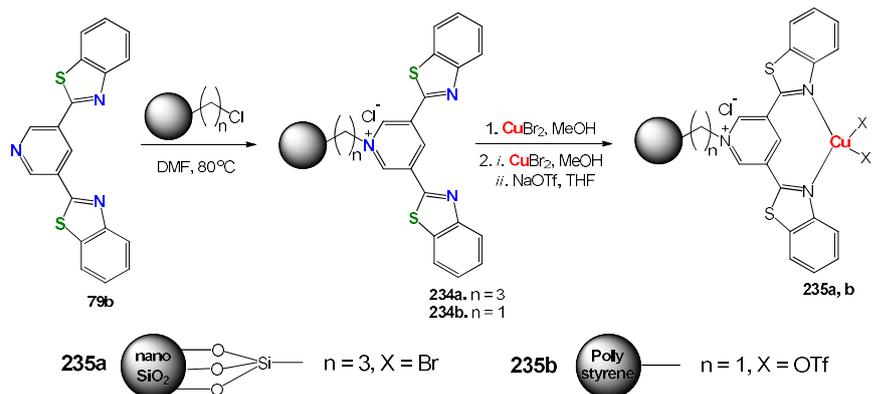


Схема 39. Синтез гетерогенных катализаторов на основе лиганда **79b** [189, 190].

Катализатор **235a** использовался для синтеза 1,4-дизамещенных-1,2,3-триазолов в трехкомпонентной реакции бензилбромидов, азида натрия и концевго алкина с выходами 87-98%. Катализатор **235b** применяли в реакциях арилгалогенидов с азидом натрия для получения арилазидов с выходами 85-92%. Катализаторы могут быть многократно использованы без потери активности.

Таким образом, N-дитопные лиганды и их координационные соединения с переходными металлами обладают рядом практически важных химических, физических и биологических свойств. В то же время, нам не удалось обнаружить в литературе сведений о синтезе гетеродитопных лигандов, содержащих тиогидантоиновые фрагменты, несмотря на описанную высокую координирующую способность замещенных тиогидантоинов и их доказанную биологическую активность.

3. Обсуждение результатов

Данная диссертационная работа посвящена разработке методов синтеза четырех структурных типов N-донорных лигандов, показанных на рисунке 58, и их координационных соединений с Cu^{II} , Ru^{II} , Rh^{III} . Все синтезированные лиганды имеют в составе терпиридиновый фрагмент, обеспечивающий возможность образования стабильных координационных соединений. Соединения структурных типов **I** и **II** имеют в составе, соответственно, одну и две аурофильные серосодержащие группировки, дающие возможность хемосорбировать эти лиганды и их металлокомплексы на поверхности металлов, прежде всего золота. Соединения структурных типов **III** и **IV** представляют собой дитопные лиганды, содержащие дополнительный к терпиридиновому координационный сайт (2-пиридилбензотиазольный или 5-пиридилметилден-2-тиоимидазолонный), что дает возможность получать на их основе гомо- и гетерометаллические моно- и биядерные координационные соединения различного строения и состава. В литературном обзоре было показано, что координационные соединения подобных лигандов с Zn^{II} , $\text{Cu}^{\text{I, II}}$, Co^{II} , Ni^{II} , $\text{Fe}^{\text{II, III}}$, $\text{Ru}^{\text{II, III}}$ потенциально могут быть использованы в качестве противоопухолевых препаратов, катализаторов редокс-реакций, светособирающих антенн, элементов логических молекулярных систем, в качестве острова в нанотранзисторах и биосенсорах, а также сенсоров на анионы и катионы. Для полученных координационных соединений с лигандами типа **II** была изучена возможность получения на их основе одномолекулярных нанотранзисторов. Учитывая малую разработанность синтетических подходов к подобным лигандам и их координационным соединениям, синтез показанных N-донорных лигандов и их металлокомплексов представляется актуальным.

Получаемые лиганды содержат координирующие фрагменты трех типов: терпиридиновый, тиогидантоиновый и бензотиазольный. Линкерная часть между терпиридином и дополнительным функциональным фрагментом представляет собой полиметиленовую цепь $(\text{CH}_2)_n$, длина которой варьировалась ($n = 4, 6, 8, 10, 11$), полиэтиленгликольный или триазол-содержащий фрагменты. В качестве S-донорных концевых групп нами были выбраны тиоацетатная и дисульфидная (в составе остатка липоевой кислоты) группировки, имеющие сравнительно высокую устойчивость к гидролизу и окислению (рис. 58).

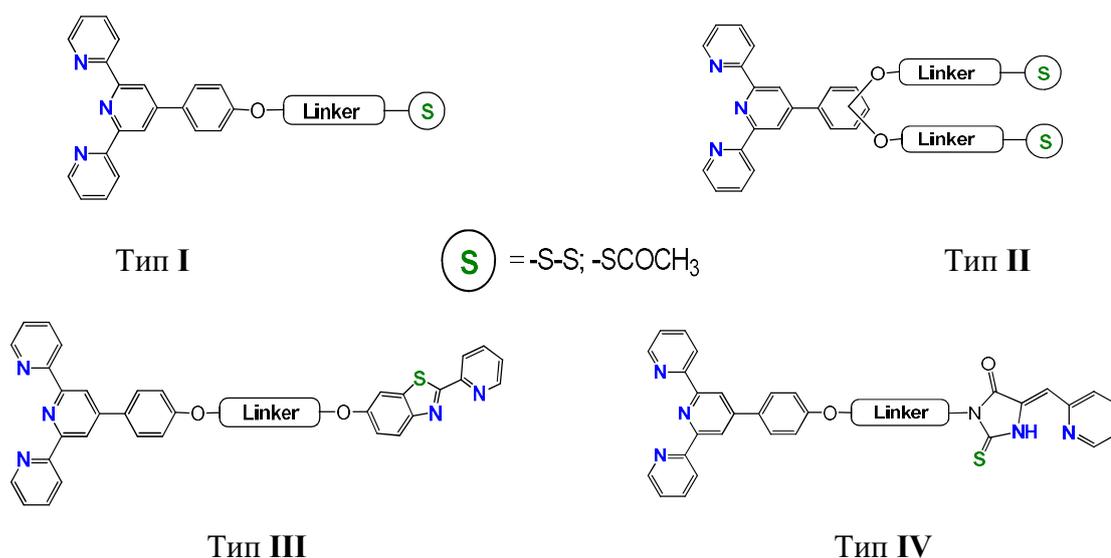


Рис. 58. Структурные типы синтезированных в работе лигандов.

Учитывая, что, по данным обзора литературы, терпиридиновые лиганды и их комплексы широко исследованы в литературе, бензотиазольные — умеренно, а тиогидантоиновые исследованы сравнительно мало, на первом этапе исследования комплексов **типа IV** мы изучили модельные реакции комплексообразования монотопных пиридилметилден-тиогидантоиновых лигандов для подбора наиболее подходящих условий последующего получения комплексов с дитопными лигандами этого типа.

3.1. Монотопные терпиридиновые лиганды с терминальными ауорофильными фрагментами и их координационные соединения

Интерес к синтезу металлосодержащих ауорофильных органических производных с одной или двумя концевыми серосодержащими группами связан с перспективой использования таких молекул в одноэлектронных одномолекулярных транзисторах или чувствительных к заряду биосенсорах [191-193], а также в качестве люминесцентных зондов [194, 195]. В частности, полипиридилные комплексы рутения (II) и родия (III) используются в качестве люминофоров биосенсорах на основе ДНК [196-199].

Для осуществления транспорта электронов в транзисторе молекула-остров должна иметь в своем составе группу, способную связываться с ионами переходных металлов второго ряда, в частности родием и рутением, образуя моноядерные координационные соединения, а также обладать стабильной S-содержащей группой, обеспечивающей возможность хемосорбции на золотых электродах с образованием связи Au-S. Примером могут служить фиксированные между плоскими золотыми наноэлектродами комплексы металлов, использованные в качестве мостиковой молекулы в сенсорах для обнаружения разделения одной зарядовой пары в результате полимеризации ДНК/РНК [200-202].

Ранее в работах нашей научной группы была показана возможность получения одномолекулярных нанотранзисторов с использованием золотых наноэлектродов, расположенных на расстоянии 4 нм. Электроды соединялись между собой молекулой симметричного аурофильного координационного соединения Rh(III) с 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенил-5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноатом **A** (Рис. 59), хемосорбированного на их поверхности за счет образования связи Au-S. Было показано, что в полученных нанотранзисторах туннелирование электронов осуществлялось через атом родия, являющийся внутримолекулярным зарядовым центром [203].

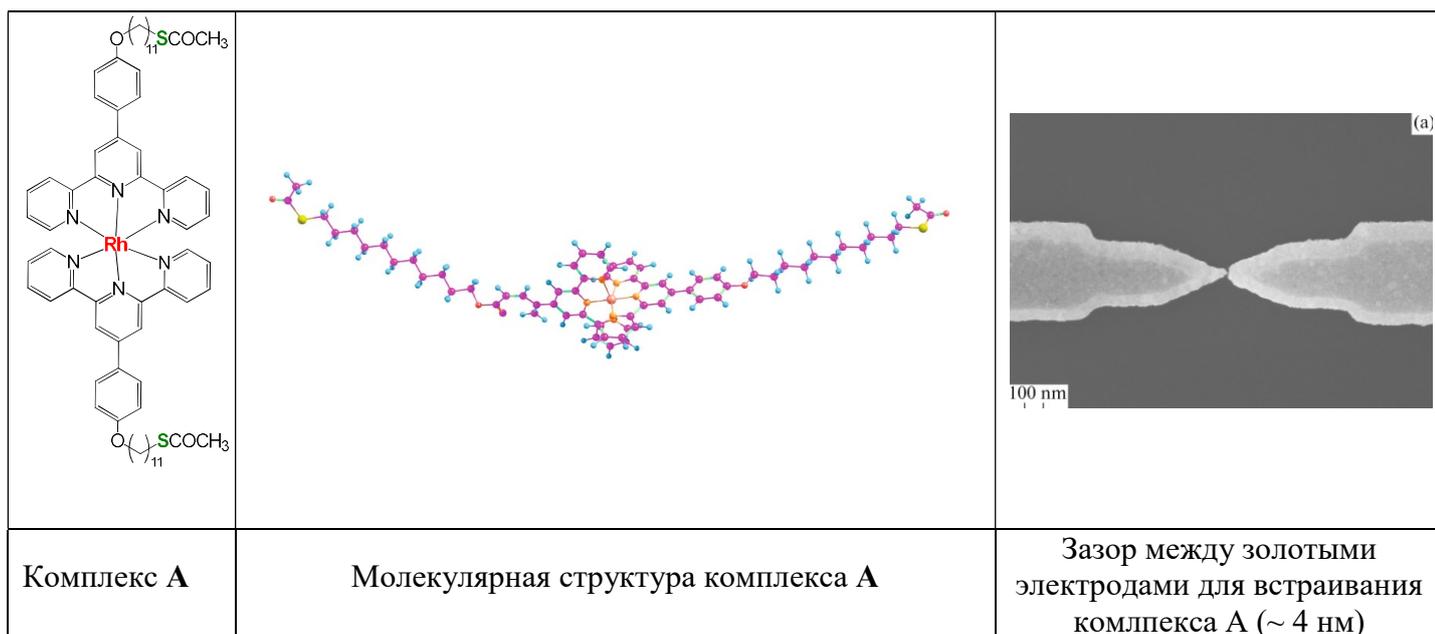


Рис. 59. Одномолекулярный транзистор на основе координационного соединения **A** [203].

В рамках данной диссертационной работы мы синтезировали несимметричные координационные соединения – комплексы аурофильных терпиридинов с хлоридами металлов, позволяющие в результате лигандного обмена хлорид-анионов получать координационные соединения с фрагментами гистидина, входящих в состав полимеразы для получения биосенсора.

3.1.1. Замещенные терпиридины с одним терминальным серосодержащим фрагментом и их комплексы с Rh(III) и Ru(II)

Терпиридиновые лиганды с одной терминальной серосодержащей группировкой и их монолигандные металлические комплексы были синтезированы нами в качестве модельных соединений для оптимизации способов синтеза и последующего использования разработанных синтетических подходов при получении терпиридинов с двумя серосодержащими фрагментами.

На первом этапе работы был отработан трехстадийный синтез лигандов **5** с концевой тиацетатной группой. Для этого сначала был получен 4'-гидрокситерпиридин **3**

по модифицированному методу Крэнке [204]. Вторым этапом был синтез соединений **4a-e** алкилированием гидроксигруппы соединения **3** соответствующими дибромалканами. В качестве побочного продукта в данной реакции образуются бис-терпиридиновые производные – продукты замещения обоих галогенид-ионов исходного дибромалкана, очистку от которых проводили перекристаллизацией из смеси метанол:диэтиловый эфир. Для повышения выходов продуктов монозамещения мы вводили в реакцию большой избыток соответствующего дибромиды, увеличив время реакции до 40 ч. Получение целевых лигандов **5** осуществляли по реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения бромид-аниона соединений **4a, d, e** действием тиоацетата калия (схема 40).

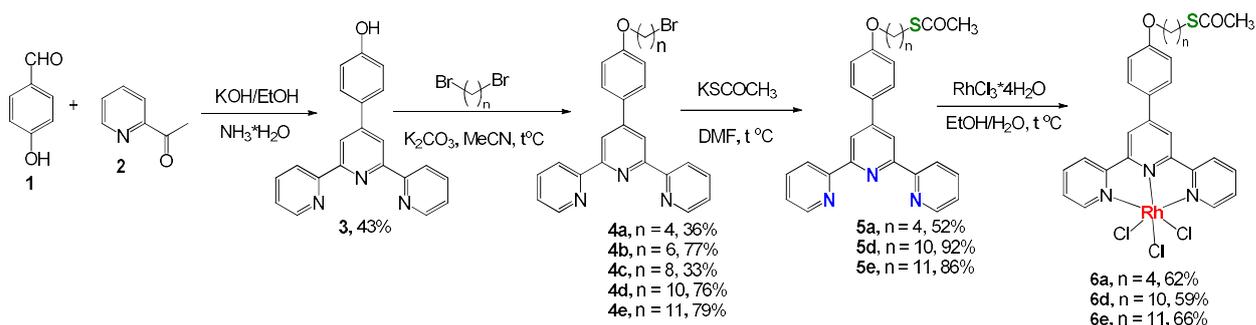


Схема 40. Синтез лигандов **5** и их координационных соединений с Rh(III).

Координационные соединения **6** получали при взаимодействии полученных лигандов **5a-e** с тетрагидратом хлорида родия (III), как показано на схеме 40. Полученные комплексы были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА)¹; при потенциале $E_{pc} \sim -0,56$ В на их вольтамперных кривых наблюдается пик восстановления $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$, что подтверждает образование родиевых комплексов и их устойчивость в растворе [205] (рис. 60).

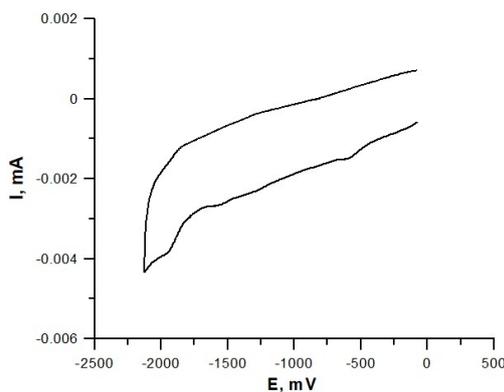


Рис. 60. Циклическая вольтамперограмма соединения **6d**, 5×10^{-4} М, ДМФА, 0.1 М Bu₄NClO₄

¹Здесь и далее электрохимические исследования выполнены совместно с к.х.н., н.с. А.А. Моисеевой (химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова).

Также нами был получен ряд модельных терпиридиновых лигандов **7-9** с концевой дисульфидной группой, с использованием в качестве источника серосодержащей группировки липоевой кислоты. Терпиридиновый фрагмент и липоевая кислоты связывались линкерами различной природы, содержащими сложноэфирную, триазольную и полиэтиленгликольную группировки (рис. 61). Здесь и далее исследовались лиганды как с липофильными полиметиленовыми, так и гидрофильными полиэтиленгликольными линкерами; триазольный цикл вводился в состав молекулы как фрагмент, способный участвовать в дополнительной координации иона металла, а также для возможного изменения электронных характеристик лиганда и образуемого им координационного соединения.

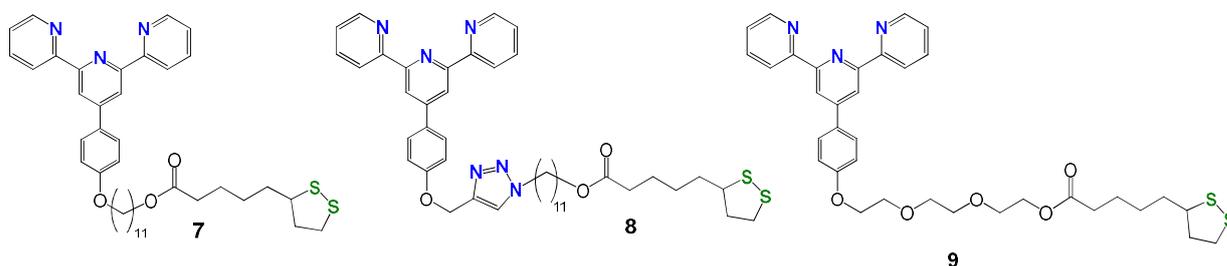


Рис. 61. Структура лигандов **7-9**.

Получение соединения **7** осуществлялось с использованием двух синтетических подходов (схема 41). Согласно первому способу 4-гидроксibenзальдегид **1** сначала алкилировали 11-бромундеканолом в присутствии основания (K_2CO_3) по реакции S_N2 с получением замещенного бензальдегида **10**, который затем превращали в 4'-замещенный терпиридин **11**. Последующая этерификация липоевой кислоты **13** соединением **11** действием НОВт и НВТУ в присутствии основания [206] привела к конечному лиганду **7**. Второй способ заключался в получении эфира **14** путем алкилирования липоевой кислоты 11-бромундеканолом, а затем полученный продукт **14** вводили в реакцию с 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенолом **3**. Было показано, что первый способ, несмотря на большее количество стадий синтеза, дает лучший выход целевого продукта и экспериментально проще, чем второй.

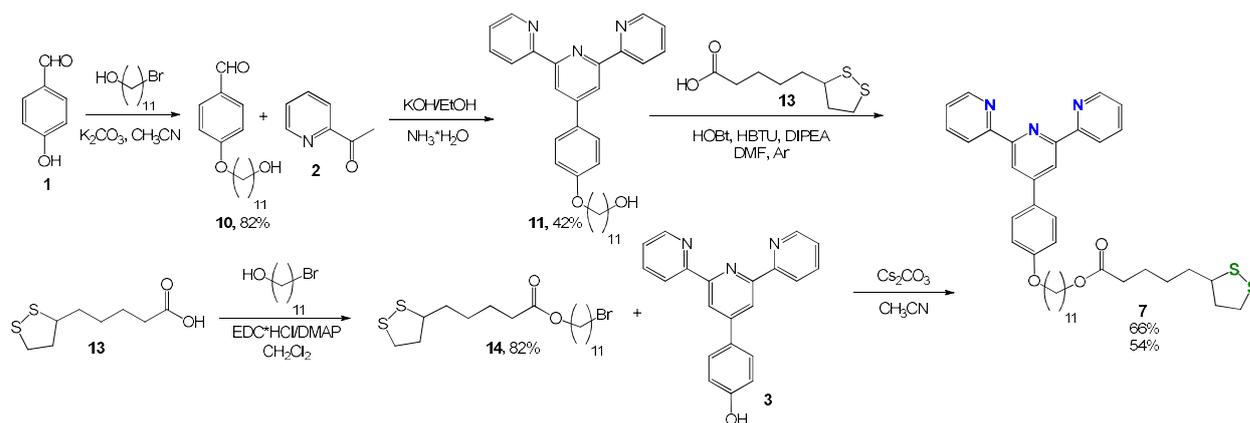


Схема 41. Синтез лиганда 7.

Для синтеза лиганда **8** на первом этапе мы вводили 11-бромундеканол в реакцию с азидом натрия с получением 11-азидоундеканола **15**. Получение второго исходного соединения - 4'-(4-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **17** осуществляли двухстадийным синтезом – алкилированием 4-гидроксibenзальдегида **1** пропаргилбромидом, с последующей конденсацией полученного альдегида **16** с 2-ацетилпиридином **2**. Далее была осуществлена реакция азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии CuI; для удаления меди(I) из координационной сферы терпиридина реакционную смесь перемешивали в водном растворе ЭДТА в течение 24 ч. Для полученного 4'-замещенного терпиридина **8** проводили этерификацию спирта **18** липоевой кислотой в смеси НОВТ/НВТУ в присутствии DIPEA, что привело к получению целевого лиганда **8** с выходом 50% (схема 42).

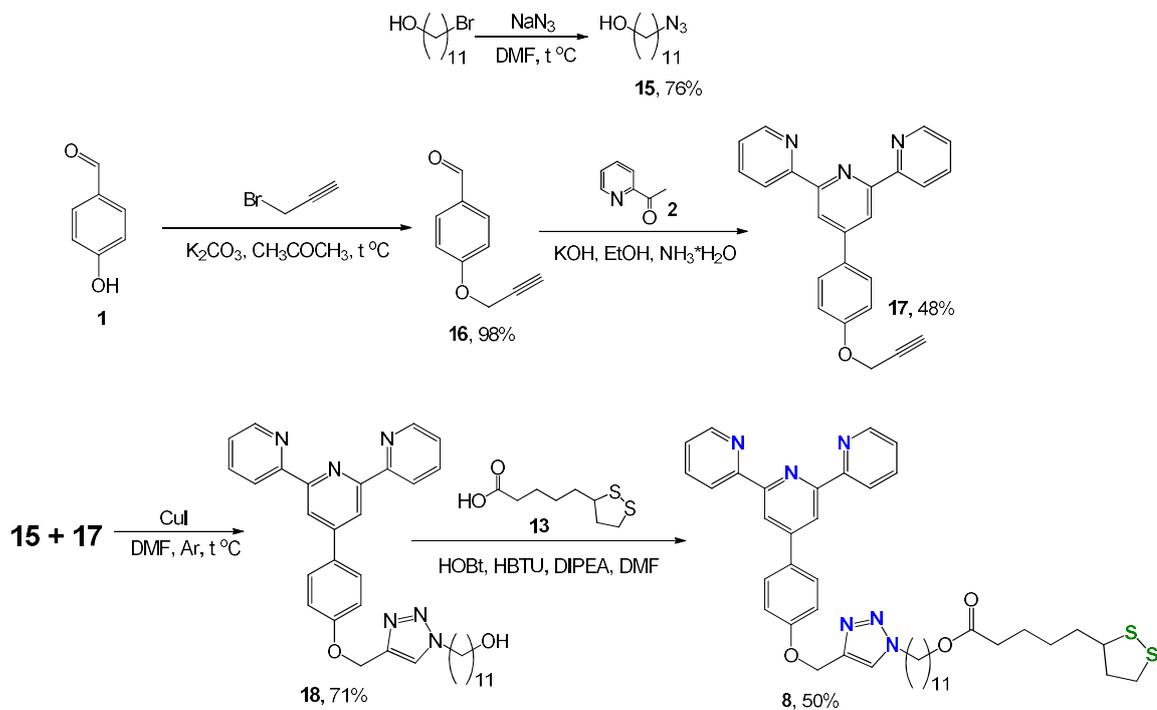


Схема 42. Синтез лиганда 8.

Для синтеза соединения **9** с триэтиленгликольным линкером на первой стадии проводили монотозилирование триэтиленгликоля TsCl по известной методике [207]. Полученный продукт **20a** алкилировали 4-гидроксibenзальдегидом **1**, с последующей конденсацией продукта **21** с 2-ацетилпиридином **12**. На заключительной стадии проводили реакцию этерификации соединения **22** липоевой кислотой **13** в смеси НОВt/НВТУ в присутствии основания. Выделение целевого лиганда осуществляли методом колоночной хроматографии, элюент – смесь петролейный эфир:этилацетат+NH₃·H₂O. В результате был получен лиганд **9** с выходом 46% (схема 43).

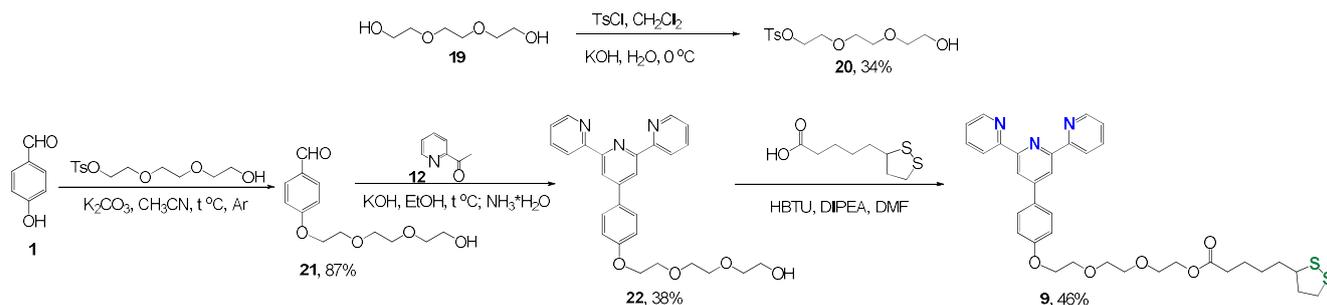


Схема 43. Синтез лиганда **9**.

Для полученных лигандов **7-9** с одним ауофильным фрагментом мы изучили возможность получения координационных соединений с Ru^{II} и Rh^{III} (схема 44). Для лиганда **7** проводилась реакция с тригидратом хлорида родия (III). Однако, выделение индивидуального продукта **23** в этой реакции оказалось затруднено крайне низкой растворимостью RhCl₃·3H₂O в органических растворителях и образованием продукта гидролиза сложноэфирной связи **24** при проведении реакции в водосодержащих смесях, в которых растворима исходная соль. Таким образом, было показано, что использование гидратов хлоридов металлов неэффективно, поскольку образуется смесь двух продуктов **23** и **24**, разделение которых очень затруднительно.

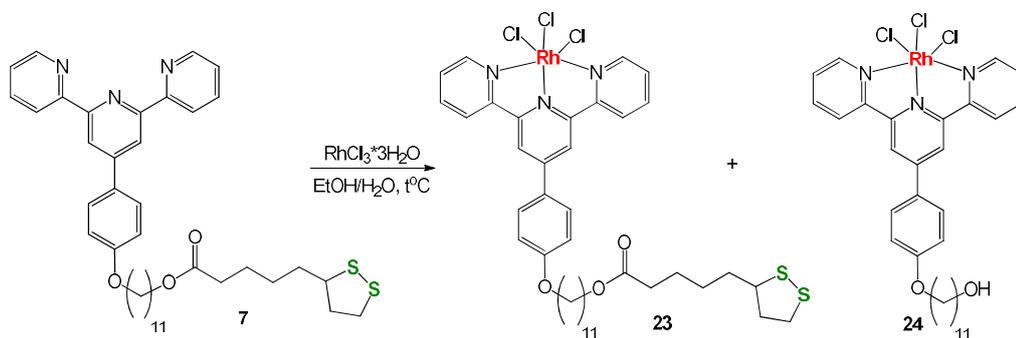


Схема 44. Получение комплекса **23**.

Учитывая это, далее мы использовали в реакциях комплексообразования как источники Ru(II) и Rh(III) хорошо растворимые в органических растворителях комплексы [Rh(DMSO)₃]Cl₃ и [Ru(DMSO)₄]Cl₂, полученные из соответствующих гидратов хлоридов металлов по методикам, описанным в литературе [208-210]. Таким образом нами были

синтезированы координационные соединения **25-27** по модифицированной методике [211] при совместном кипячении лигандов **7-9** и соли металла в этиловом спирте (схема 45). При этом было обнаружено, что растворимость образующегося в реакции лиганда **7** комплекса Ru(II) **25b** в органических растворителях крайне мала, тогда как родиевые комплексы умеренно растворимы в ДМФА и ДМСО. Поэтому дальнейшее исследование реакций комплексообразования проводилось с использованием производных Rh(III).

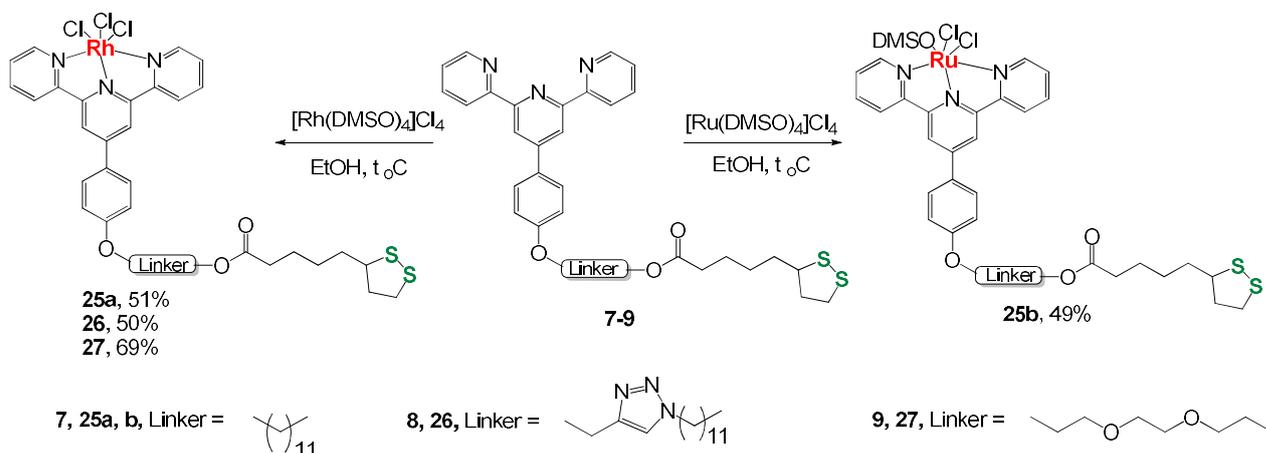


Схема 45. Получение координационных соединений на основе лигандов **7-9**.

Состав и строение координационных соединений **25-27** подтверждено с использованием методов ЯМР ^1H , электронной спектроскопии и HRMS. Основным ЯМР ^1H -спектральным критерием протекания комплексообразования является смещение сигналов терпиридиновых протонов лиганда в область слабого поля примерно на 0.5-0.6 м.д. (рис. 62)

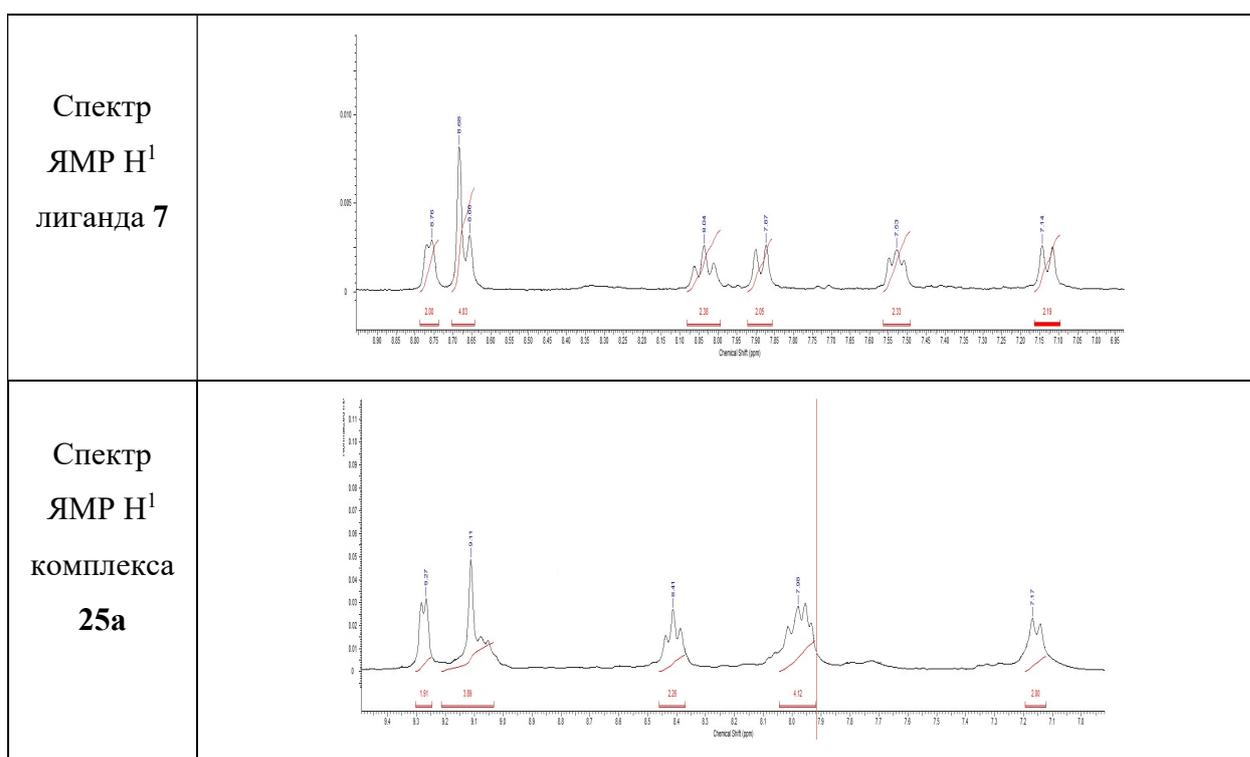


Рис. 62. Фрагменты спектров ЯМР ^1H лиганда **7** и его родиевого комплекса **25a**.

Кроме того, значимым является наличие только одного набора сигналов терпиридинового фрагмента в спектре координационных соединений **25-27**; в отличие от этого, удвоенный набор сигналов в ЯМР-спектре комплекса **23** свидетельствовал о разрыве сложноэфирной связи и образовании побочного координационного соединения типа $[M(DMSO)Cl_n(\text{tpy-linker-OH})]$ **24**.

В электронных спектрах лигандов **7-9** наблюдается полоса поглощения при ~ 300 нм, соответствующая $\pi-\pi^*$ переходам в терпиридиновом лиганде (рис. 63). Для родий-содержащих комплексов **25**, **26** наблюдаются дополнительные менее интенсивные полосы между 320 и 450 нм, которые характеризуют переход $Rh(d) \rightarrow$ лиганд (π). В свою очередь электронный спектр рутениевого комплекса **25b** состоит из четырех четко выраженных полос при 280–550 нм. Наиболее характерной является полоса поглощения при ~ 498 нм, характеризующая перенос заряда от металла к лиганду, что часто встречается для рутениевых координационных соединений [212].

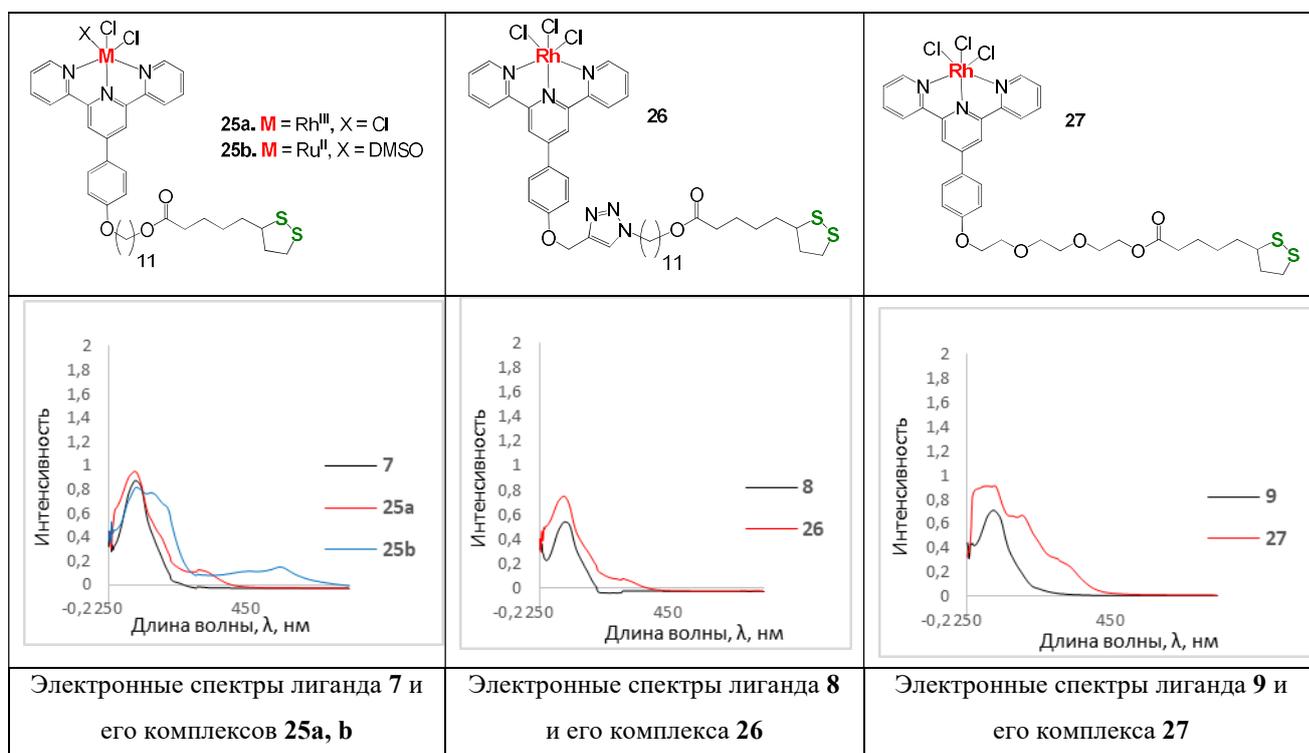


Рис. 63. Характеристики комплексов **25-27**.

ДМСО, $2,5 \cdot 10^{-4}$ М

В результате исследования полученных лигандов **7**, **8** и комплексов **25**, **26** методом ЦВА в растворах ДМСО было показано, что для всех лигандов на ЦВА имеются два пика восстановления при $E_{pc} = -1,70 \div -2,00$ В (рис. 64); эти сигналы соответствуют восстановительным процессам в ароматической системе лигандов [213, 214]. Как правило, процессы восстановления «по терпиридину» необратимы. Для комплексов родия (III) **25a**, **26** на ЦВА появляются катодные пики, соответствующие восстановлению $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$ в

области $-0,65 \div -0,96$ В (рис. 64). Кроме того, было показано, что для комплекса с триазольным линкером **26** пики на ЦВА более интенсивные по сравнению с комплексом **25a**. Увеличение интенсивности на ЦВА может быть связано с более лучшей растворимостью комплекса с триазольным линкером или с лучшей адсорбционной способностью.

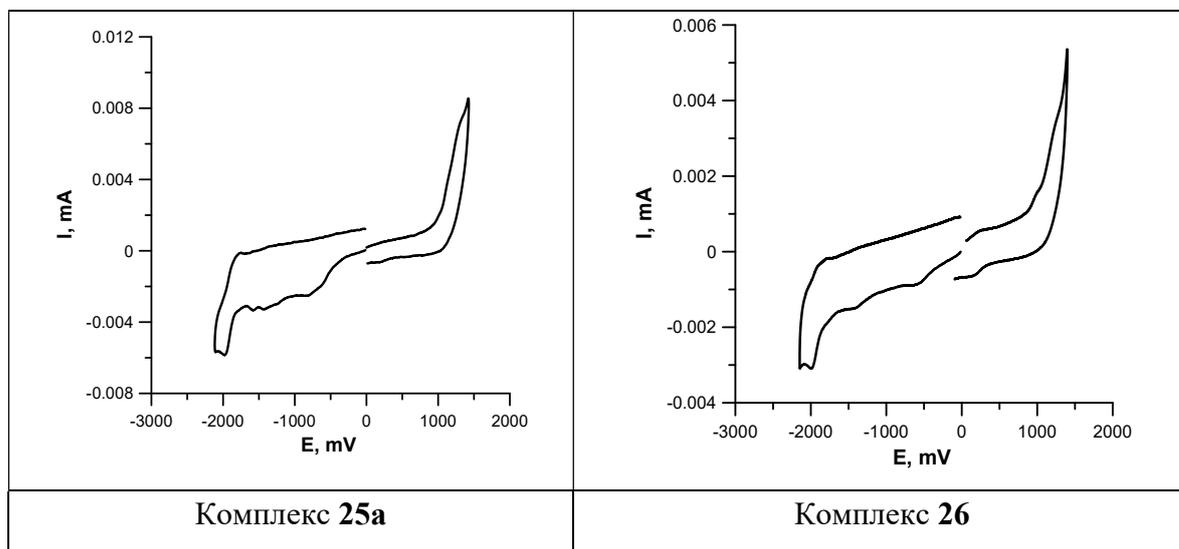


Рис. 64. Циклические вольтамперограммы моносеросодержащих комплексов Rh(III), 5×10^{-4} М, ДМСО, 0.1 М Bu_4NClO_4

Электрохимическое исследование комплексов рутения (II) **25b** показало наличие металлоцентрированных редокс-переходов в области $\sim 0,65 \div 0,92$ В, соответствующих окислению $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$, характерных для моно-лигандных комплексов терпиридинов с переходными металлами 2-го порядка [215, 216].

Таким образом, в данной части работы нами были синтезированы модельные координационные соединения терпиридиновых лигандов с одним терминальным серосодержащим фрагментом. Были отработаны и оптимизированы методы получения лигандов с различными линкерами, а также их комплексов с Ru(II) и Rh(III). Было показано, что использование Rh(III) для получения координационных соединений более целесообразно по сравнению с Ru(II). Разработанные синтетические стратегии в дальнейшем использовались для получения терпиридиновых лигандов с двумя серосодержащими фрагментами.

3.1.2. Замещенные терпиридины с двумя терминальными серосодержащими фрагментами и их комплексы с Rh(III) и Ru(II)

Терпиридиновые лиганды с двумя ауофильными группами и их монолигандные координационные соединения были синтезированы по методикам, оптимизированным в предыдущем разделе на примере соединений с одной ауофильной группой.

Координационные соединения с Ru(II) и Rh(III) такого типа, размещенные между планарными золотыми нанoeлектродами, могут быть использованы в качестве молекулы-мостика в нанoeлектронных устройствах.

Аналогично разделу 3.1.1, нами были синтезированы лиганды, в которых терпиридиновые фрагменты соединены с ауофильными группами через различные линкеры – полиметиленовый **28** и триазольный **29** (рис. 65).

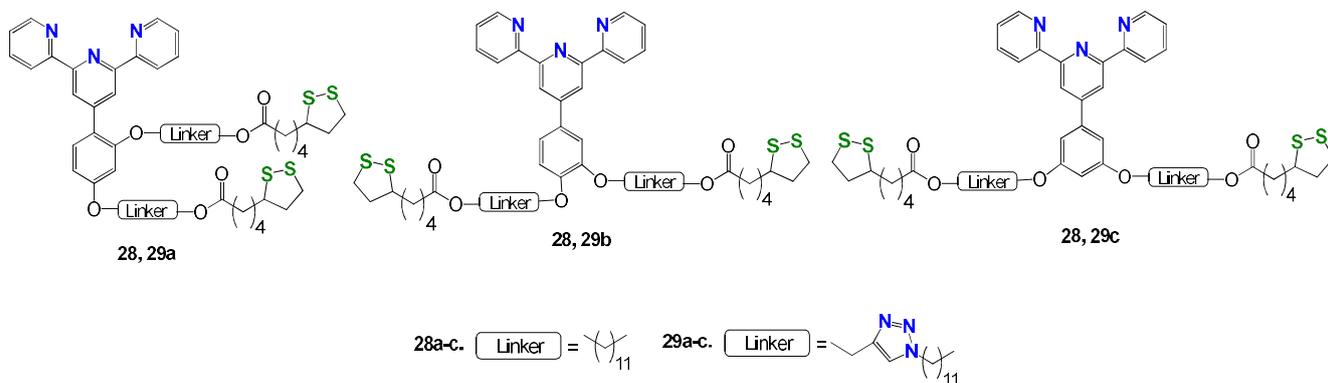


Рис. 65. Структура лигандов с двумя S-содержащими фрагментами **28**, **29**.

Синтетическая последовательность получения соединений **28a-c** показана на схеме 46. С учетом данных, полученных для модельного лиганда **7**, синтез соединений **28a-c** был проведен на основе 2,4-, 3,4- и 3,5-дигидроксибензальдегидов **30a-c**. На первой стадии проводили алкилирование 11-бромундеканолом соответствующих бензальдегидов **30a-c**, с последующей конденсацией полученных соединений **31a-c** с 2-ацетилпиридином **12**, дающей терпиридины **32a-c** с выходами 45-46%. Образование сложноэфирной связи в реакции с липоевой кислотой **13** проводили с использованием НОВt/НВТУ с добавлением основания (DIPEA), что позволило получить целевые лиганды **28a-c** с выходами 58-63%. Продукты выделяли методом колоночной хроматографии в смеси петролейный эфир/этилацетат/водный NH₃.

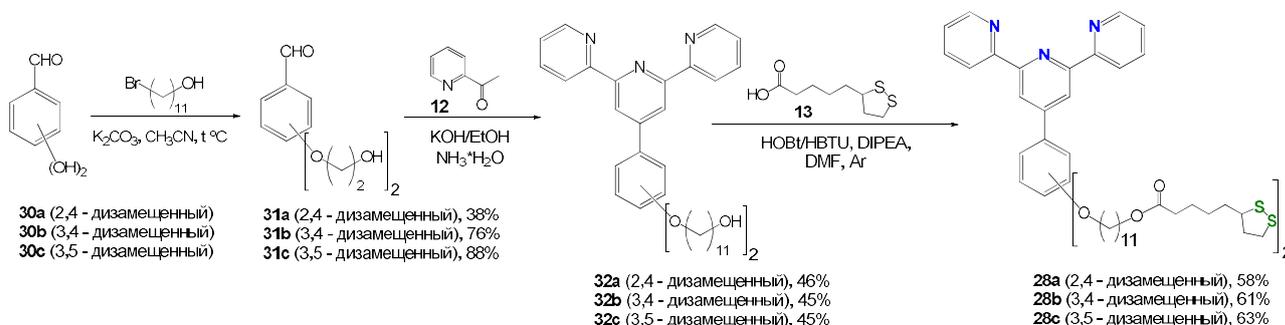


Схема 46. Синтез лигандов **28a-c**.

Для получения лигандов **29a-c** с триазольными фрагментами в линкере на первом этапе проводили реакцию алкилирования пропаргилбромидом соответствующих бензальдегидов **30a-c**. В результате были получены замещенные бензальдегиды **33a-c** с

выходами 72-76%. Последующая конденсация соединений **33a-c** с 2-ацетилпиридином **12** привела к образованию терпиридинов **34a-c**. Далее проводили реакцию азид-алкинового циклоприсоединения с азидоундеканолом **15** в присутствии CuI; для удаления меди (I) из координационной сферы терпиридина реакционную смесь перемешивали в водном растворе ЭДТА в течение 24 ч. Реакция с липоевой кислотой **13** на последней стадии синтеза в присутствии НОВт, НВТУ привела к образованию лишь 3,5-дизамещенного продукта **29c** с выходом 35%. Получить соединения **29a, b** таким способом не удалось (схема 47).

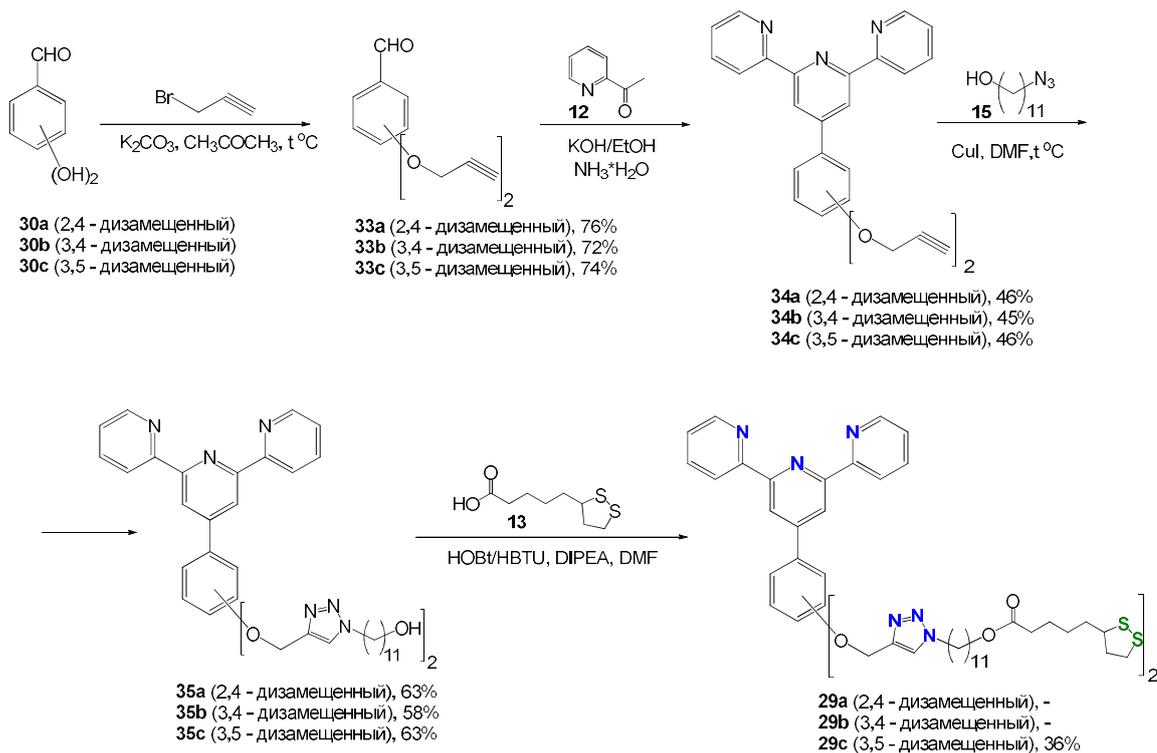
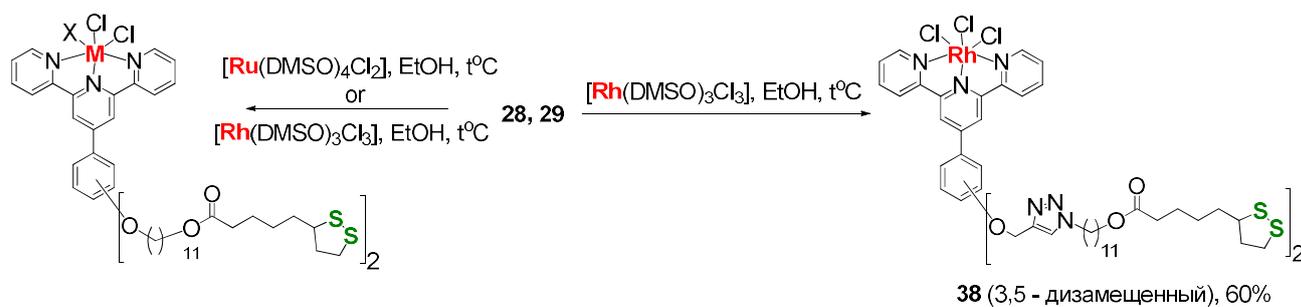


Схема 47. Синтез лигандов **29a-c**.

Далее были получены координационные соединения лигандов **28, 29**. Для соединения **28** были получены комплексы с Ru(II) и Rh(III) по методике, аналогичной синтезу модельных координационных соединений с одним ауофильным фрагментом (схема 48).



- 36a** (2,4 - дизамещенный), **M** = Rh^{III}, X = Cl, 53%
36b (3,4 - дизамещенный), **M** = Rh^{III}, X = Cl, 51%
36c (3,5 - дизамещенный), **M** = Rh^{III}, X = Cl, 54%
37b (3,4 - дизамещенный), **M** = Ru^{II}, X = DMSO, 46%
37c (3,5 - дизамещенный), **M** = Ru^{II}, X = DMSO, 43%

Схема 48. Синтез комплексов **36-38**.

Структуры лигандов **28, 29** были подтверждены данными ЯМР ¹H и ¹³C, а состав – данными HRMS. Лиганд **29** и комплекс **38** были также исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 66). В ИК-спектре лиганда наблюдаются две характерные полосы при 1732 см⁻¹, соответствующие карбонильным группам лиганда, а также при 2926 см⁻¹ – СН триазольного цикла. В спектре комплекса **38** характеристичный пик триазольного цикла не изменяет своего положения по сравнению со свободным лигандом, что свидетельствует о том, что триазольный фрагмент не участвует в координации металла.

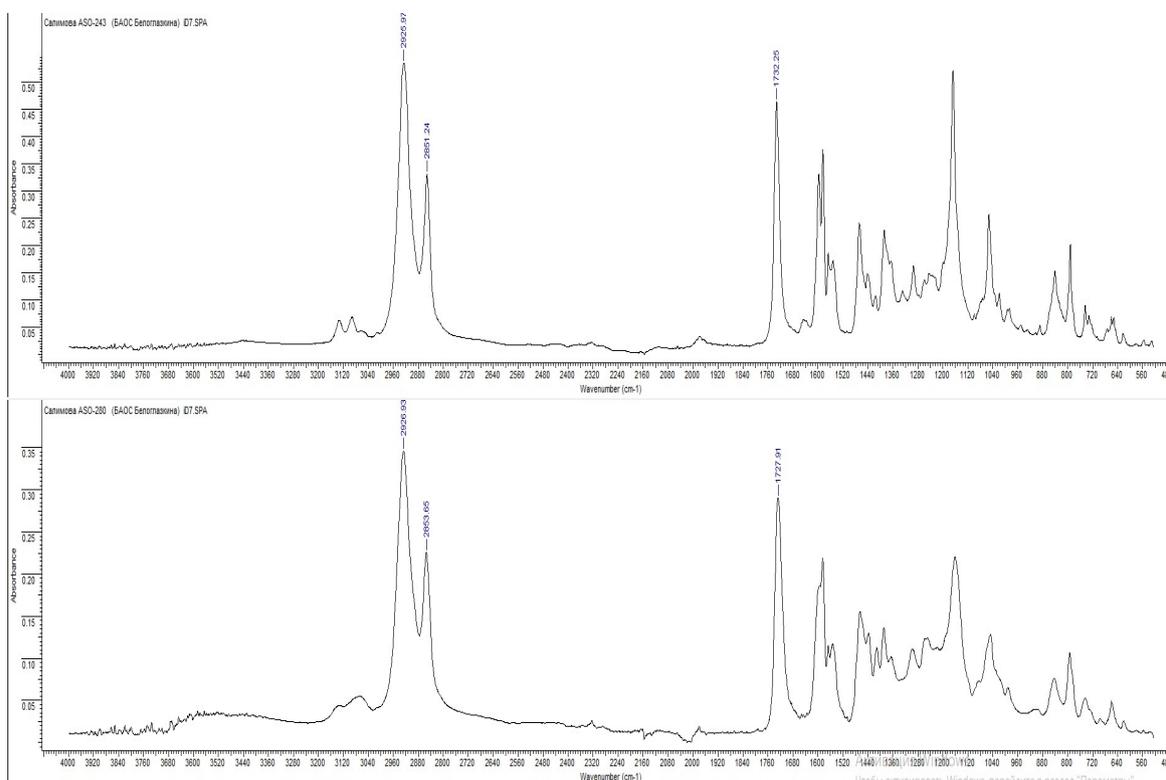


Рис. 66. ИК-спектры лиганда **29** и комплекса **38**

Структуры полученных координационных соединений **36-38** установлены на основании данных спектроскопии ЯМР ¹H, электронной спектроскопии, элементного

анализа, HRMS и MALDI. Изотопное распределение в масс-спектрах для пиков молекулярных ионов соответствует предложенному составу (рис. 67).

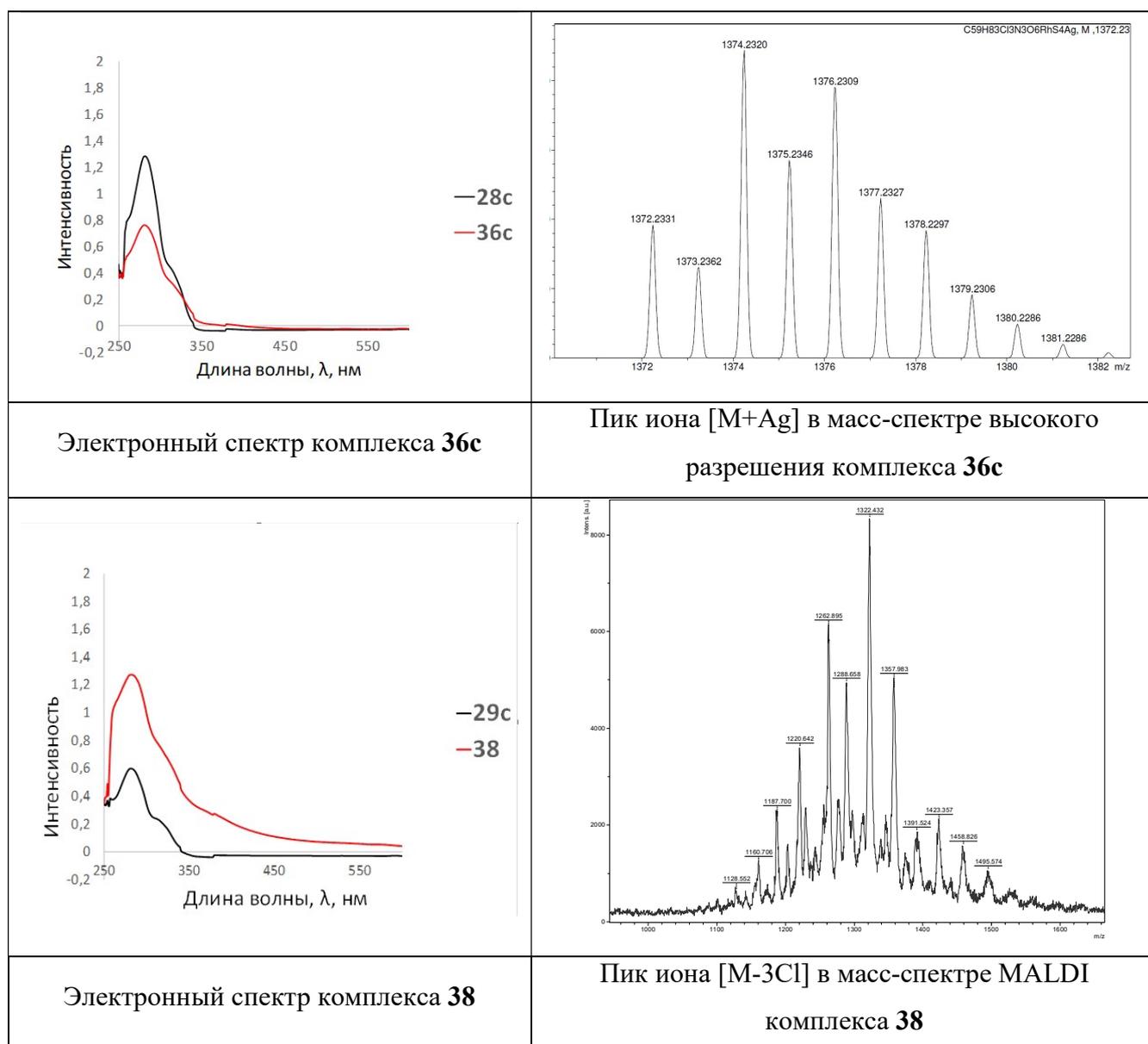


Рис. 67. Данные масс-спектрометрического анализа и электронные спектры (DMCO, $C = 2,5 \cdot 10^{-4}$ M) комплексов **36с**, **38**.

По данным электронной спектроскопии для лигандов **28**, **29** в УФ области наблюдаются интенсивные полосы между 250 и 300 нм с максимум поглощения при ~ 290 нм, которые относятся к лиганд-центрированным $\pi-\pi^*$ переходам в органическом фрагменте. Такие полосы присутствуют и для комплексов **36-38**, однако кроме этого, в спектрах наблюдаются менее интенсивные полосы между 320 и 400 нм, которые характеризуют переход $Rh(d) \rightarrow L(\pi)$ с переносом заряда от металла к лиганду. Такие значения типичны для полипиридилных комплексов Rh^{III} [217].

Электрохимическое поведение лигандов **28**, **29** и комплексов **36-38** в растворах ДМСО с использованием стеклоуглеродных (СУ) и Au электродов исследовали методом циклической вольтамперометрии (рис. 68).

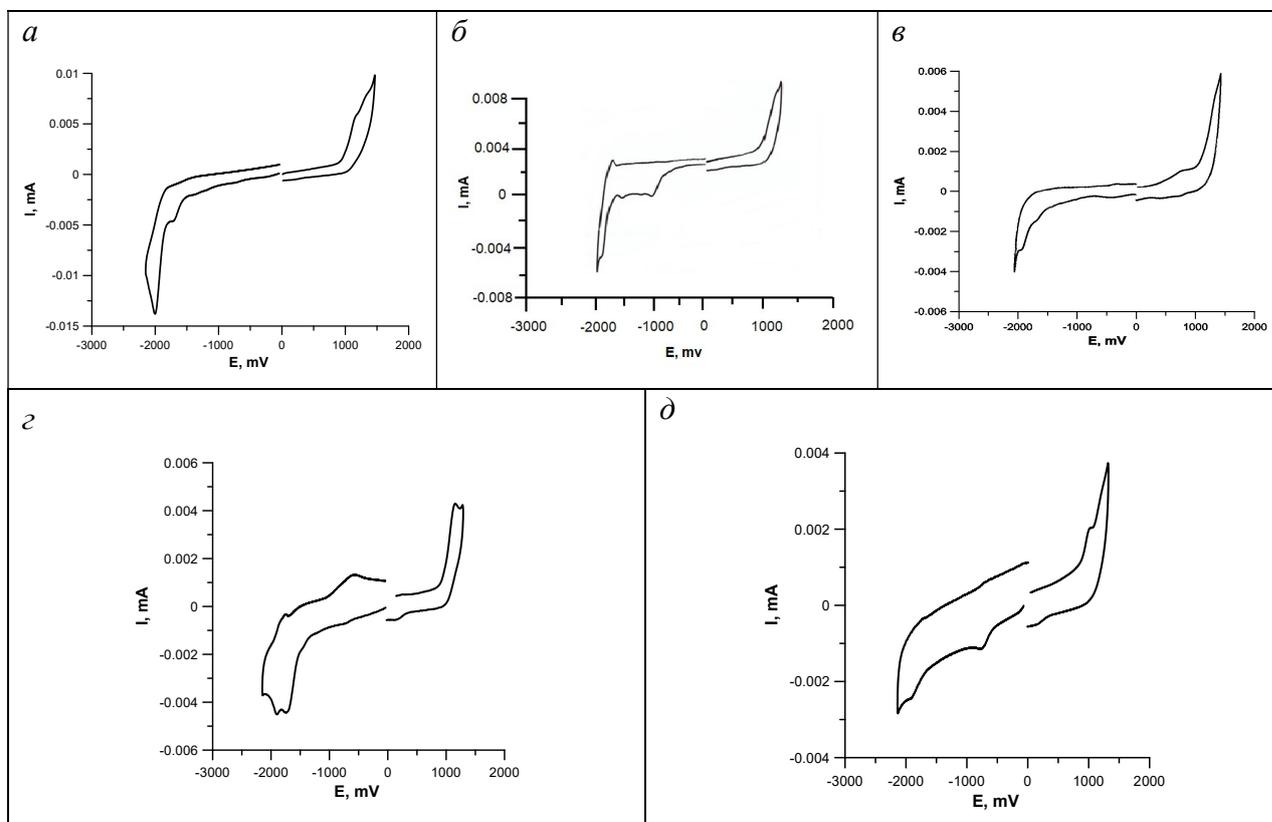


Рис. 68. Циклические вольтамперограммы лиганда **28b** (а), комплекса Rh(III) **36b** (б) и комплекса Ru(II) **37b** (в). Лиганда **29c** (з), комплекса Rh (III) **38** (д). СУ электрод, 5×10^{-4} М, ДМСО, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Потенциалы окисления и восстановления исследуемых лигандов **28**, **29** и комплексов **36-38** практически не зависят от положения заместителей в бензольном кольце фенилтерпиридинового лиганда. Для всех лигандов на ЦВА имеются два пика восстановления при $E_{pc} = -1,70 \div -2,00$ В (рис. 68а, г); эти пики соответствуют восстановлению терпиридиновых фрагментов лигандов [218-221].

Такие же пики, соответствующие восстановлению терпиридиновых лигандов, наблюдались и на ЦВА комплексов **36-38**. Помимо них, на СУ электродах для комплексов родия (III) **36**, **38** на ЦВА появляются дополнительные катодные пики, соответствующие восстановлению $\text{Rh}^{\text{III}} \rightarrow \text{Rh}^{\text{I}}$ в области $-0,65 \div -0,96$ В (рис. 68б, д). Для комплекса рутения (II) **37** в области окисления наблюдаются дополнительные пики при $\sim 0,73 \div 0,96$ В, соответствующие окислению $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$ [222, 223].

Использование золотого электрода позволяет исследовать адсорбцию синтезированных соединений на поверхности золота с образованием ковалентной связи

Au-S. Известно, что дисульфиды способны самопроизвольно хемосорбироваться на поверхности золота с получением самоорганизующихся монослоев (COM) за счет образования устойчивых ковалентных связей Au-S [224]. При регистрации ЦВА лиганда **28** на золотых электродах наблюдалось изменение вольтамперных кривых во времени. Электрохимический мониторинг изменений при выдерживании золотого электрода в растворе соединения **28** в ДМСО показал, что в первый момент после помещения Au электрода в раствор лиганда кривые ЦВА практически идентичны полученным на СУ электроде (рис. 69, синяя и зеленая кривые). Однако через 30 мин на ЦВА наблюдается очень интенсивный дополнительный пик с потенциалом восстановления около -1,6 В в менее катодной области, чем пик исходного терпиридинового лиганда (рис. 69, красная кривая). При дальнейшем выдерживании электрода в растворе лиганда интенсивность пика при $\sim -1,6$ В постепенно уменьшалась, и одновременно появлялся пик при $\sim -1,3$ В, соответствующий восстановлению фрагмента Au-S хемосорбированного лиганда [225]. Через 24-48 ч интенсивность пика при -1,3 В достигает максимума и больше не изменяется, а пик при -1,6 В полностью исчезает (рис. 69, черная кривая). Такое же поведение на Au электроде демонстрирует и лиганд **29**, а, следовательно, можно сделать вывод, что скорость и путь адсорбции данных лигандов не зависит от длины линкера и его состава.

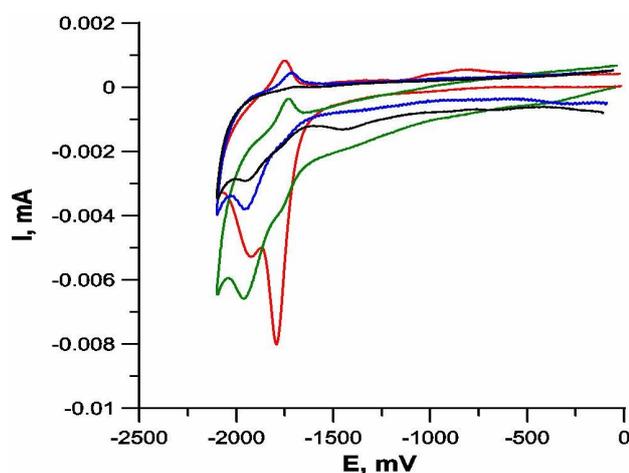


Рис. 69. Изменения в катодной области ЦВА лиганда **28с** на золотом электроде в зависимости от времени выдерживания электрода в растворе лиганда. $C = 5 \times 10^{-4}$ М. Зеленая кривая – 1 мин, красная кривая – 30 мин, черная кривая – 24 ч. Синяя кривая – ЦВА на СУ электроде.

Для объяснения этих изменений следует принять во внимание продемонстрированную ранее способность терпиридинов адсорбироваться на поверхности золота за счет координации атомов азота с Au; этот процесс протекает быстрее, чем разрыв дисульфидных связей S-S и образование связей Au-S, но он обратим.

По-видимому, при помещении золотого электрода в раствор лигандов **28**, **29** последние быстро адсорбируются на золоте с участием атомов азота терпидина, что сопровождается смещением пиков восстановления терпиридинового фрагмента лиганда в область более низких потенциалов. Однако затем происходит переориентация лиганда относительно поверхности золота, координация с Au серосодержащей группировки и, наконец, образование связи Au-S, что сопровождается появлением на финальной ЦВА пика восстановления группы Au-S и некоординированного терпиридина (схема 49). Такое поведение объясняется тем, что на первом этапе образование трех донорно-акцепторных связей Au-N с энергией связи 20-27 ккал/моль [224] термодинамически более выгодно, однако данный процесс является обратимым. В свою очередь энергия связи Au-S составляет ~40-45 ккал/моль [224]. Обратимость процесса образования связи Au-N приводит к переориентации молекулы относительно поверхности золота и финальному получению адсорбционного слоя с хемосорбированными молекулами.

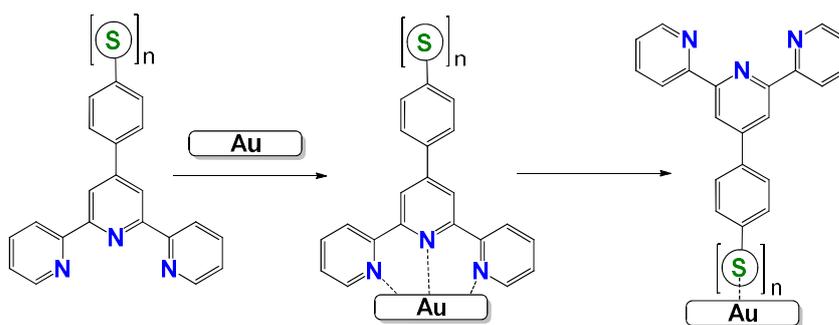


Схема 49. Процессы, происходящие при адсорбции лигандов **28**, **29** на поверхности Au-электрода.

На завершающем этапе электрохимического исследования была показана устойчивость образующихся монослоев координационных соединений на Au-электродах. Для этого электроды, выдержанные в течение суток в растворах комплексов **36-38**, последовательно промывали раствором фонового электролита, а затем ДМСО (3 раза) для удаления нехемосорбированных молекул с поверхности, сушили на воздухе, после чего электроды погружались в чистый раствор фонового электролита и записывались циклические вольтамперограммы. Полученные результаты показали почти полную идентичность вольтамперных кривых, полученных до и после промывки и сушки электродов (рис. 70).

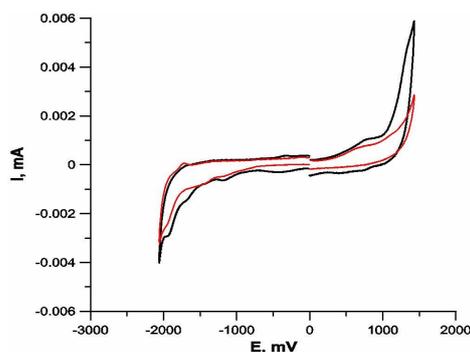


Рис. 70. ЦВА комплекса **36с**, адсорбированного на поверхности Au электрода.

Черная кривая – до, красная - после промывки и сушки электродов. $C = 5 \times 10^{-4}$ М, ДМСО, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

С использованием метода ЦВА мы также изучили время формирования саморганизующихся монослоев (СОМ) на поверхности Au из растворов комплексов **36**, **38** и их исходных лигандов **28**, **29** с целью определения оптимального соединения для потенциального практического использования. Комплексы родия были выбраны для исследования, учитывая их лучшую растворимость по сравнению с комплексами рутения **37**. Для проведения оценки времени формирования монослоя золотые электроды помещали в растворы тестируемых соединений в ДМСО с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М и определяли время, после которого интенсивность пиков при -1,3-1,4 В на ЦВА, соответствующих восстановлению фрагмента Au-S, переставала изменяться (таблица 2).

Таблица 2. Времена адсорбции лигандов **28**, **29** и их комплексов **36**, **38** из растворов $C = 5 \times 10^{-4}$ М на поверхности золотых электродов по данным ЦВА.

Лиганд	Время адсорбции	Комплекс	Время адсорбции
28a	> 72 ч	36a	> 72 ч
28b	48 ч	36b	12 ч
28c	36 ч	36c	12 ч
29c	36 ч	38	12 ч

Оказалось, что полная адсорбция на золоте разных изомеров лигандов и комплексов (с 2,4-, 3,4- и 3,5-дизамещенным бензольным фрагментом) происходит за разное время. В случае лигандов **28**, **29** хемосорбция завершается быстрее всего для 3,5-дизамещенного терпиридина **36с**, **38**. Координационные соединения **36b**, **36с**, **38** адсорбируются гораздо быстрее, чем 2,4-дизамещенный изомер **36a**, для которого интенсивность пика восстановления связи Au-S остается чрезвычайно низким даже после 3 дней выдерживания золотого электрода в растворе тестируемого соединения. Такие различия, по-видимому, могут быть связаны со стерическими затруднениями, возникающими при адсорбции *орто*-замещенных фенилтерпиридинов.

Таким образом, в данной части работы разработаны методы получения терпиридиновых лигандов с двумя концевыми серосодержащими группировками, а также их координационных соединений с Rh(III) и Ru(II). Были синтезированы серии лигандов с различными линкерными группировками между терпиридиновым и S-содержащими фрагментами. Среди полученных комплексов Rh(III) выявлены соединения с минимальным временем хемосорбции на поверхности золотых электродов с образованием связей Au-S: координационные соединения 3,4- и 3,5-дизамещенных фенилтерпиридинов.

В настоящее время на физическом факультете МГУ разрабатывается оригинальный способ регистрации результатов реакции полимеризации ДНК/РНК. Суть метода заключается в том, что регистрируется туннельный ток между двумя электродами, соединенными мостиком из молекулы. В ходе реакции полимеразы принимают различную конформацию при встраивании нуклеотидов различных видов, и эти конформационные изменения полимеразы могут модулировать электрический ток через молекулу-мостик между двумя электродами. Для расшифровки получаемых сигналов, предварительно, тем же способом, выполняют калибровку сигналов, - анализируют нуклеотидную последовательность молекулы-шаблона (известного олигонуклеотида). Т.е. основным элементом сенсора является молекула, меняющая свою проводимость в зависимости от конформации присоединенной к ней полимеразы.

Полученный комплекс **36с** был изучен в качестве молекулярного острова для получения зарядочувствительного наносенсора на основе одномолекулярного транзистора². С этой целью на измерительной установке МКУСД (Макет Ключевых Узлов Секвенатора ДНК) были протестированы параметры нанопроводных транзисторов на 5-ти чипах, где в качестве острова выступал комплекс **36с**. Было проведено два эксперимента по регистрации цифровым регистратором выходного сигнала трансимпедансного усилителя 1-го канала (сопротивление обратной связи 250 МоМ) на вход которого в первом случае подавался ток через постоянный резистор 250 МоМ, а во втором случае – через канал нанопроводного транзистора на затвор которого было подано напряжение 3 В. По результатам проведенных экспериментов было показано, что при подаче напряжения два чипа показывают достаточно высокое среднее напряжение на выходе усилителя, что говорит об адсорбции молекулы острова на поверхности золотого электрода, а также о проводимости полученной молекулы (таблица 3).

² Работа выполнена совместно с к.ф.-м.н., н.с. Е.С. Солдатовым (лаборатория «Криоэлектроника», физический факультет МГУ им. Ломоносова)

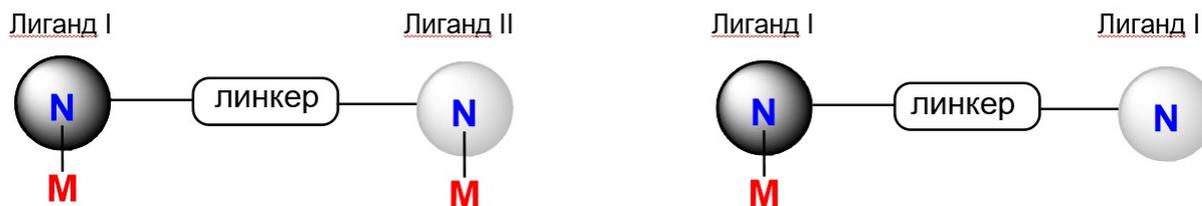
Таблица 3. Параметры нанопроводных одномолекулярных транзисторов на основе комплекса **36c**.

Номер Чипа	Gate (V)	Drain (V)	Среднее напряжение на выходе усилителя, V [Номер транзистора (номер канала усилителя)]							
			1 (1)	2 (2)	3 (3)	4 (4)	5 (1)	6 (2)	7 (3)	8 (4)
3	3	0,2	0,24	0,4	0,22	0,57	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.
	3	0,3	0,34	0,52	0,4	0,77	0,67	-	0,3	0,44
	4	0,2	0,36	0,75	0,41	1,06	н.д.	-	н.д.	н.д.
	4	0,3	0,42	1,05	1,15	2,02	1,15	-	0,63	0,75
	4	0,4	0,6	1,5	1,12	3,4	н.д.	-	н.д.	н.д.
	5	0,2	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	1,65	-	0,7	0,91
	5	0,3	н.д.	н.д.	н.д.	н.д.	2,4	-	1,04	1,22
4	3	0,2	0,1	0,12	0,2	-	-	-	-	0,8
	3	0,3	н.д.	н.д.	н.д.	-	-	-	-	1,18
	4	0,2	0,25	0,24	0,37	-	-	-	-	н.д.
	4	0,3	н.д.	н.д.	н.д.	-	-	-	-	2,5
	5	0,2	0,48	0,44	0,72	-	-	-	-	н.д.
	5	0,3	0,7	0,58	0,89	-	-	-	-	н.д.
	6	0,2	0,64	0,88	1,19	-	-	-	-	н.д.
	6	0,3	1,44	1,2	1,7	-	-	-	-	н.д.
5	3	0,2	0,4	0,69	-	3,2	-	0,17	-	0,4
	3	0,3	0,58	1,24	-	4,77	-	0,22	-	0,63

Таким образом, на основании вышеуказанных данных можно сделать вывод, что молекулы терпиридина с двумя серосодержащими фрагментами встраиваются между электродами, образуя прочные связи Au-S и кроме того, способны проводить ток, что говорит о возможности применения комплексов такого типа для создания бисенсоров.

3.2. Дитопные терпиридин-содержащие лиганды и их координационные соединения с Cu(II) и Rh(III)

Наличие в составе гетеродитопных органических лигандов двух разделенных в пространстве сайтов связывания дает возможность получать на их основе два типа координационных соединений (рис. 71).



N – координирующий фрагмент **M** – переходный металл

Рис. 71. Схематическое изображение двух типов координационных соединений

Первые из них представляют собой комплексы, в которых оба фрагмента лиганда, различающиеся по природе, координируют один и тот же ион металла [226-229]. Вторым возможным типом координационных соединений, образуемых гетеродитопными лигандами, представляет собой комплексы, в котором один из координирующих фрагментов участвует в координации с металлом, а другой фрагмент лиганда не участвует. В этом случае полученный мооядерный комплекс, содержащий дополнительные координирующие фрагменты, можно рассматривать как металлолиганд, потенциально способный к последующей координации с дополнительными ионами металлов. Такие низкомолекулярные гомо- и гетерометаллические координационные соединения представляют значительный интерес, поскольку наличие в их составе двух ионов металлов различной природы придает им биологические, оптические, спектральные, и другие характеристики, присущие и тому, и другому металлу.

Примером практического применения одно- и двухцентровых металлсодержащих органических производных может служить создание на их основе одноэлектронных молекулярных транзисторов [230]. Для получения таких комплексов часто используют бис-терпиридиновые лиганды, последовательно координируя с ними различные ионы металлов [230-232]. Однако два координирующих фрагмента бис-терпиридинового лиганда чаще всего имеют примерно одинаковые координационные свойства; следовательно, трудно избежать образования гомометаллических полиядерных комплексов. Одним из решений этой проблемы может быть использование дитопных лигандов, содержащих разные по природе координирующие фрагменты, способные к ступенчатой координации [233–239].

Другим примером практического использования дитопных лигандов и их комплексов является возможность их использования в медицинской химии, например, в качестве противоопухолевых [240-243] и антимикробных агентов [240], а также как интеркаляторов ДНК [244].

Основной задачей данной части работы явилась разработка методов получения несимметричных дитопных лигандов, содержащих один терпиридиновый фрагмент и

один фрагмент иной природы (рис. 72), а также синтез на их основе моно- и биметаллических комплексов с Cu(II) и Rh(III).

В качестве дополнительных координирующих фрагментов, вводимых в молекулу терпиридина, нами были выбраны 5-(2-пиридилметилден)-2-тиоимидазолоновые (2-пиридилметилден-тиогидантоиновые) и 2-(2-пиридил)бензотиазольные фрагменты.

Известно, что логарифмы констант устойчивости терпиридиновых лигандов с переходными металлами 1 и 2 ряда составляют 9.1-12.1 в зависимости от строения лиганда и металла, с 5-(2-пиридилметилден)-2-тиоимидазолонами – 15.8-19.9, для 2-(2-пиридил)бензотиазолов константы устойчивости комплексов с Cu(II) были ранее определены в нашей лаборатории и составляют ~7.3-7.8 [245-247]; таким образом, целевые молекулы содержали координирующие фрагменты, образующие как более, так и менее устойчивые координационные соединения по сравнению с терпиридинами.

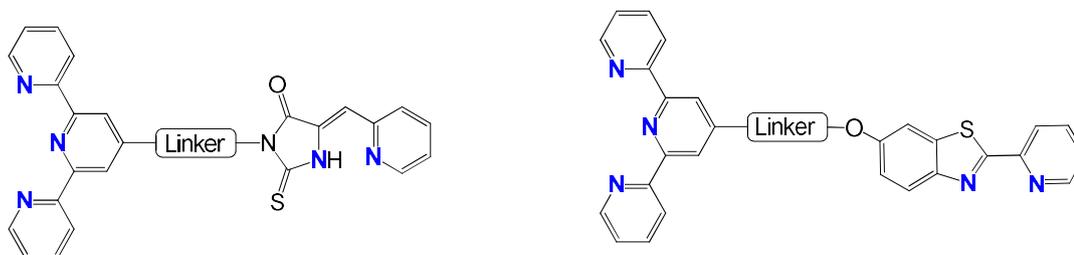


Рис. 72. Схематическое изображение дитопных лигандов, содержащих терпиридиновый, 5-(2-пиридилметилден)-2-тиоимидазолоновый и 2-(2-пиридил)бензотиазольный фрагменты.

3.2.1. Терпиридин-2-(2-пиридил)-бензотиазолы и их координационные соединения с медью (II)

В данной части работы были предложены методы синтеза серии дитопных лигандов, содержащих помимо терпиридинового фрагмента 2-пиридилбензотиазольный, для которого ранее была показана способность образовывать комплексы с солями Cu(II) [248, 249]. Для соединения двух координирующих фрагментов были использованы полиметиленовые и триазолсодержащие линкеры (рис. 73).

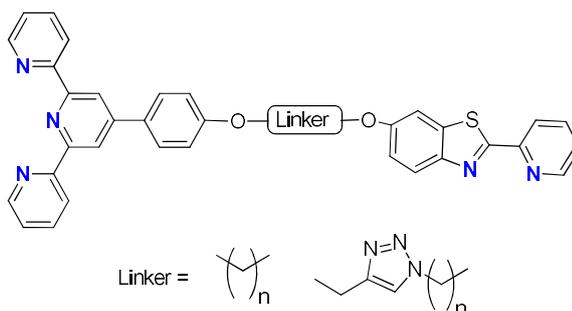


Рис. 73. Общая структура лигандов типа «терпиридин-бензотиазол»

При получении дитопных лигандов **41** с полиметиленовыми линкерами было проведено сравнение двух альтернативных синтетических схем (схема 50).

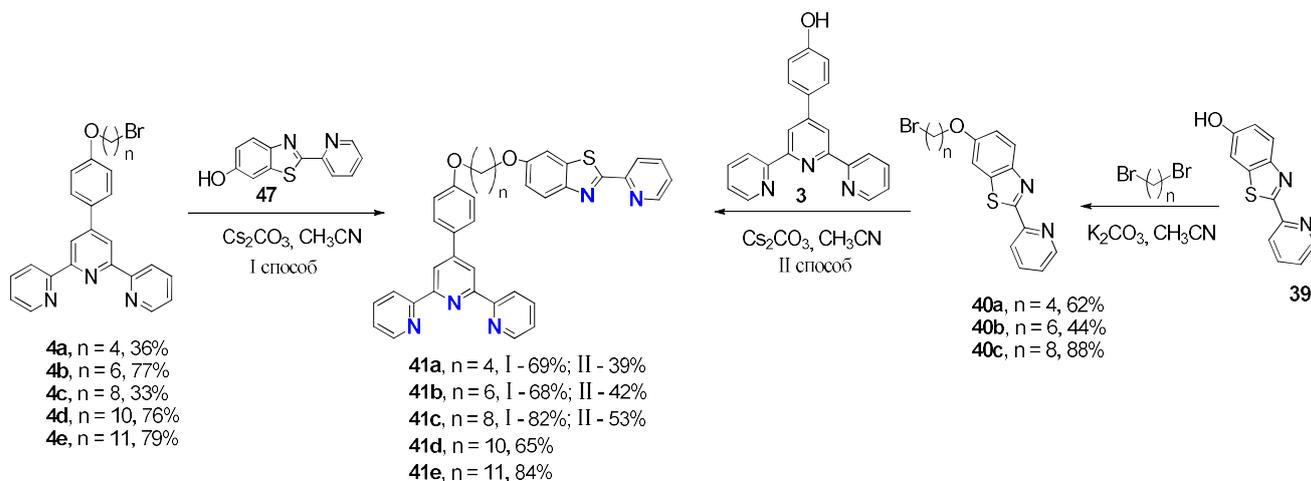


Схема 50. Синтез лигандов **41**.

Первоначально, для получения целевых соединений **41** мы проводили реакцию алкилирования 2-(пиридин-2-ил)бензотиазола **39** 4'-замещенными терпиридинами **4** в системе K_2CO_3 /ацетонитрил, однако выход продуктов в таких условиях был незначительным. Оптимизируя условия реакции, мы также испробовали в качестве растворителей диметилформамид и ацетон, но наилучшие результаты были получены при проведении реакции в ацетонитриле с использованием Cs_2CO_3 в качестве основания. В этих условиях лиганды **41** были получены с выходами 65-84%.

В альтернативном способе синтеза лигандов **41** в качестве алкилирующих агентов использовались бромалкилзамещенные 2-гетарилбензотиазолы **40**, реагировавшие с 4'-гидрокситерпиридином **3** в присутствии карбоната цезия. В результате было показано, что первый способ является более эффективным для синтеза таких соединений, кроме того получение бромзамещенных по 4'-положению терпиридинов легче с синтетической точки зрения.

Структуры всех полученных соединений были подтверждены методами ЯМР 1H и ^{13}C , а также методом масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектре ЯМР 1H целевых лигандов наблюдается исчезновение сигнала при 3.41 м.д., характерного для CH_2Br , что свидетельствует об отсутствии исходных терпиридинов **4**, а также увеличение интенсивности сигнала при 4.05 м.д. вдвое, свидетельствующее о появлении дополнительной OCH_2 группы.

Комплексы меди (II) **42** и **43** были получены из лигандов **41** обработкой их эквимольными количествами $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ соответственно (схема 51). Координационные соединения были получены методом наслаивания растворов лиганда и

соответствующей соли с последующей эфирной диффузией. Состав и строение координационных соединений подтверждали методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI, ЦВА и элементного анализа, кроме того, строение комплексов **42b** и **43b** установлено методом рентгеноструктурного анализа. Все полученные координационные соединения представляют собой моноядерные комплексы со стехиометрией металл/лиганд 1:1 для хлоридных комплексов **42** и металл/лиганд 1:2 для перхлоратных комплексов **43**. Ни полиядерные комплексы, ни комплексы с соотношением металл/лиганд 1:1 в реакциях с $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ не образуются. В координацию металла вовлечены только фрагменты терпиридинового лиганда; пиридилбензотиазольные фрагменты остаются нескоординированными. В масс-спектрах лазерной ионизации для комплексов **42** и **43** пики максимальной интенсивности соответствуют ионам $[\text{M}-\text{Cl}]$ и $[\text{M}-\text{L}-\text{ClO}_4]$ соответственно.

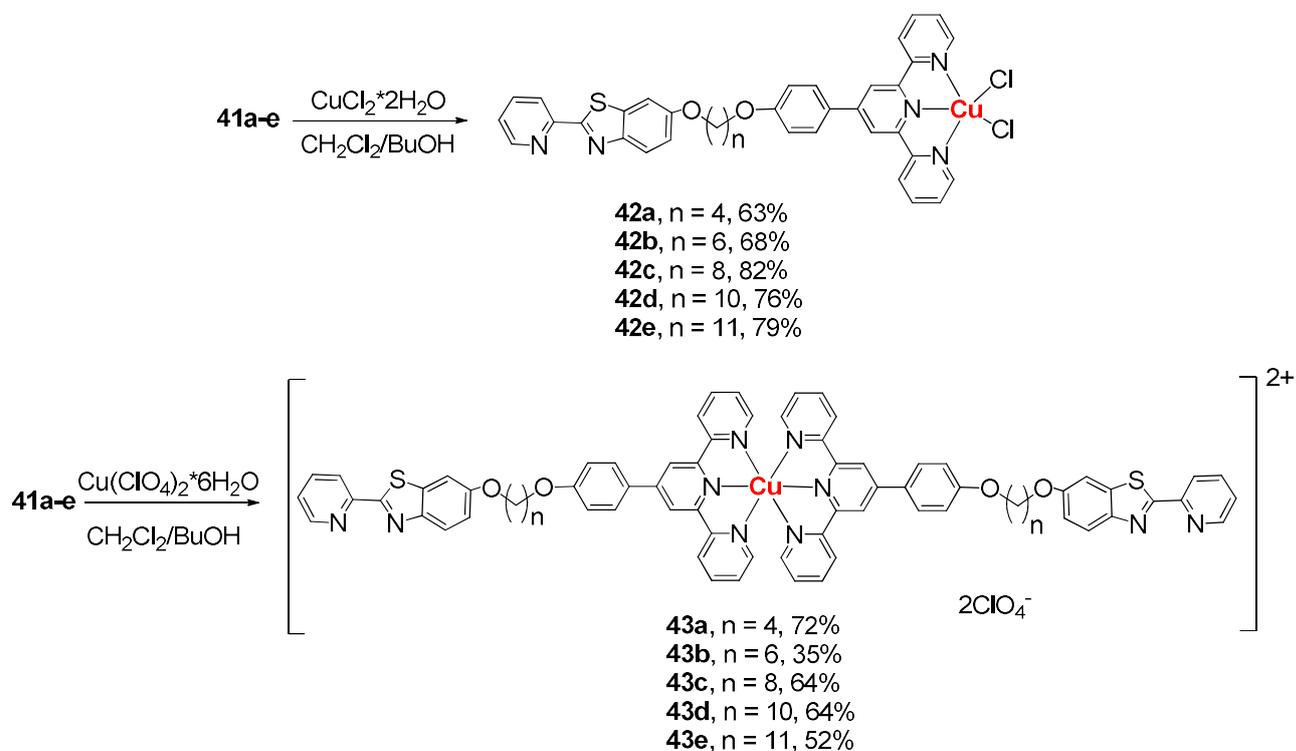


Схема 51. Синтез комплексов меди (II) **42a-e** и **43a-e**.

Молекулярная структура комплексов **42b** и **43b** показана на рисунках 74, 75. По данным РСА, оба соединения представляют собой моноядерные комплексы $\text{Cu}(\text{II})$. В комплексе **42b** атом меди координирован тремя атомами азота терпиридинового лиганда и двумя хлорид-анионами и имеет искаженное тетрагонально-пирамидальное окружение (рис. 71). В комплексе **43b** атом меди координирован двумя терпиридиновыми фрагментами, формирующими октаэдрическое координационное окружение (рис. 72).

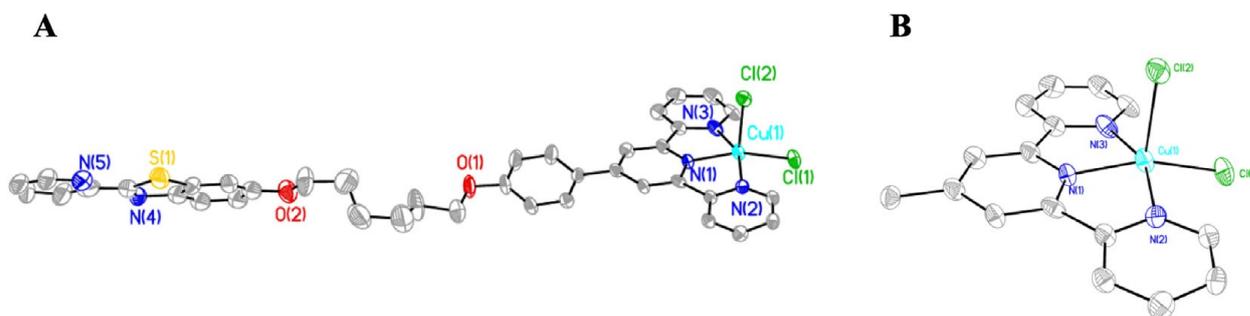


Рис. 74. Молекулярная структура соединения **42b** (A) и координационный полиэдр меди (B) ($p = 50\%$).

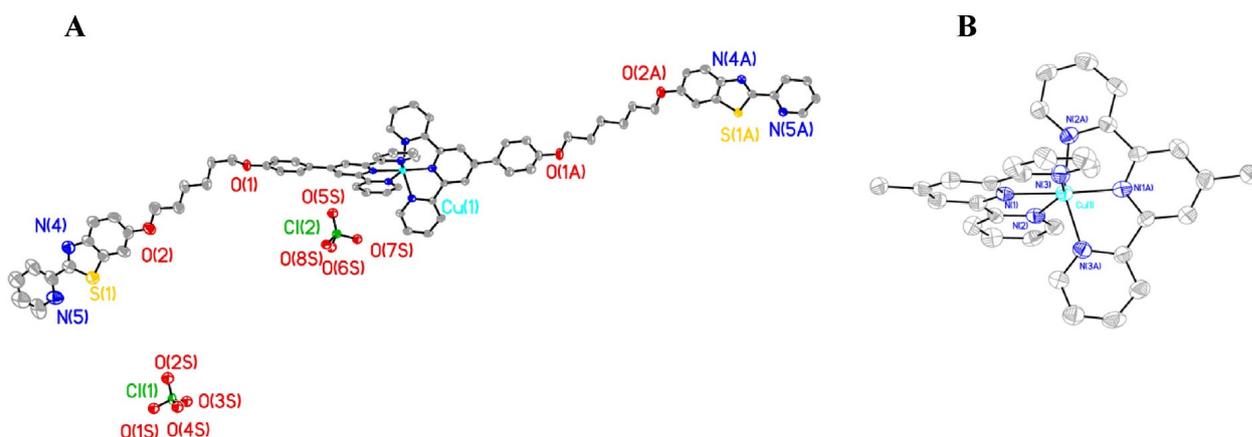


Рис. 75. Молекулярная структура соединения **43b** (A) и координационный полиэдр меди (B) ($p = 50\%$).

Таким образом, как и ожидалось, в случае лигандов типа **41** в координации ионов меди преимущественно принимает участие терпиридиновый фрагмент, а бензотиазольный остается некоординированным, что согласуется с литературными данными о более высокой устойчивости комплексов терпиридиновых лигандов по сравнению с 2-(2-пиридил)бензотиазольными.

Координационные соединения **42** и **43**, а также лиганды **41** были охарактеризованы данными электронной спектроскопии (рис. 76). Для лигандов **41** в спектрах наблюдались характерные интенсивные полосы π - π^* -переходов в УФ-области (250-370 нм) с максимумом поглощения при ~ 290 нм.

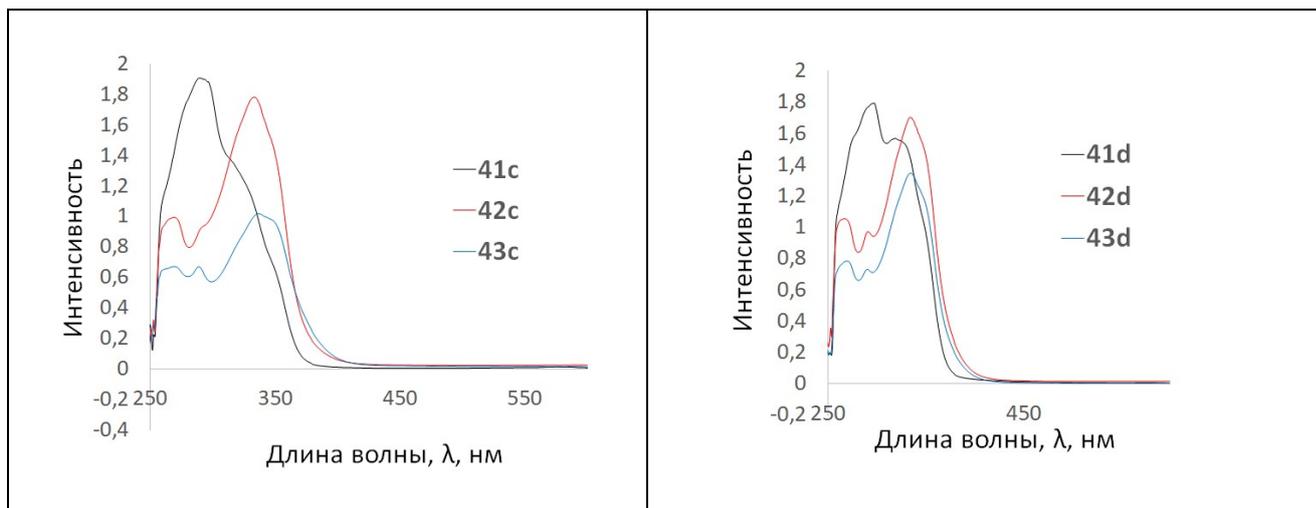


Рис. 76. Электронные спектры растворов лигандов **41c, d** и их комплексов **42c, 42d, 43c** и **43d** в ДМСО, $C = 2 \cdot 10^{-4} M$

В электронных спектрах всех координационных соединений полосы поглощения π - π^* -переходов лигандов претерпевают батохромные сдвиги, и наблюдаются в диапазоне 229–338 нм, что согласуется с литературными данными для октаэдрических комплексов Cu(II) с терпиридиновыми лигандами [250]. Было показано, что электронные спектры лигандов и комплексов практически не зависят от длины линкера между терпиридиновым и бензотиазольным фрагментами. Электронные спектры октакоординированных перхлоратных комплексов **43** характеризуются более низким коэффициентом экстинкции по сравнению с пентакоординированными комплексами меди **42**.

Полученные координационные соединения были также исследованы методом ЦВА на СУ электродах. Наблюдаемые потенциалы окисления и восстановления почти идентичны для лигандов с линкерами $(CH_2)_4$ и $(CH_2)_{11}$. На кривых ЦВА лигандов **41** имеются три пика восстановления при $E_{pc} = 1,81-2,26$ В (рис. 77); эти пики соответствуют восстановлению терпиридиновых и пиридилбензотиазольных фрагментов лигандов [205, 217, 219, 223, 250]. Сходные пики также наблюдаются на кривых ЦВА комплексов **42** и **43**. Кроме того, как для хлоридных комплексов **42**, так и для перхлоратных комплексов **43** на кривых ЦВА появляются дополнительные катодные пики, соответствующие восстановлению Cu(II) при $\sim 0,15$ В. Для хлоридных комплексов **41** в области окисления имеются дополнительные пики при $\sim +0,10$ В, соответствующие окислению внешнесферных хлорид-анионов. Никаких дополнительных пиков по сравнению с исходными лигандами в анодной области для комплексов **43** не наблюдалось.

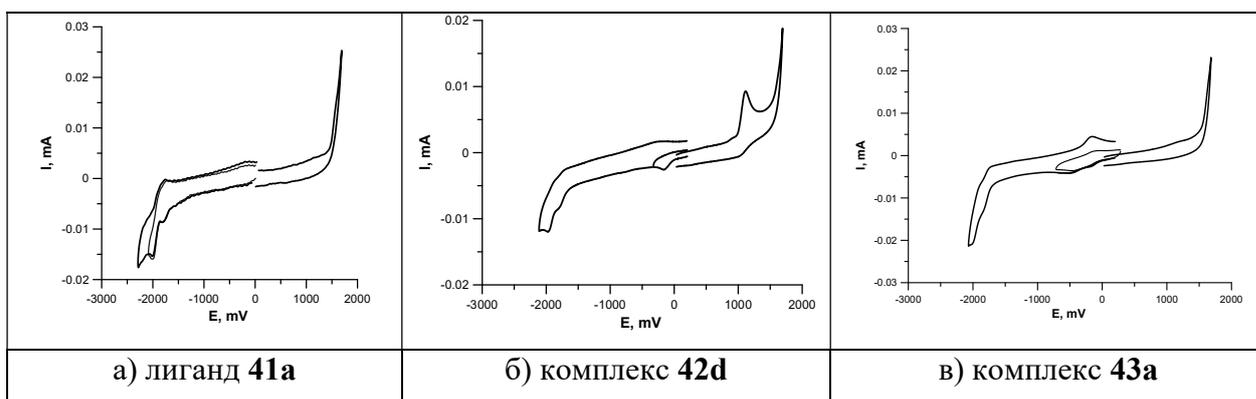


Рис. 77. Циклические вольтамперограммы лиганда **41a** и комплексов **42d**, **43a**

$C = 5 \cdot 10^{-4} \text{M}$, ДМФА, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Поскольку нами были получены комплексные соединения, в которых с Cu(II) координирован только терпиридиновый фрагмент, тогда как бензотиазольный остается свободным, мы исследовали возможность получения на основе лигандов **41** полиядерных гетеробиметаллических комплексов, пригодных для адсорбции на металлических электродах. На данном этапе мы изучили возможность координации медьсодержащим соединением **43b** дополнительных ионов родия, координированных с ауофильным серосодержащим лигандом **6e**. Для этого родиевый комплекс **6e** был введен в реакцию с комплексом меди **43b** в ДМСО при нагревании (схема 52).

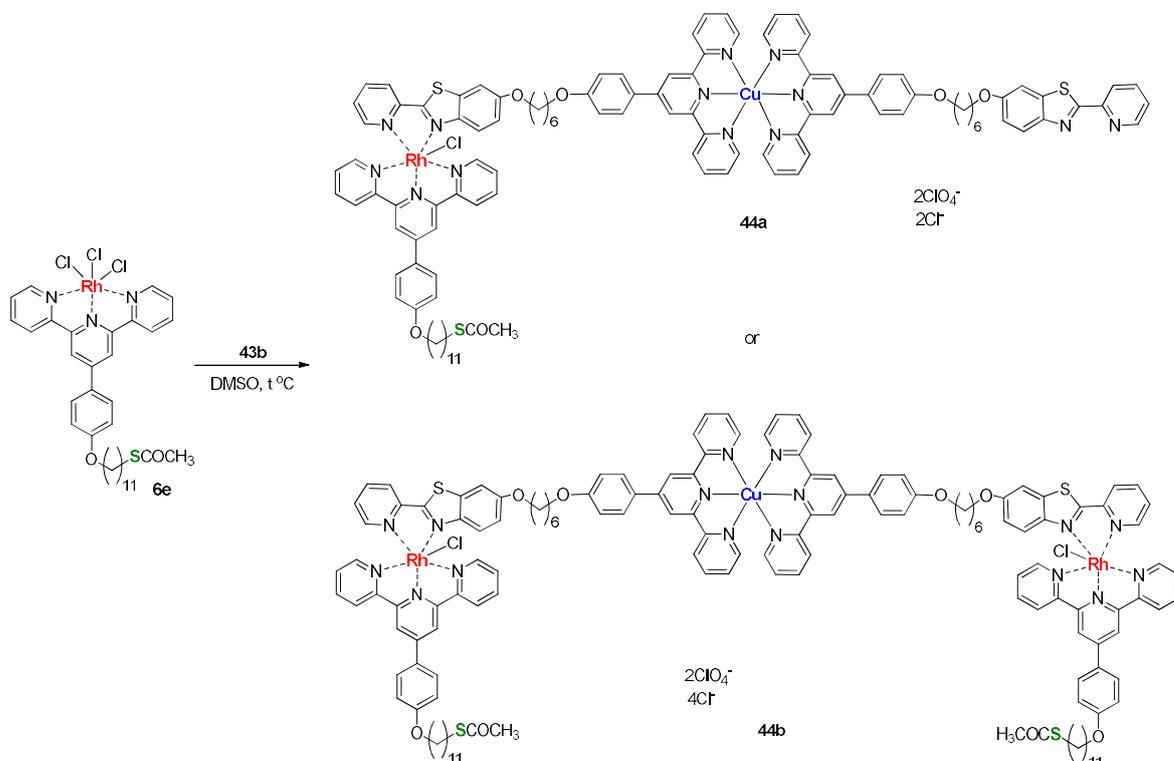


Схема 52. Синтез полиядерных комплексов **44a**, **b**.

Взаимодействие координационных соединений **6e** и **43b** было изучено методом ЦВА в растворе ДМСО (рис. 78). Для продукта реакции комплекса **6e** на ЦВА наблюдался пик при $E_{pc} = -0,56$ В, соответствующий восстановлению $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$ [205, 223] (рис. 78 – черная кривая).

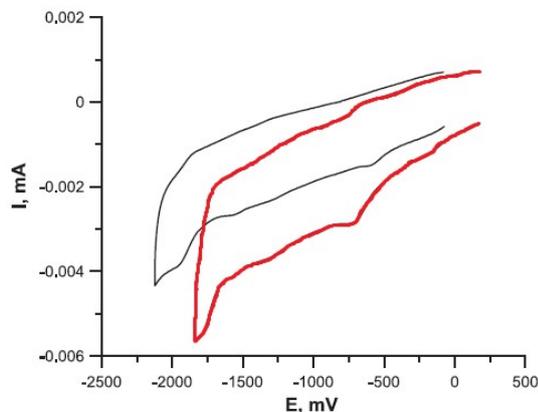


Рис. 78. Циклическая вольтамперограмма комплекса **6e** (черная кривая) и смеси **6e** + **43b** (красная кривая); $C = 5 \cdot 10^{-4}$ М, ДМСО, 0,1 М Bu_4NClO_4

После добавления избытка соединения **43b** к раствору комплекса **6e** пик восстановления $Rh^{III} \rightarrow Rh^I$ смещается на 150 мВ в более катодную область (от 0,56 до 0,71 В), что указывает на изменение координационного окружения иона родия. В то же время на ЦВА появляется пик восстановления $Cu^{II} \rightarrow Cu^I$ при 0,16 В, что соответствует восстановлению меди в исходном комплексе **43b**; таким образом, координация иона меди не изменяется при взаимодействии с комплексом **6e**. Кроме того, первый пик, указывающий на восстановление лигандного фрагмента, в продукте реакции смещен на 160 мВ в более катодную область (от 1,94 до 1,78 В). Такие данные ЦВА подтверждают изменение координации иона родия в ходе реакции между **43b** и **6e**, а также сохранение координации иона меди терпиридиновым лигандом. Возможные структуры образующегося биметаллического координационного соединения **44** показаны на схеме 52. К сожалению, попытки выделить получающийся комплекс после совместного кипячения соединений **43b** и **6e** в ДМСО с последующим охлаждением реакционной смеси привели к образованию порошкообразного вещества, которое имеет чрезвычайно низкую растворимость во всех испытанных органических растворителях. На сегодняшний день нам не удалось получить кристалл соединения **44**, пригодный для рентгеноструктурных исследований. По данным элементного анализа образовавшийся осадок не является ни чистым комплексом **44a**, ни **44b**, а, по-видимому, представляет собой сложную для разделения смесь этих соединений.

Получение дитопных лигандов, в которых координирующие фрагменты связаны линкером с триазольным фрагментом, осуществлялось превращением

бромалкилзамещенных терпиридинов **4** в соответствующие азиды **45** реакцией с азидом натрия в ДМФА, с последующей клик-реакцией азидов **45** с 6-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазолом **46** в присутствии пентагидрата сульфата меди (II) и аскорбата натрия. Для удаления меди из координационной сферы целевых лигандов использовали обработку реакционной смеси раствором натриевой соли ЭДТА в смеси вода:ДМФА 4:1 (схема 53).

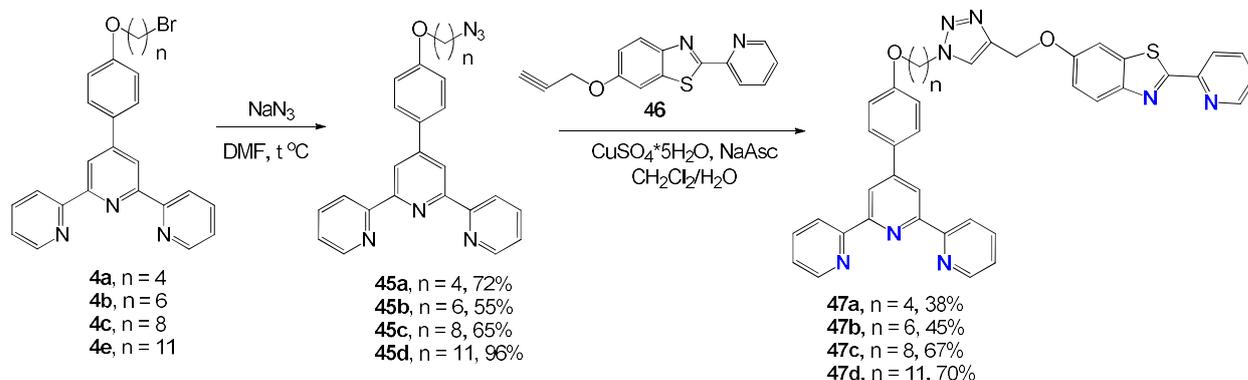


Схема 53. Синтез лигандов **47**.

Структуры полученных лигандов **47** были подтверждены методом ЯМР ^1H и ^{13}C , а также масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ЯМР ^1H лигандов наблюдались синглеты при 7.62 м.д. и 5.31 м.д. соответствующие протону триазольного цикла и CH_2 группе при кислороде бензотиазольного фрагмента, а также два триплета при 4.37 м.д. и 4.02 м.д. характеризующие OCH_2 и CH_2N -группы соответственно.

На основе лигандов **47** были получены координационные соединения с хлоридом меди (II) обработкой их эквимольными количествами $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (схема 54). Координационные соединения также были получены методом наслаивания растворов лиганда и соли с последующей эфирной диффузией.

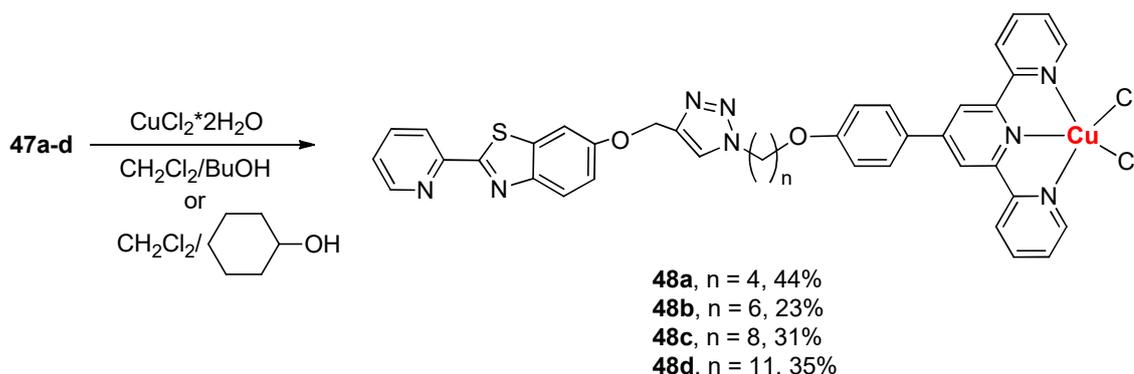


Схема 54. Синтез комплексов меди (II) **48**.

Состав и строение координационных соединений подтверждали методами электронной спектроскопии, масс-спектрометрии MALDI и ЦВА. Все полученные координационные соединения представляют собой мооядерные комплексы со

стехиометрией металл/лиганд 1:1. Введение дополнительных эквивалентов соли меди (II) не приводит к образованию биметаллических комплексов. В координацию металла вовлечены только фрагменты терпиридинового лиганда; пиридилбензотиазольные фрагменты остаются некоординированными. В масс-спектрах лазерной ионизации для комплексов **56** пики максимальной интенсивности соответствуют ионам $[M-CI]$.

По результатам исследований методом ЦВА лигандов **47** и комплексов **48** было показано, что указанные соединения в целом аналогичны соединениям **41**, **42**. На кривых ЦВА наблюдаются пики восстановления как терпиридиновых, так и бензотиазольных фрагментов. Для комплексов **48** наблюдаются пики восстановления $Cu(II)$ при $\sim 0,15$ В, а также сигналы окисления хлорид-анионов (рис. 79).

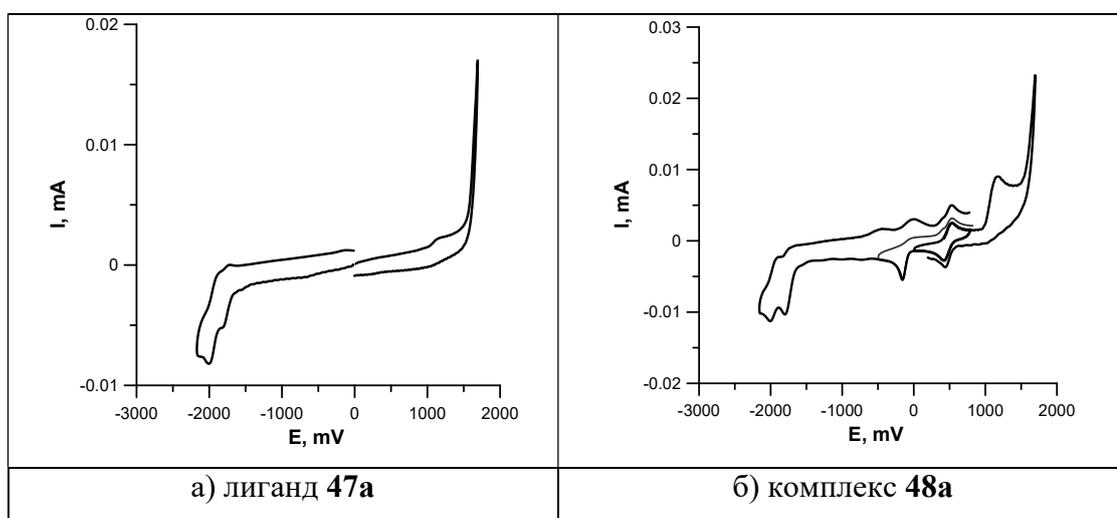


Рис. 79. Циклические вольтамперограммы лиганда **47а** и комплекса **48а**

$$C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ М, ДМФА, } 0.1 \text{ М } Bu_4NClO_4$$

Лиганды **55**, а также координационные соединения **48** были охарактеризованы данными электронной спектроскопии. По данным спектроскопии для лигандов **47** наблюдаются интенсивные полосы $\pi-\pi^*$ -переходов в области 250-350 нм с максимумом поглощения при ~ 290 нм. (рис. 80).

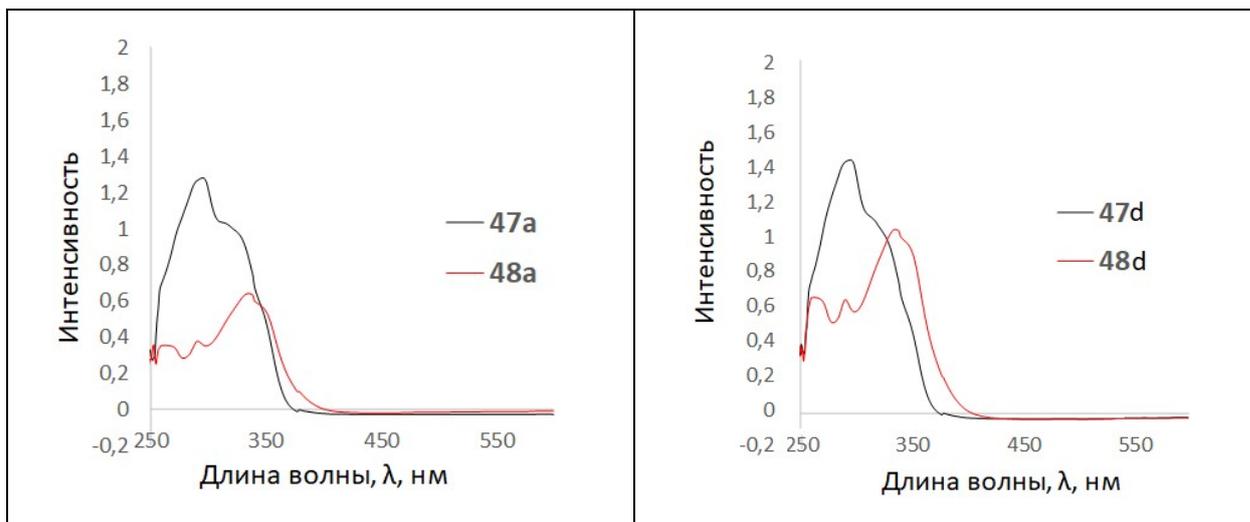


Рис. 80. Электронные спектры растворов лигандов **47a, d** и их комплексов **48a, d**, ДМСО, $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М

В электронных спектрах координационных соединений **48** полосы поглощения π - π^* -переходов претерпевают bathochromic сдвиги по сравнению с исходными лигандами и наблюдаются в диапазоне 260–348 нм, что согласуется с литературными данными для октаэдрических комплексов Cu(II) с терпиридиновыми лигандами [250]. Было показано, что электронные спектры лигандов практически не зависят от длины линкера между терпиридиновым и бензотиазольным фрагментами; однако, для координационных соединений с коротким линкером интенсивность полос поглощения снижается сильнее, чем для лигандов с более длинными линкерами. Стоит отметить, что по результатам электронной спектроскопии комплексы **42** и **48** имеют одинаковое октаэдрическое строение, где терпиридиновый фрагмент координирует металл, а бензотиазольный остается некоординированным.

Таким образом, нами были синтезированы две серии дитопных лигандов типа «терпиридин-бензотиазол» с различными линкерными фрагментами и показано, что тип линкера не оказывает влияния на тип образующихся координационных соединений. Однако, состав образующихся в реакциях с терпиридин-бензотиазольными лигандами комплексов меди(II) зависит от противоиона исходной соли: при использовании перхлората меди образуются бис-терпиридиновые комплексы типа L_2Cu , а для хлорида меди – монотерпиридиновые типа $LCuCl_2$.

3.2.2 Лиганды ряда 5-пиридилметилден-2-тиогидантоинов и их медьсодержащие координационные соединения

Ранее в нашей лаборатории были исследованы реакции комплексообразования 5-гетарилметилден-2-тиогидантоинов и их S-алкилированных производных и установлена

высокая координирующая способность этих лигандов по отношению к ионам меди в различной степени окисления, а также ионам кобальта (II) и никеля (II). Известные структурные типы моно- и биядерных комплексов меди (I,II) [251–253], а также Co(II) и Ni(II) [254] с 5-пиридилметилден-2-тиоксоимидазолоновыми лигандами показаны на рис. 81. Однако, до начала наших исследований не было исследовано влияние аниона исходной соли меди на тип образующегося металлического комплекса 2-тиогидантоина. Поэтому на первом этапе работы мы изучили реакции комплексообразования модельных лигандов 5-пиридилметилден-3-бензил-2-тиоксоимидазолонов с ацетилацетонатом меди в различных условиях. По нашему предположению, замена хлорид-аниона в исходной соли Cu(II)X₂ на менее донорный ацетилацетонат-анион могла привести к получению координационных соединений новых структурных типов.

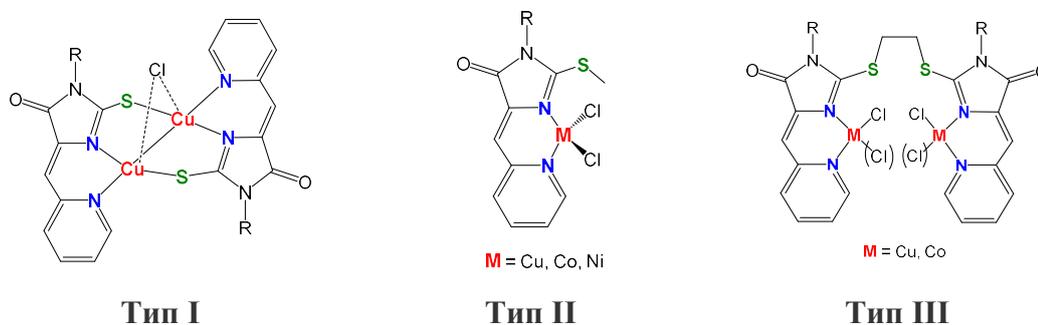


Рис. 81. Ранее полученные типы координационных соединений с лигандами на основе 2-пиридилметилден-2-тиогидантоинов [251-254].

Для получения модельных 5-пиридилметилен-2-тиогидантоинов на первом этапе был проведен синтез соответствующих 2-тиогидантоинов **51b**, **e**, **h** и тиомочевин **52a**, **c**, **d**, **f**, **g**. Первый способ синтеза соединений **51b**, **e** и **52a**, **c**, **d**, **f**, **g** заключался в реакции бензиламинов **49a-g** и этилизотиоцианатоацетата **50** по методике, аналогичной описанной в [255] и приводящей к образованию тиогидантоинов **51b**, **e** или тиомочевин **52a**, **c**, **d**, **f**, **g** в зависимости от заместителя в бензильном фрагменте исходного амина.

Вторым способом синтеза 5-пиридилметилен-2-тиогидантоинов является двухстадийный синтез с получением на первой стадии 3-алкилзамещенного 2-тиогидантоина **51h** из алкилизотиоцианата и глицина [256] (схема 55).

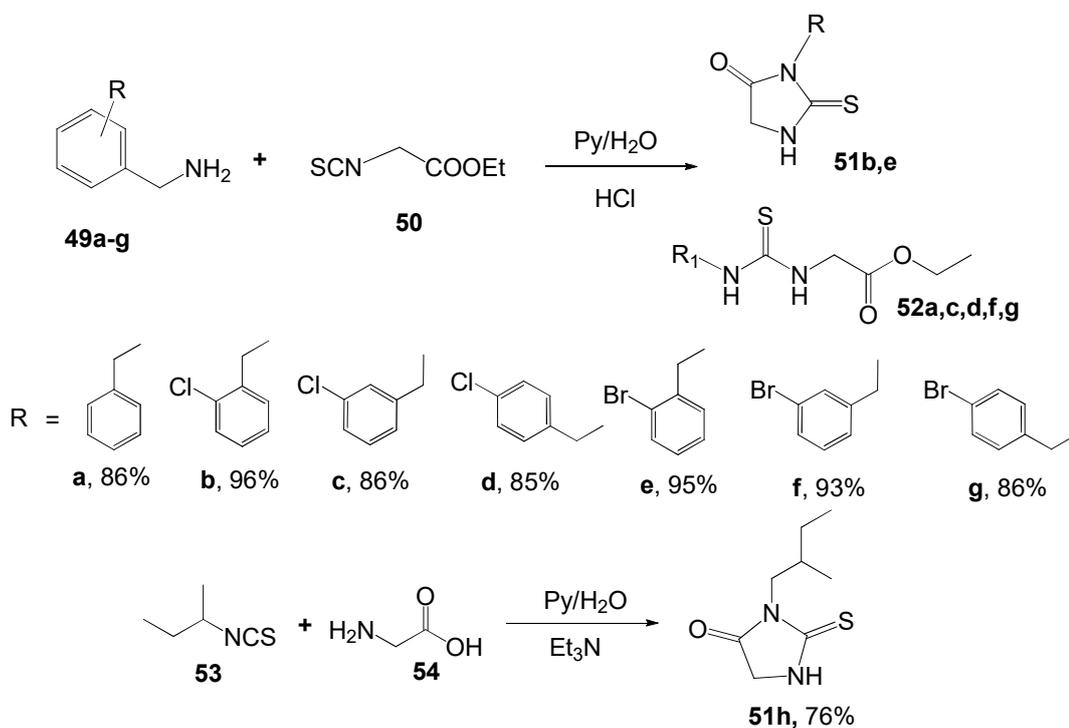


Схема 55. Синтез 2-тиогидантоинов **51b, e, h** и тиомочевин **52a, c, d, f, g**.

Целевые 5-пиридилметилен-2-тиогидантоины **56a-h** получали далее катализируемой основанием конденсацией пиридин-2-карбальдегида **55** с соответствующими 2-тиогидантоинами **51b, e, h** или тиомочевинами **52a, c, d, f, g** (схема 56). Соединения **56a-h** были выделены в виде индивидуальных *Z*-изомеров, конфигурация которых приписана на основании значений химического сдвига винильных протонов в спектрах ^1H ЯМР [257]. Преимущественное образование *Z*-изомеров может быть результатом внутримолекулярного водородного связывания между атомом азота пиридина и N-H-фрагментом тиогидантоинового цикла.

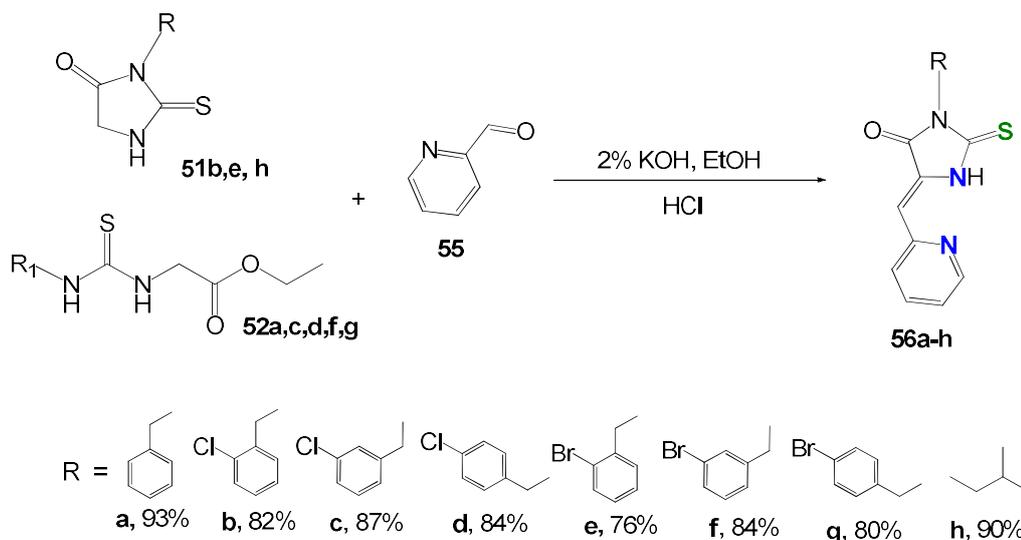


Схема 56. Получение соединений **56a-h**.

Лиганды **56a-g** были затем введены в реакцию с $\text{Cu}(\text{acac})_2$ в различных растворителях. Комплексы **57a-g** получали методом медленной диффузии паров диэтилового эфира в раствор лиганда и ацетилацетоната меди(II) в дихлорметане (схема 57). Координационные соединения **57** были получены в виде практически черных микрокристаллов с выходами от 20 до 60%.

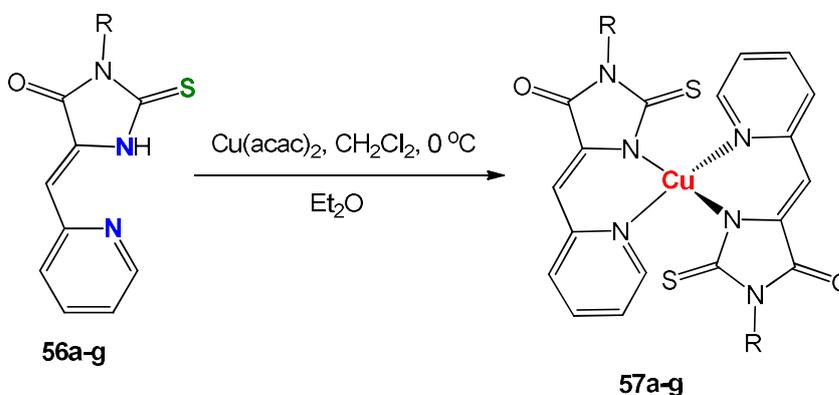


Схема 57. Синтез координационных соединений **57a-g**.

Полученные комплексы были охарактеризованы данными электронной спектроскопии в УФ и видимой области, и элементного анализа; структура комплекса **57e** также была подтверждена данными рентгеноструктурного исследования. Электронные спектры поглощения комплексов **57** содержат интенсивные широкие полосы в УФ-области, близкие к аналогичным полосам в УФ-спектрах соответствующих лигандов **56**, которые относятся к $\pi\text{-}\pi^*$ и $n\text{-}\pi^*$ переходам в органическом фрагменте [257]. Полученные электронные спектры согласуются с искаженным тетраэдрическим координационным окружением ионов меди(II) [258-260], которое также подтверждается данными РСА для комплекса **57e** (рис. 82). Атом металла в составе комплекса **57e** координирован четырьмя атомами азота (пиридинового и тиогидантоинового циклов) двух депротонированных молекул лиганда. Атомы серы тиогидантоиновых лигандов не участвуют в координации. Пиридиновые и имидазольные циклы органического лиганда практически копланарны.

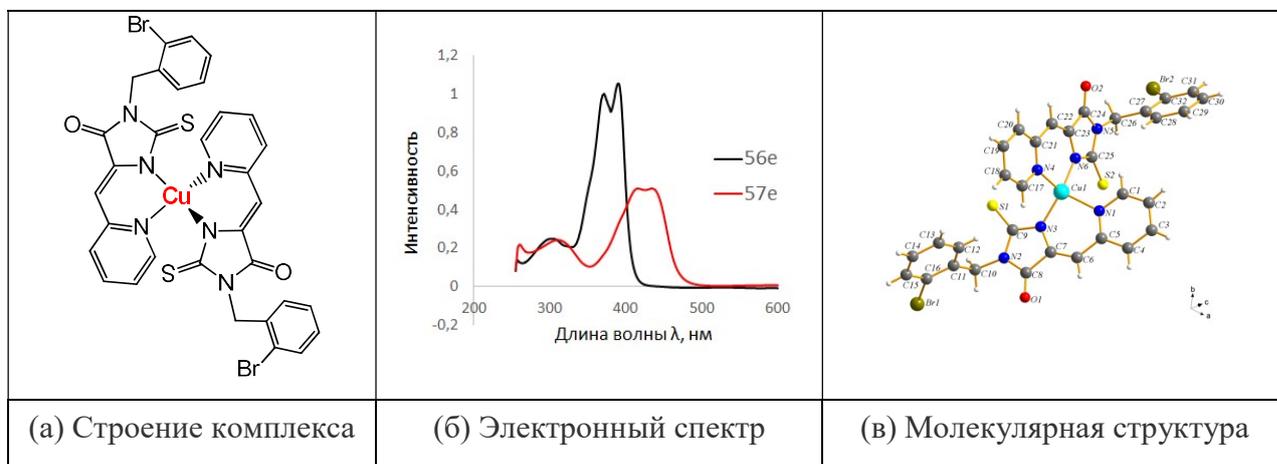


Рис. 82. Комплекс **57e**. ДМФА, $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М

Комплексы **57b**, **c**, **e**, **f** были также исследованы с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вольтамперометрии с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) в растворе ДМФА (рис. 83). Было показано, что комплексы меди **57** претерпевают квазиобратимый катодный окислительно-восстановительный переход при потенциалах от $-0,08$ до $-0,40$ В, что соответствует восстановлению $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$.

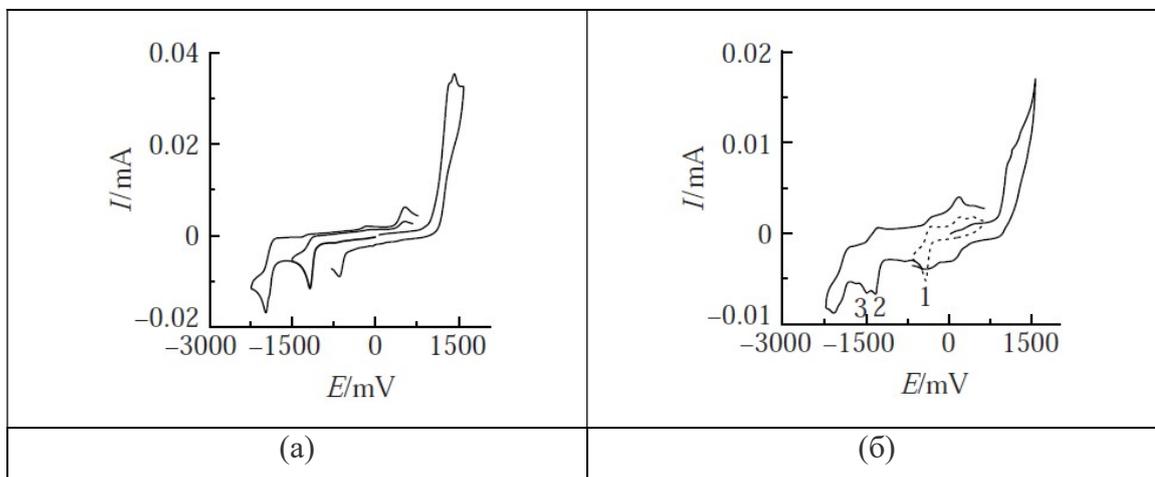


Рис. 83. Циклические вольтамперограммы лиганда **56b** (а) и его комплекса **57b** (б)

$C = 10^{-4}$ М, ДМФА, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

В то же время, при проведении реакции лиганда **56h** с $\text{Cu}(\text{acac})_2$ и CuCl_2 в присутствии восстанавливающего растворителя (*n*-бутанол) в реакции комплексообразования были получены координационные соединения других типов. При медленной диффузии раствора лиганда **56h** в бутаноле в раствор ацетилацетоната меди(II) в CH_2Cl_2 был выделен биядерный комплекс меди(I) **58a**; при медленной диффузии раствора лиганда **56h** в CH_2Cl_2 в раствор дигидрата хлорида меди (II) в бутаноле – так называемый комплекс « $\text{Cu}^{+1.5,+1.5}$ » **58b**, аналогичный полученным ранее в реакциях CuCl_2 с 3-арил-замещенными 5-пиридилметилентиогидантоинами [261] (схема 58).

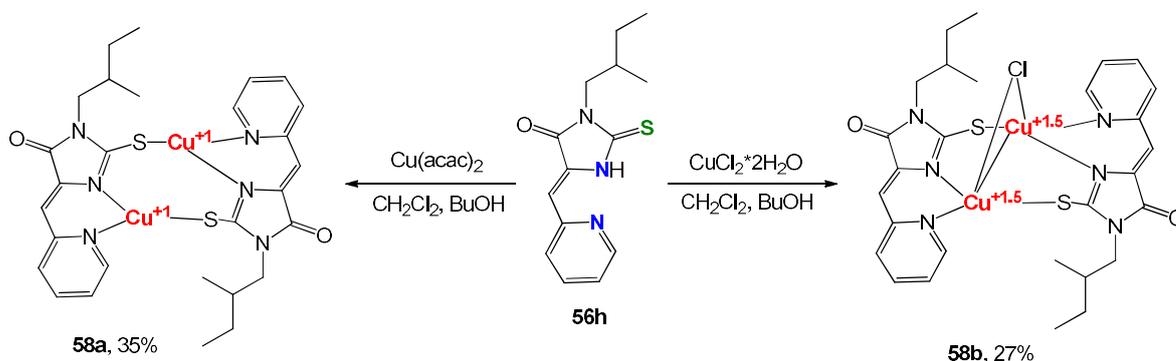


Схема 58. Синтез комплексов **58**.

Оба координационных соединения **58a** и **58b** содержат в структуре два атома меди и два депротонированных тиогидантоиновых лиганда. Принципиальная разница заключается в том, что комплекс **58a** содержит два иона Cu(I) , а соединение **58b**

представляет собой делокализованный смешанновалентный комплекс типа « $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ ». Структура обоих комплексов была подтверждена методом РСА (рис. 84).

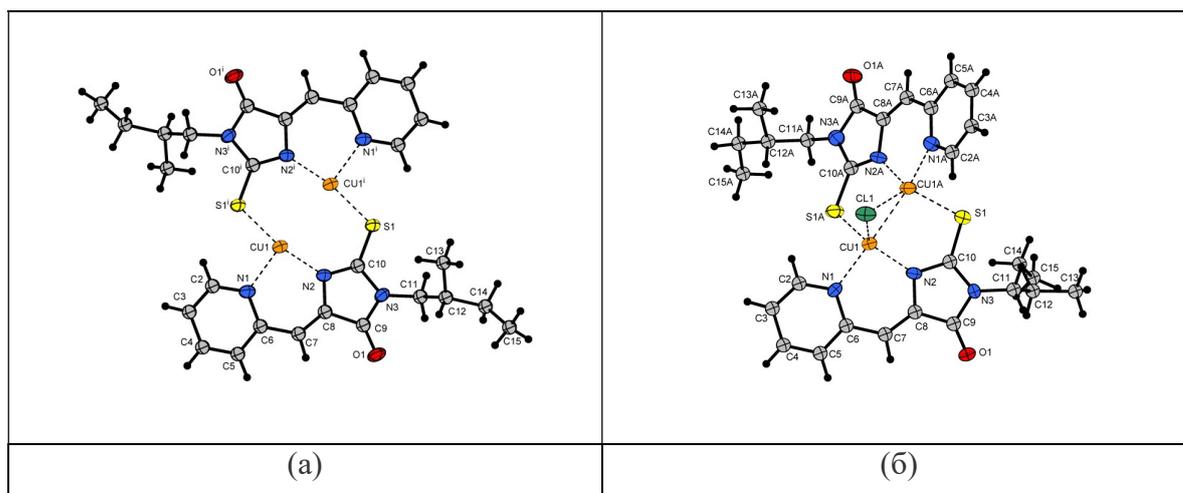


Рис. 84. Молекулярные структуры комплексов **58a** (а) и **58b** (б).

На рис. 84 видно, что в комплексе **58a** оба иона меди (I) имеют одинаковое сильно искаженное тригональное координационное окружение – два атома азота депротонированного лиганда и экзоциклический атом серы тиогидантоинового фрагмента. Расстояние между атомами меди составляет 3,224 Å, что больше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов (2,64 Å) [262]. В структуре же **58b** два иона меди связаны хлорид-анионом, с расстоянием $\text{Cu-Cl} = 2,370$ Å. Важное отличие от предыдущего соединения заключается в расстоянии между атомами меди (для **58a** $d_{\text{Cu-Cu}} = 3,224$ Å, для **58b** $d_{\text{Cu-Cu}} = 2,522$ Å – меньше суммы Ван-дер-Ваальсовых радиусов), что указывает на более сильное взаимодействие между медными центрами в соединении **58b**. Такие особенности предполагают наличие делокализованной смешанновалентной системы ($\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$), что подтверждается данными циклической вольтамперометрии (рис. 85).

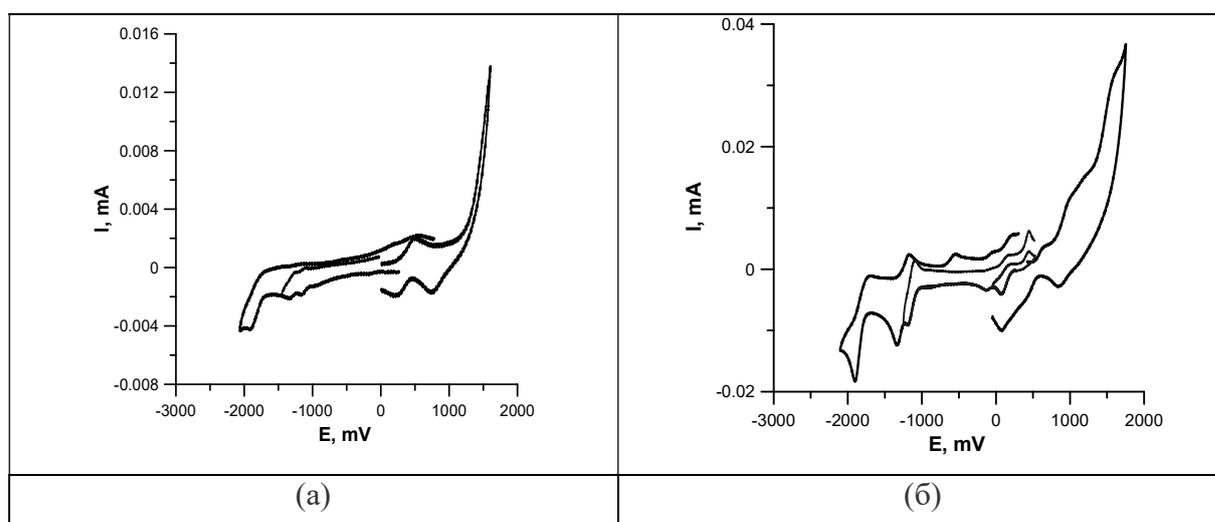


Рис. 85. Циклические вольтамперограммы комплексов **58a** (а) и **58b** (б)

$C = 10^{-4}$ М, ДМФА, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

Таким образом, лиганд **56h** способен образовывать биядерные комплексы с ионами меди в различных степенях окисления; ранее было показано, что лиганды ряда 5-гетарилметилден-2-тиогидантоинов также способны образовывать биядерные комплексы $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}$ [263]. Насколько нам известно, помимо 5-гетарилметилдензамещенных 2-тиогидантоинов описаны только две лигандные системы, обладающие возможностью образовывать комплексы всех трех структурных типов $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$, $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cu}^{\text{II}}$: фосфинофениламиды/фосфиды [264] и дипиридиламиды [265].

Причиной образования комплексов различного типа при смене противоиона используемой соли меди, предположительно, может являться различная координирующая способность и различные донорные свойства ацетилацетонат- и хлорид-анионов: являясь более донорным лигандом, хлорид-анион также более, чем ацетилацетонат, склонен выступать в качестве μ -лиганда при образовании полиядерных металлокомплексов.

Таким образом, в данном разделе работы мы впервые исследовали реакции комплексообразования 2-тиогидантоинов с ацетилацетонатом меди(II) и показали, что варьирование противоиона исходной соли (Cl^- , асас^-) приводит к принципиальному изменению структуры образующегося комплекса. Во всех исследованных реакциях ацетилацетонат не входит в состав координационного соединения с тиогидантоином. В присутствии восстанавливающего растворителя (*n*-бутанол) в реакциях с $\text{Cu}(\text{асас})_2$ происходит более глубокое восстановление меди(II), чем в аналогичных реакциях с CuCl_2 .

3.2.3. Терпиридин-5-(2-пиридилметилден)-2-тиоимидазолонь и их координационные соединения с солями меди (II)

Мы исследовали возможность получения дитопных лигандов, содержащих в своем составе терпиридиновый и тиогидантоиновый координационные фрагменты. Были проведены попытки получения лигандов, в которых два координирующих фрагмента будут соединены различными мостиковыми группами – полиметиленовым мостиком $(\text{CH}_2)_n$, триазольным фрагментом, а также сложнэфирной группой.

Получение дитопных лигандов с полиметиленовым линкером пытались провести двумя альтернативными способами. Первый способ заключался в реакции S-алкилирования 2-тиогидантоина **59** соответствующими 4'-замещенными терпиридинами **4** в присутствии карбоната цезия. Второй включал в себя алкилирование гидроксигруппы терпиридина **3** S-замещенными 2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-онами **60**, **61** в присутствии основания (схема 59).

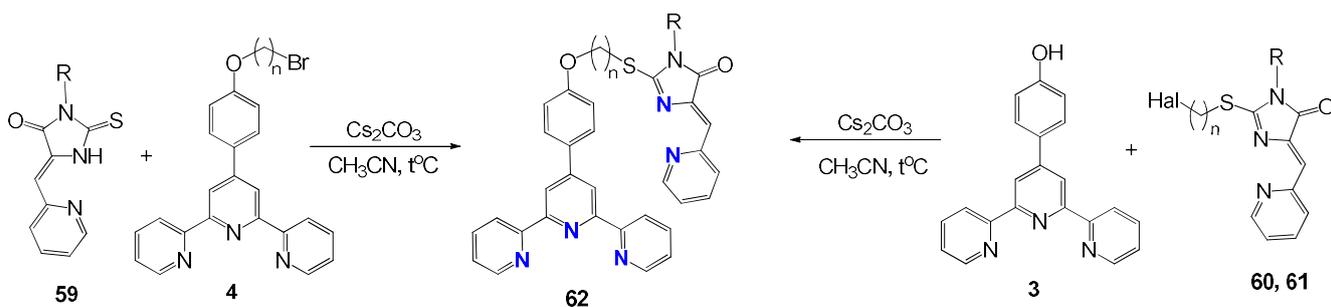


Схема 59. Стратегия получения дитопных лигандов **62**.

Для осуществления второго подхода предварительно были получены S-замещенные 2-тиоимидазолонны **60**, **61** реакцией алкилирования 2-тиоимидазолоннов α -хлор, ω -бромалканами или α,ω -дибромалканами в присутствии основания – карбоната калия или цезия (схема 60). В результате удалось получить S-замещенные 2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-оны **60**, **61** с выходами 42-73%.

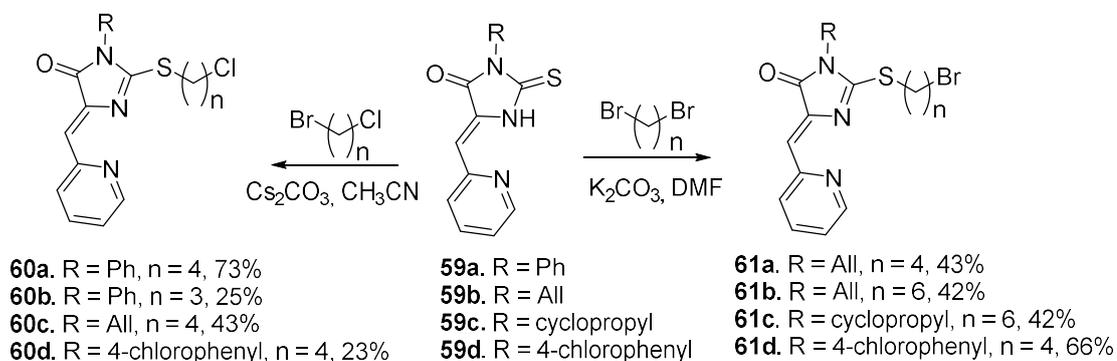


Схема 60. Синтез S-замещенных 2-тиоимидазолоннов **60**, **61**.

Однако, в дальнейшем синтетическая стратегия, представленная на схеме 60, не получила развития. Получить целевые лиганды **62** ни одним из предполагавшихся способов не удалось. Были предприняты попытки оптимизировать методику синтеза путем варьирования основания (карбонаты цезия и калия), времени и температуры реакции, однако в реакционной смеси по данным ЯМР ^1H присутствовали лишь исходные вещества и следовые количества (~ 3 -7%) целевых соединений.

Второй возможный путь получения терпиридин-тиоимидазолонных конъюгатов представлен на схеме 61 и включает реакцию азид-алкинового циклоприсоединения. При этом тройная связь или азидная группировка может быть введена как в терпиридиновый, так и тиогидантоиновый фрагмент (схема 61).

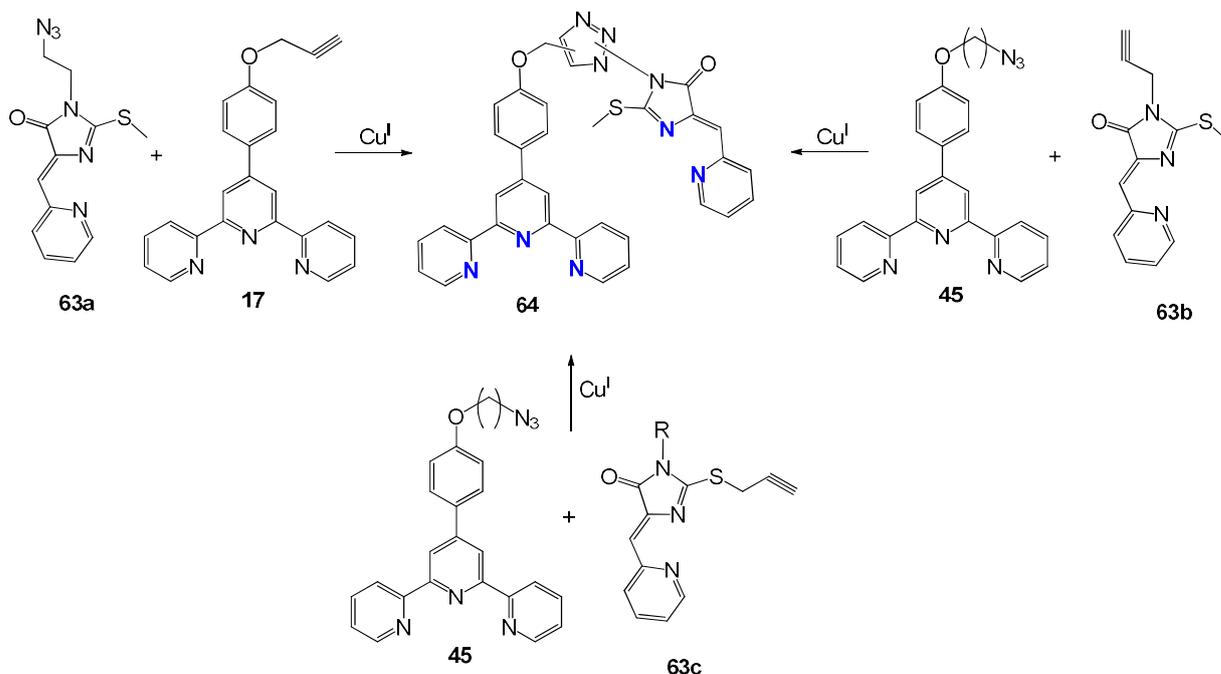


Схема 61. Общая синтетическая стратегия получения дитопных лигандов методом азид-алкинового циклоприсоединения.

На первом этапе выполнения этой синтетической схемы нами был осуществлен синтез исходных 2-тиогидантоинов **63a-c** по литературным методикам [266, 267] (схема 62) реакциями соответствующих аминов с этилизотиоцианатоацетатом и пиридинкарбальдегидом. Далее проводили реакцию S-алкилирования полученных соединений **66** метилиодидом с получением соединений **63a,b** или **63c** кипячением в ацетоне с пропаргилбромидом. В результате были получены 2-тиоимидазолоиы **63** с азидной или алкиновой группами в разных положениях тиогидантоинового цикла.

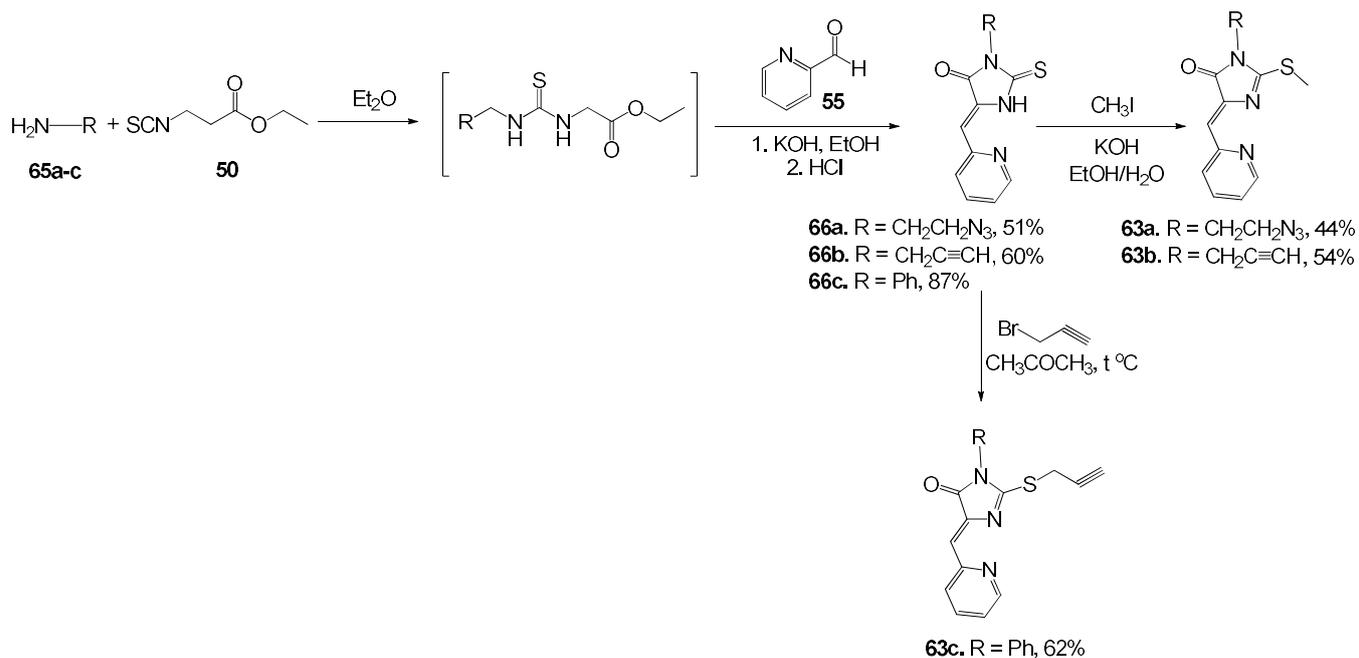
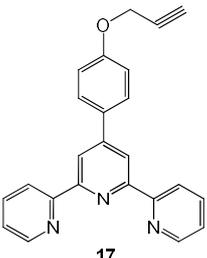
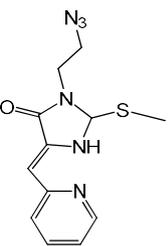
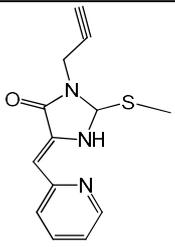
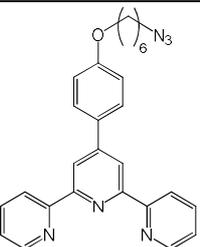
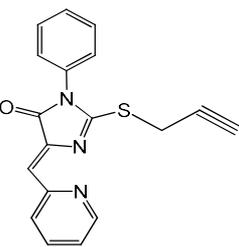
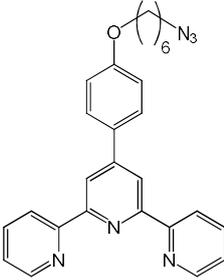


Схема 62. Синтез азидных и алкиновых производных 2-тиоимидазолонов.

Далее мы проводили подбор и оптимизацию условий получения тиогидантоин-терпиридиновых конъюгатов реакцией азид-алкинового циклоприсоединения (таблица 4).

Таблица 4. Подбор и оптимизация условий синтеза целевых лигандов методом азид-алкинового циклоприсоединения в присутствии меди (I).

Исходный алкин	Исходный азид	Соль меди	Условия	Выход продукта
 <p>17</p>	 <p>63a</p>	CuI	CH ₃ CN, DIPEA	Следовые количества
		CuI	DMF	Следовые количества
		CuSO ₄ *5H ₂ O	AscNa, CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	Следовые количества
 <p>63b</p>	 <p>45b</p>	CuI	DMF	Следовые количества
		CuSO ₄ *5H ₂ O	AscNa, CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	Следовые количества
 <p>63c</p>	 <p>45b</p>	CuI	DMF	Исходные вещества
		CuSO ₄ *5H ₂ O	AscNa, CH ₂ Cl ₂ /H ₂ O	Следовые количества

Однако, получить целевые дитопные лиганды клик-реакциями также не удалось. В ЯМР ¹H спектрах реакционных смесей наблюдались преимущественно сигналы исходных веществ и лишь в качестве примесей (1-2%) сигналы целевых лигандов.

Терпиридин-тиоимидазолоновые лиганды удалось получить лишь методом карбодимидного синтеза с образованием сложноэфирной связи. На первом этапе нами

были получены терпиридины **10**, **67** с различной длиной полиметиленового линкера между терпиридиновым фрагментом и концевой гидроксильной группой путем алкилирования 4-гидроксibenзальдегида соответствующими бромалканами в присутствии карбоната калия. Далее альдегиды **10**, **67** вводили в реакцию конденсации с 2-ацетилпиридином **2**, катализируемую КОН. В результате были получены терпиридины **11**, **68** с выходами 41-43%.

5-Пиридилметилен-2-тиогидантоин с карбоксильной группировкой **71** получали из алкилизотиоцианата и эфира глицина по методике [256] с последующим гидролизом полученного эфира **70** в щелочной среде. Конечной стадией синтеза целевых лигандов было образование сложноэфирной связи в реакциях кислоты **71** и спиртов **11**, **68** в присутствии HBTU (схема 63). В результате была получена серия дитопных лигандов **72**. Структуры всех полученных соединений подтверждены методами ЯМР ^1H и ^{13}C , LC-MS и HRMS.

Основными ЯМР ^1H -спектральными критериями протекания реакции является смещение синглетного сигнала CH_2COO -группы на ~ 0.2 м.д. относительно исходной кислоты **71**, а также появление триплета при 4.18 м.д.

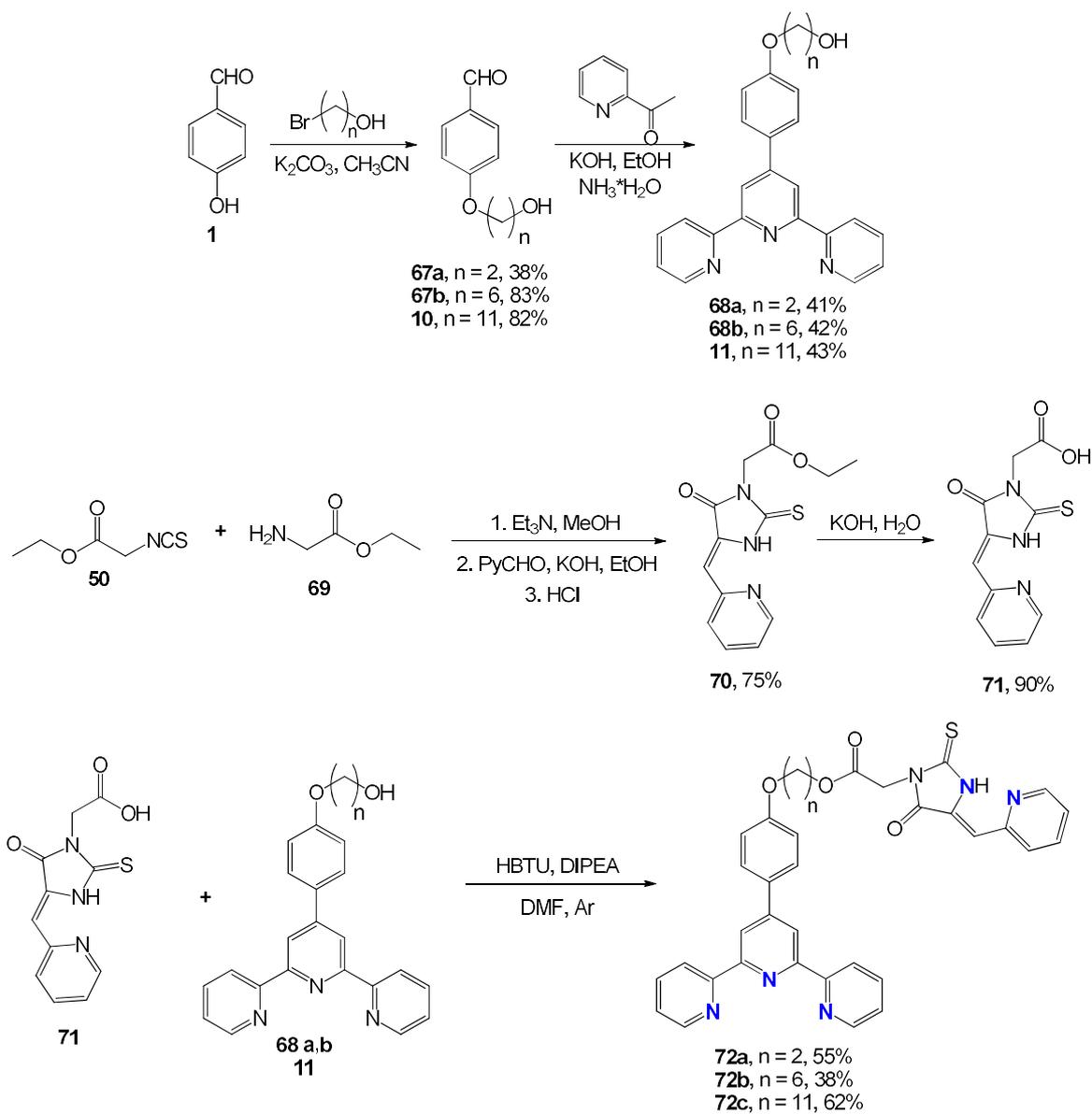


Схема 63. Синтез дитопных лигандов **72** типа «терпиридин-тиогидантоин»

На основе соединений **72** нами был осуществлен синтез координационных соединений **73** с хлоридом меди(II). Синтез осуществляли методом наслаивания с последующей эфирной диффузией (схема 64).

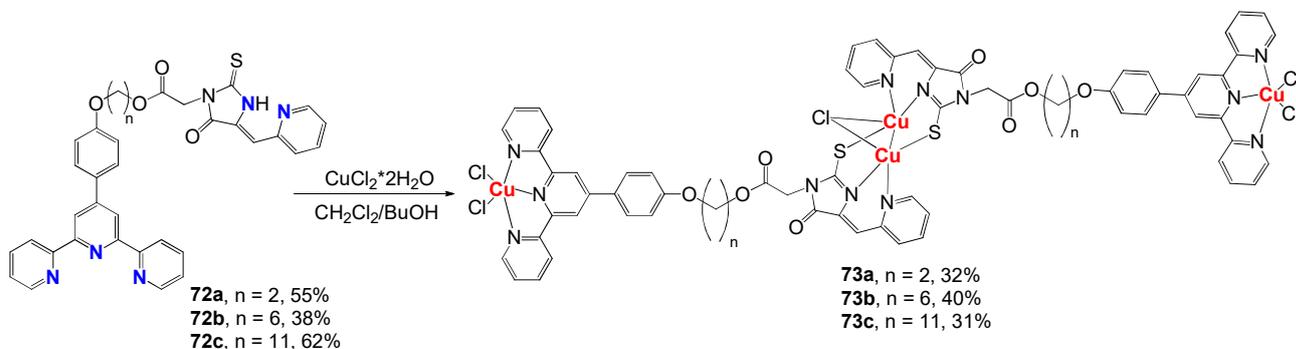


Схема 64. Синтез координационных соединений **73**.

Известно, что алкилирование 5-пиридилметилен-2-тиоимидазолоновых лигандов по атому серы существенно изменяет координационные свойства данных лигандов. Поэтому нами также был синтезирован дитопный лиганд **74**, представляющий собой S-метилированное производное лиганда **72с**, реакцией с метилиодидом в присутствии карбоната калия. На основании соединения **74** был получен комплекс с хлоридом меди (II) **75** методом наслаивания (схема 65).

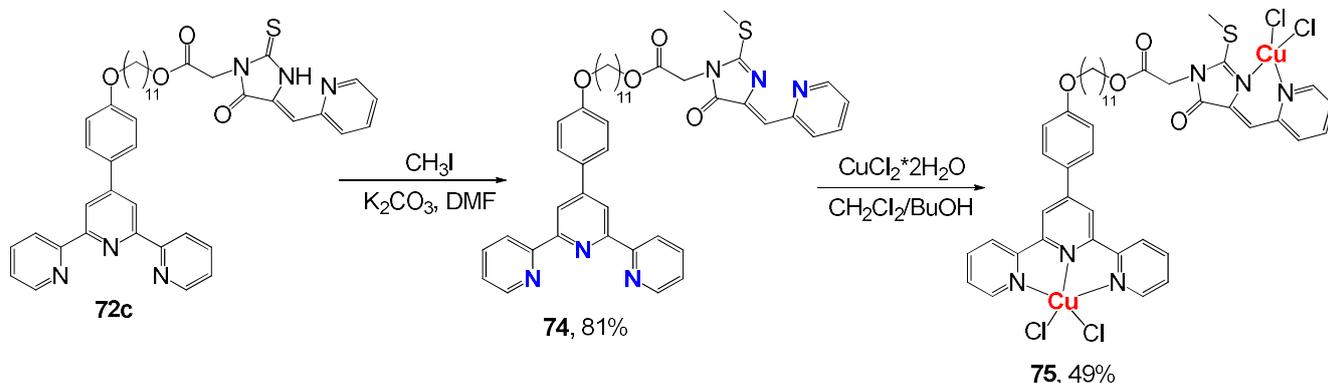


Схема 65. Синтез лиганда **74** и комплекса **75**.

Состав и строение полученных координационных соединений **73**, **75** были подтверждены методами ЦВА, электронной спектроскопии и элементным анализом. Соединения **73** и **75** разительно отличаются по своей структуре. Соединения **73** являются бис-лигандными комплексами, содержащими четыре атома меди двух структурных типов: два иона меди Cu^{2+} координированы терпиридиновыми фрагментами лиганда, а два входят в состав делокализованной смешанновалентной системы типа « $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ » и координированы тиогидантоиновыми фрагментами.

Соединение **75** представляет собой биядерный монолигандный комплекс; оба атома меди находятся в степени окисления Cu^{2+} , тиогидантоиновый фрагмент координирует металл только двумя атомами азота, сера в координации не участвует. Структуры комплексов **73**, **75** были установлены соотношением данных их электронных спектров и вольтамперометрии (ЦВА и ВДЭ) с данными, полученными нами ранее для модельных комплексов тиогидантоинов **58** и терпиридинов (см. выше и [268-271]).

Уменьшение эквимольных количеств вводимого хлорида меди (II) не изменяет структуры комплексов, а лишь приводит к уменьшению выходов целевых соединений. Варьирование растворителей для осуществления диффузии (ацетон, хлороформ, этанол, изопропанол, циклогексанол, *трет*-бутанол) не привели к получению комплексов иного состава.

На основе лигандов **72**, **74** были предприняты также попытки получения координационных соединений с ацетилацетонатом меди (II). Реакции проводились в

хлористом метиле с последующей эфирной диффузией при охлаждении 0 °С. Нами были проварьированы соотношения эквимольных количеств лиганда и вводимой соли – 1:1, 2:1 и 3:2. Однако кристаллических продуктов в данных условиях получить не удалось.

На рис. 86 приведены данные электронной спектроскопии для лигандов **72**, **74** и комплексов **73**, **75**. Для лигандов наблюдаются две характерные полосы поглощения – в диапазоне 255-330 нм, относящиеся к π - π^* -переходам терпиридинового фрагмента лиганда, а также в области 340-420 нм характеризующие π - π^* и n - π^* переходы тиогидантоинового фрагмента. В электронных спектрах координационных соединений **73** наблюдаются полосы поглощения для терпиридинового (280-410 нм) и тиогидантоинового фрагментов (420-460 нм). Полученные результаты согласуются с литературными и подтверждают, что медь координируется обоими донорными фрагментами лиганда.

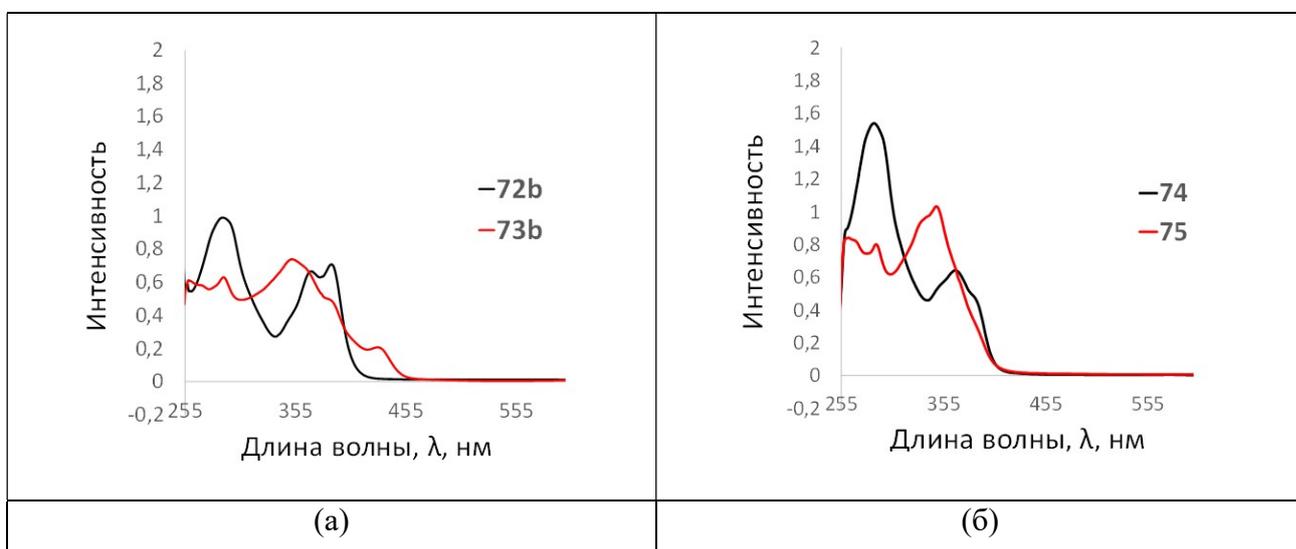


Рис. 86. Электронные спектры растворов (а) лиганда **72b** и бислигандного комплекса **73b**; (б) лиганда **74** и монолигандного комплекса **75**. ДМСО, $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М.

В свою очередь результаты, полученные для комплекса **75** свидетельствуют об образовании монолигандного биядерного комплекса с двумя атомами меди (II). Как видно на рис. 86б полоса поглощения тиогидантоинового фрагмента находится в диапазоне 305-405 нм с максимумом поглощения ~ 350 нм, что сильно отличается от характера полос поглощения для комплекса **73b** [272].

Наличие двух пар атомов меди в разных степенях окисления подтверждается данными ЦВА. На рисунке 87 представлены результаты электрохимического исследования комплексов **73b** и **75**.

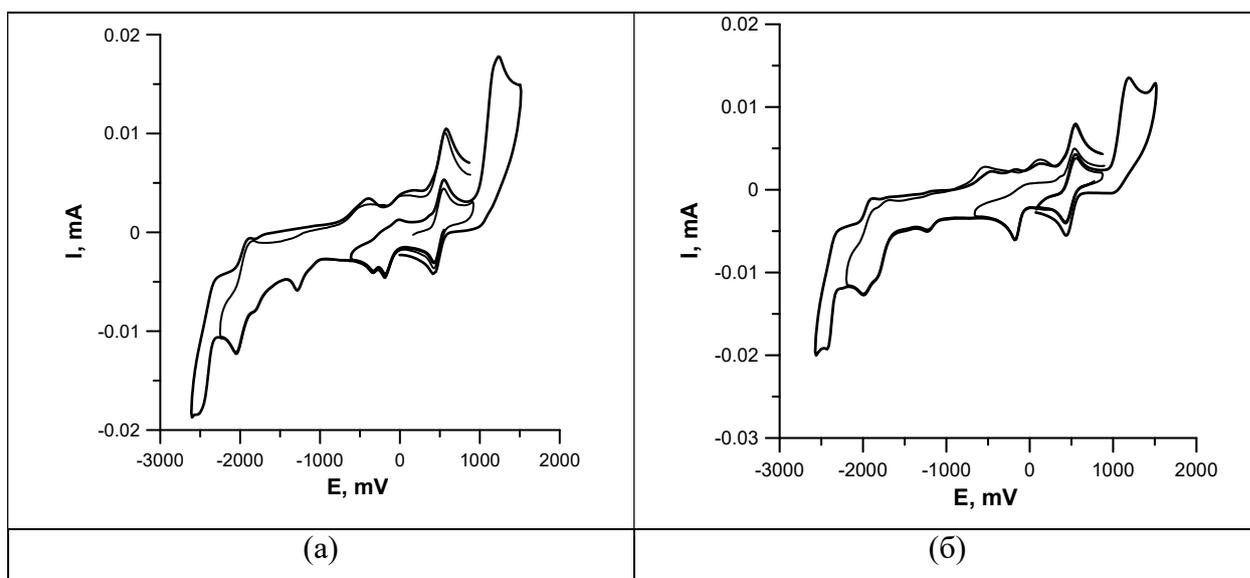


Рис. 87. Циклические вольтамперограммы комплексов **73b** (а) и **75** (б)

$C = 5 \cdot 10^{-4}$ М, ДМФА, 0.1 М Bu_4NClO_4 .

На кривой ЦВА комплекса **73b**, представленной на рисунке рис. 87а, наблюдаются два пика восстановления при $E_{pc} = 1.9\text{--}2.63$ В, соответствующие восстановлению терпиридиновых фрагментов комплекса [220, 223, 250, 267], а также два пика восстановления тиогидантоинового фрагмента (при $E_{pc} = 1.26$ В, соответствующий необратимому одноэлектронному процессу восстановления по связи $\text{C}=\text{S}$ и при двухэлектронный при $E_{pc} = 1.78$ В [251, 272, 273]). Такие же сигналы наблюдаются и на ЦВА комплекса **75**, однако комплекс **73b** характеризуется тремя дополнительными пиками, соответствующих восстановлению Cu(II) и $\text{Cu}^{1.5+}$. Двухэлектронный пик с потенциалом $E_{pc} \sim +0.43$ соответствует процессу восстановления двух независимых ионов $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$. Два пика в области $-0.31\text{--}0.46$ В соответствуют квазиобратимому восстановлению $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{I}}$ [270]. В свою очередь на ЦВА комплекса **75** наблюдаются два одноэлектронных пика, соответствующие восстановлению $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^{\text{I}}$ в координационной сфере терпиридина и тиогидантоина [267, 274]. Для комплексов **73** и **75** в области окисления имеются также дополнительные пики при $\sim +1,21\text{--}1,41$ В, соответствующие окислению координированных хлорид-анионов [267, 270, 274].

Таким образом, в данной части работы нами были исследованы возможности синтеза дитопных лигандов типа «терпиридин-тиогидантоин» тремя альтернативными способами и показано, что для получения целевых соединений может быть успешно использован метод карбодиимидного синтеза с образованием сложноэфирной связи. На основе полученных лигандов были синтезированы координационные соединения двух типов с хлоридом меди (II). Было показано, что в реакциях лигандов **72** и **74** с CuCl_2 образуются комплексы с координацией меди обоими координационными сайтами

терпиридин-тиогидантоиновых конъюгатов. При этом S-алкилированный лиганд **74** образует монолигандный биядерный комплекс **75**, имеющий в составе два иона с Cu^{+2} , а тиогидантоиновые лиганды **72** – бис-лигандные тетраядерные смешановалентные комплексы **74**, содержащие ионы меди в степени окисления Cu^{2+} и « $\text{Cu}^{1.5+}$ ».

Известно, что координационные соединения меди могут проявлять цитотоксическую активность по различным механизмам, в зависимости от степени окисления меди в комплексе, геометрии координационного окружения и электронных характеристик лиганда. Исходя из этого, можно было ожидать, что координационные соединения **73**, **75**, содержащие различные типы ионов меди, могут оказаться более цитотоксичными, чем моноядерные медьсодержащие комплексы, из-за комбинированного действия нескольких механизмов цитотоксичности. В настоящее время комплексы **73**, **75** проходят исследование на цитотоксичность на клеточных линиях MCF7 (аденокарцинома молочной железы), A549 (немелкоклеточный рак легкого) и HEK293 (эмбриональные клетки почек).

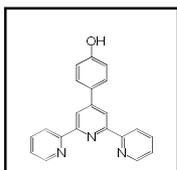
4. Экспериментальная часть

4.1. Общие сведения

Контроль хода реакций и чистоты веществ осуществляли методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинах «Silufol-UV254» с закрепленным слоем силикагеля. Температуры плавления определяли в блоке с открытым капилляром. Приведены неисправленные величины температур плавления. Спектры ЯМР ¹H записывали на приборе Bruker Avance с рабочей частотой 400 МГц. В качестве растворителя использовали дейтерохлороформ и диметилсульфоксид-d₆. Химические сдвиги приведены в миллионных долях по шкале δ относительно гексаметилдисилоксана как внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на приборе Varian-XR-400 с рабочей частотой 100 МГц. ИК-спектры регистрировали на приборе UR-20 в вазелиновом масле и на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье IR200 (TermoNicolet, USA) с разрешением 4 см⁻¹ в КВт. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли на CHN-анализаторе Varioicro Cube фирмы Elementar. Жидкостной хромато-масс-спектральный (ЖХМС) анализ выполнен методом химической ионизации (LCMS) на хроматомасс-спектрометре 11000 LCMSD(Ailent Technologies) с детектором масс ELSA (PL-ELS-1000). Масс-спектры высокого разрешения (МСВР) регистрировали на приборе Brukermicro TOF II методом электрораспылительной ионизации (ESI). Измерения выполняли на положительных ионах (напряжение на капилляре -4500V). Диапазон сканирования масс -m/z 50-3000 D, калибровка - внешняя или внутренняя (Electrospray Calibration Solution, Fluka). Вещества вводили в виде растворов в ацетонитриле, скорость потока -3 мкл/мин. Газ-распылитель - азот (4 л/мин), температура интерфейса 180 оС. Элементный анализ синтезированных соединений выполняли на CHN-анализаторе Vario Micro Cube фирмы Elementar. Рентгеноструктурное исследование монокристаллов соединений проводили на дифрактометре “StadiVari Pilatus 100K” фирмы «STOE», Cu Kα излучение (1.54186Å, от генератора GeniX3D Cu HF с микрофокусной рентгеновской трубкой и многослойным тонкопленочным эллипсоидальным монохроматором FOX3D HF фирмы Xenocs (Франция). Сбор данных, и обработка зарегистрированных дифракционных пиков проводились пакетом программ X-Area 1.67 (STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2013). Интенсивности рефлексов на фреймах, полученных с двумерного детектора, масштабировались с помощью программы LANA (входящей в пакет X-Area), которая при обработке дифракционных данных минимизирует разности интенсивностей симметрически эквивалентных рефлексов (метод multi-scan). Структурные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных, CCDC1819366. Структура решена прямым методом, реализованным в комплексе

программ SHELXS-97. Уточнение позиционных и тепловых параметров неводородных атомов проведено в полноматричном анизотропном приближении. Положения атомов водорода при гетероатомах (N, O) определялись из синтезов Фурье и уточнялись свободно. Положения атомов водорода при углеродных атомах рассчитывались и уточнялись в изотропном приближении по модели «наездника». Графические изображения молекулы в кристалле выполнены с использованием программы DIAMOND.

4.2. Синтез 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола (3)

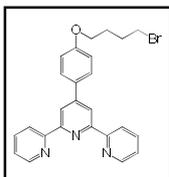


К раствору 0.92 г KOH (16.4 ммоль) в 50 мл этанола добавляли 1.0 г (8.2 ммоль) *para*-замещённого бензальдегида **1**, а затем 1.84 мл (16.4 ммоль) 2-ацетилпиридина **2**. Смесь перемешивали в течение 10 минут после чего добавляли 3.2 мл (82 ммоль) водного раствора 25%-ного аммиака и продолжали перемешивание в течение 48 ч. Растворитель отгоняли, после чего к реакционной смеси добавляли раствор 10% соляной кислоты до pH = 6-7. Целевой продукт выделяли перекристаллизацией в смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1), промывали эфиром и сушили на воздухе. В результате было получено 1.15 г (43%) продукта **3** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, DMSO, d⁶, δ, м.д.): 9.98 (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, J₁ = 7.6 Гц, J₂ = 1.8 Гц, 4,4''-тпуН), 7.77 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 2,6-Ar), 7.51 (ддд, 2H, J₁ = 7.3 Гц, J₂ = 4.8 Гц, J₃ = 1.0 Гц, 5,5''-тпуН), 6.98 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 3,5-ArH).

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

К гетерогенному раствору 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола **3** в ацетонитриле добавляли карбонат калия и α,ω-дибромалканы. Полученную смесь нагревали при перемешивании в течение 54 часов. Растворитель удаляли, а полученную смесь экстрагировали в смеси хлороформом, вода. Органические фракции сушили над сульфатом натрия, а затем растворитель удаляли. Полученный остаток перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1).

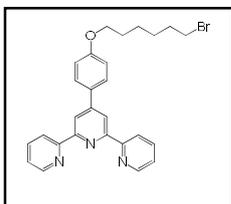
Синтез 4'-[4-(4-бромбутоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина (4a)



Из 0.5 г (1.54 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола **3**, 1.06 г (7.70 ммоль) карбоната калия и 1.0 мл (7.70 ммоль) 1,4-дибромбутана было получено 0.25 г (36%) 4'-[4-(4-бромбутоксифенил)-2,2':6',2''-терпиридина **4a** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.72-8.77 (м, 4H, 6,6''-тпуН, 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2H, J = 7.8 Гц, 3,3''-тпуН), 7.87-7.93 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-ArH), 7.37 (дд, 2H, J₁ = 6.7 Гц, J₂ = 5.1 Гц, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2H, J = 8.6 Гц, 3,5-ArH), 4.05 (т, 2H, J = 6.5 Гц, OCH₂), 3.47 (т, 2H, J = 6.8 Гц, CH₂Br), 1.87-1.95 (м, 4H, OCH₂CH₂ и CH₂CH₂Br). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 159.78 (с, 1C), 156.23

(с, 2C), 155.69 (с, 2C), 149.72 (с, 1C), 148.97 (с, 2C), 136.93 (с, 2C), 130.69 (с, 1C), 128.52 (с, 2C), 123.77 (с, 2C), 121.38 (с, 2C), 118.28 (с, 2C), 114.78 (с, 2C), 66.91 (с, 1C), 33.43 (с, 1C), 29.43 (с, 1C), 27.86 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₂₅H₂₂N₃OBr M+H): 460.1019, масса найденная (M+H): 460.1027.

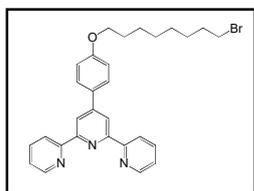
4.3.2. Синтез 4'-[4-(4-бромгексил)окси]фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (4b)



Из 0.5 г (1.54 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил]фенола **3**, 1.06 г (7.70 ммоль) карбоната калия и 1.05 мл (6.16 ммоль) 1,6-дибромгексана было получено 0.58 г (77%) 4'-[4-(4-бромгексил)окси]фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4b** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400

МГц, CDCl₃, δ, 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), 7.87-7.93 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-ArH), 7.37 (дд, 2H, J₁ = 6.7 Гц, J₂ = 5.1 Гц, 5,5''-тпуН), 7.03 (д, 2H, J = 8.6 Гц, 3,5-ArH), 4.05 (т, 2H, J = 6.5 Гц, CH₂O), 3.45 (т, 2H, J = 6.8 Гц, CH₂Br), 1.93 (кв, 2H, J = 6.5 Гц, CH₂CH₂O), 1.85 (кв, 2H, J = 5.9 Гц, CH₂CH₂Br), 1.52-1.58 (м, 4H, O(CH₂)₂). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 159.97 (с, 1C), 156.37 (с, 2C), 155.80 (с, 2C), 149.74 (с, 1C), 149.06 (с, 2C), 136.80 (с, 2C), 130.57 (с, 1C), 128.48 (с, 2C), 123.71 (с, 2C), 121.33 (с, 2C), 118.21 (с, 2C), 116.64 (с, 2C), 67.81 (с, 1C), 33.77 (с, 1C), 32.66 (с, 1C), 29.07 (с, 1C), 27.93 (с, 1C), 25.29 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₂₇H₂₆N₃OBr M+H): 488.1259, масса найденная (M+H): 488.1263.

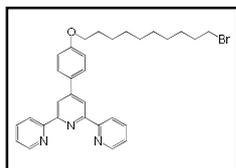
4.3.3. Синтез 4'-[4-(8-бромоктил)окси]фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (4c)



Из 0.5 г (1.54 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил]фенола **3**, 1.06 г (7.70 ммоль) карбоната калия и 1.13 мл (6.16 ммоль) 1,8-дибромоктана было получено 0.26 г (33%) 4'-[4-(4-бромоктил)окси]фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4c** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400

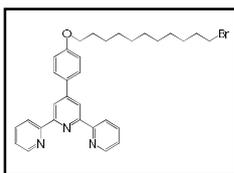
МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.72-8.77 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.69 (д, 2H, J = 7.8 Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.95 (м, 4H, 4,4''-тпуН и 2,6-ArH), 7.37-7.41 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.03 (д, 2H, J = 8.6 Гц, 3,5-ArH), 4.05 (т, 2H, J = 6.5 Гц, CH₂O), 3.40 (т, 2H, J = 6.8 Гц, CH₂Br), 1.78-1.89 (м, 4H, CH₂CH₂O и CH₂CH₂Br), 1.30-1.57 (м, 8H, (CH₂)₄). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 160.12 (с, 1C), 156.27 (с, 2C), 155.67 (с, 2C), 149.87 (с, 1C), 148.97 (с, 2C), 137.03 (с, 2C), 130.44 (с, 1C), 128.53 (с, 2C), 123.81 (с, 2C), 121.46 (с, 2C), 118.34 (с, 2C), 114.86 (с, 2C), 68.01 (с, 1C), 36.63 (с, 1C), 33.95 (с, 1C), 32.76 (с, 1C), 29.18 (с, 2C), 28.67 (с, 1C), 28.08 (с, 1C), 25.94 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₂₉H₃₀N₃OBr M+H): 516.1572, масса найденная (M+H): 516.1568.

4.3.4. Синтез 4'-[4-(4-бромдецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (4d)



Из 0.5 г (1.54 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола **3**, 1.06 г (7.70 ммоль) карбоната калия и 1.2 ml (6.16 ммоль) 1,10-дибромдекана было получено 0.64 г (76%) 4'-[4-(4-бромдецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4d** в виде светло-желтого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.67–8.74 (м, 6H, 3,3',3'',5',6,6''-тпуН), 7.86–7.90 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 2,6-АrН), 7.35 (дд, 2H, $J_1 = 6.71$ Гц, $J_2 = 5.10$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, 3,5-АrН), 4.04 (т, 2H, $J = 6.5$ Гц, OCH_2), 3.45 (т, 2H, $J = 6.8$ Гц, CH_2Br), 1.93 (кв, 2H, $J = 6.5$ Гц, OCH_2CH_2), 1.85 (кв, 2H, $J = 5.9$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.53–1.59 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 163.25 (с, 1C), 155.94 (с, 2C), 154.91 (с, 2C), 149.65 (с, 1C), 149.26 (с, 2C), 137.84 (с, 2C), 134.58 (с, 1C), 129.56 (с, 2C), 126.78 (с, 2C), 121.81 (с, 2C), 119.62 (с, 2C), 115.94 (с, 2C), 67.11 (с, 1C), 34.22 (с, 1C), 32.91 (с, 1C), 29.68 (с, 1C), 29.49 (с, 1C), 29.44 (с, 1C), 29.26 (с, 1C), 28.83 (с, 1C), 28.35 (с, 1C), 25.96 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{OBr}$ $\text{M}+\text{H}$): 544.1958, масса найденная ($\text{M}+\text{H}$): 544.1965.

4.3.5. Синтез 4'-[4-(4-бромундецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина (**4e**)

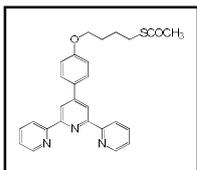


Из 0.5 г (1.54 ммоль) 4-([2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола **3**, 1.06 г (7.70 ммоль) карбоната калия и 1.9 г (6.16 ммоль) 1,11-дибромундекана было получено 0.68 г (79%) 4'-[4-(4-бромундецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4e** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , 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-АrН), 7.37 (дд, 2H, $J_1 = 6.72$ Гц, $J_2 = 5.75$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.05 (д, 2H, $J = 8.64$ Гц, 3,5-АrН), 4.05 (т, 2H, $J = 6.71$ Гц, OCH_2), 3.43 (т, 2H, $J = 7.0$ Гц, CH_2Br), 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, $(\text{CH}_2)_7$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 160.25 (с, 1C), 154.41 (с, 2C), 153.22 (с, 2C), 152.10 (с, 1C), 148.93 (с, 2C), 137.92 (с, 2C), 134.52 (с, 1C), 128.57 (с, 2C), 123.98 (с, 2C), 121.86 (с, 2C), 118.72 (с, 2C), 114.91 (с, 2C), 68.11 (с, 1C), 34.02 (с, 1C), 32.81 (с, 1C), 29.48 (с, 5C), 28.73 (с, 1C), 28.15 (с, 1C), 26.01 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{OBr}$ $\text{M}+\text{H}$): 558.2115, масса найденная ($\text{M}+\text{H}$): 558.2126.

4.4 Общая методика синтеза -[4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокс]этанттиоатов (**5**)

4'-[4-(ω -бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридинов **4** растворяли в ДМФА и нагревали до 60 °С при перемешивании. После чего в полученную смесь вводили тиацетат калия и далее перемешивали реакционную смесь в течение 20 часов при нагревании. После завершения реакции растворитель удаляли, а полученную смесь экстрагировали из смеси хлороформом, вода. Органические фракции сушили над сульфатом натрия. Полученный остаток перекристаллизовывали из смеси ацетон:метанол (1:1).

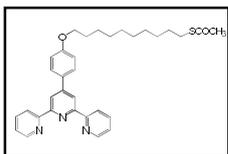
4.4.1 Синтез S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]бутил} этантиоата (5a)



Из 0.5 г (1.09 ммоль) терпиридина **4a**, 0.31 г (2.72 ммоль) тиацетата калия было получено 0.26 г (52%) S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]бутил} этантиоата **5a** в виде бледно-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8,76-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.71 (д, 2H, $J = 8.05$ Гц, 3,3''-тпуН), 7.90-7.96 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 2,6-АгН), 7.40 (ддд, 2H, $J_1 = 7.3$ Гц, $J_2 = 5.0$ Гц, $J_3 = 0.8$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.06 (д, 2H, $J = 8.82$ Гц, 3,5-АгН), 4.20 (т, 2H, $J = 6.41$ Гц, OCH_2), 3.34 (т, 2H, $J = 6.45$ Гц, CH_2S), 2.41 (с, 3H, CH_3), 1.80-1.90 (м, 4H, $(\text{CH}_2)_2$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 194.71 (с, 1C), 160.82 (с, 1C), 155.64 (с, 2C), 155.21 (с, 2C), 149.13 (с, 1C), 147.93 (с, 2C), 137.12 (с, 2C), 131.61 (с, 1C), 128.78 (с, 2C), 123.19 (с, 2C), 121.45 (с, 2C), 117.67 (с, 2C), 115.05 (с, 2C), 68.32 (с, 1C), 32.61 (с, 1C), 28.76 (с, 1C), 28.32 (с, 1C), 26.28 (с, 1C).

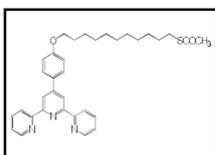
4.4.2 Синтез S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]децил} этантиоата (5b)



Из 0.5 г (0.92 ммоль) терпиридина **4b**, 0.26 г (2.3 ммоль) тиацетата калия было получено 0.46 г (92%) S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]децил} этантиоата **5b** в виде бледно-желтого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.77-8.87 (м, 6H, 6,6''-тпуН и 3',5',3,3''-тпуН), 8.04 (т, 2H, $J = 7.32$ Гц, 4,4''-тпуН), 7.97 (д, 2H, $J = 8.72$ Гц, 3,5-АгН), 7.47 (т, 2H, $J = 6.61$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.01 (д, 2H, $J = 8.70$ Гц, 2,6-АгН), 4.02 (т, 2H, $J = 6.52$ Гц, OCH_2), 2.87 (т, 2H, $J = 7.3$ Гц, CH_2S), 2.32 (с, 3H, CH_3), 1.82 (кв, 2H, $J = 7.7$ Гц, OCH_2CH_2), 1.56 (кв, 2H, $J = 7.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.50 (кв, 2H, $J = 7.8$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.28-1.42 (м, 10H, $(\text{CH}_2)_5$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 195.76 (с, 1C), 161.77 (с, 1C), 155.98 (с, 2C), 155.34 (с, 2C), 152.06 (с, 1C), 149.67 (с, 2C), 148.68 (с, 2C), 136.16 (с, 1C), 130.66 (с, 2C), 128.25 (с, 2C), 122.52 (с, 2C), 117.98 (с, 2C), 115.46 (с, 2C), 68.68 (с, 1C), 31.55 (с, 1C), 30.69 (с, 1C), 30.02 (с, 5C), 28.34 (с, 1C), 25.54 (с, 1C).

4.4.3 Синтез S-{11-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]ундецил} этантиоата (5c)



Из 0.5 г (0.90 ммоль) терпиридина **4c**, 0.26 г (2.25 ммоль) тиацетата калия было получено 0.43 г (86%) S-{11-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]ундецил} этантиоата **5c** в виде бледно-желтого порошка.

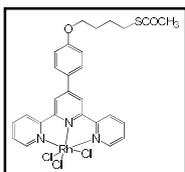
Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8,76-8.79 (м, 4H, 6,6''-тпуН и 3',5'-тпуН), 8.72 (д, 2H, $J = 7.8$ Гц, 3,3''-тпуН), 7.89-7.97 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 2,6-АгН), 7.41 (дд, 2H, $J_1 = 6.7$ Гц, $J_2 = 5.1$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.05 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц, 3,5-АгН), 4.05 (т, 2H, $J = 6.5$ Гц, OCH_2), 2.88 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, CH_2S), 2.34 (с, 3H, CH_3), 1.84 (кв, 2H, $J = 6.7$ Гц, OCH_2CH_2), 1.59 (кв, 2H, $J = 7.2$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$), 1.50 (кв, 2H, $J = 5.1$ Гц, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.26-1.43 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 193.12 (с, 1C), 159.95 (с, 1C), 155.27 (с, 2C), 155.66 (с,

2С), 150.82 (с, 1С), 149.94 (с, 2С), 137.91 (с, 2С), 130.67 (с, 1С), 128.65 (с, 2С), 124.34 (с, 2С), 122.43 (с, 2С), 117.28 (с, 2С), 115.86 (с, 2С), 69.12 (с, 1С), 34.56 (с, 1С), 33.57 (с, 1С), 32.64 (с, 2С), 32.40 (с, 2С), 30.34 (с, 1С), 29.23 (с, 1С), 28.87 (с, 1С), 26.15 (с, 1С).

4.5 Общая методика синтеза координационных соединений (б)

Лиганды **5** растворяли в 2 мл этанола и нагревали до 90 °С. Тетрагидрат хлорида родия (III) растворяли в 2 мл воды и по каплям добавляли к горячему раствору лигандов и кипятили в течение 5 ч. После выпадения осадка, его отфильтровывали, промывали водой, ацетонитрилом, хлороформом, диэтиловым эфиром и сушили при пониженном давлении.

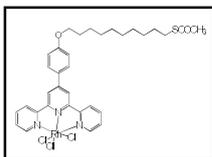
4.5.1 Синтез родиевого комплекса S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]бутил} этантиоата (6а)



этанттиоата (6а)

Из 0.1 г (0.22 ммоль) S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]бутил} этантиоата **5а** и 0.06 г (0.22 ммоль) тетрагидрата хлорида родия (III) было получено 0.09 г (62%) целевого комплекса **6а** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 9.27 (д, 2H, J = 5.4 Гц, 3,3''-тпуН), 9.08 (с, 2H, 6,6''-тпуН), 8.93-8.95 (м, 2H, 3',5'-тпуН), 8.39 (т, 2H, J = 7.9 Гц, 4,4''-тпуН), 8.22 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 2,6-АрН), 7.93-7.96 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.21 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 3,5-АрН), 4.13 (т, 2H, J = 6.1 Гц, OCH₂), 2.94 (т, 2H, J = 7.1 Гц, CH₂S), 2.34 (с, 3H, CH₃), 1.69-1.84 (м, 4H, (CH₂)₂). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₂₇H₂₅Cl₃N₃O₂RhS M+NH₄⁺): 681.0132, масса найденная (M+NH₄): 681.0126.

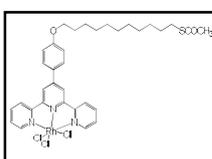
4.5.2 Синтез родиевого комплекса S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]децил} этантиоата (6б)



этанттиоата (6б)

Из 0.1 г (0.18 ммоль) S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]децил} этантиоата **5б** и 0.05 г (0.18 ммоль) тетрагидрата хлорида родия (III) было получено 0.08 г (59%) целевого комплекса **6б** в виде оранжевого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 9.24 (д, 2H, J = 5.4 Гц, 3,3''-тпуН), 9.11 (м, 2H, 6,6''-тпуН), 8.93-8.95 (м, 2H, 3',5'-тпуН), 8.42 (т, 2H, J = 7.9 Гц, 4,4''-тпуН), 8.20 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 2,6-АрН), 7.94-7.98 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.21 (д, 2H, J = 8.7 Гц, 3,5-АрН), 4.15 (т, 2H, J = 6.1 Гц, OCH₂), 2.96 (т, 2H, J = 7.1 Гц, CH₂S), 2.31 (с, 3H, CH₃), 1.28-1.83 (м, 16H, (CH₂)₈). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₃₃H₃₇Cl₃N₃O₂RhS M+NH₄): 765.1071, масса найденная (M+NH₄⁺): 765.1120.

4.5.2 Синтез родиевого комплекса S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]ундецил} этантиоата (6с)



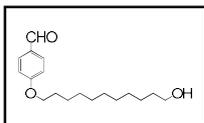
Из 0.1 г (0.18 ммоль) S-{4-[4-(2,2:6',2''-терпиридин-4'-ил)фенокси]ундецил} этантиоата **5с** и 0.05 г (0.18 ммоль) тетрагидрата

хлорида родия (III) было получено 0.12 г (86%) целевого комплекса **6c** в виде оранжевого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.21 (д, 2H, $J = 5.4$ Гц, 3,3''-тпуН), 9.06 (м, 2H, 6,6''-тпуН), 8.91-8.95 (м, 2H, 3',5'-тпуН), 8.42 (т, 2H, $J = 7.9$ Гц, 4,4''-тпуН), 8.22 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц 2,6-АгН), 7.91-7.98 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.25 (д, 2H, $J = 8.8$ Гц, 3,5-АгН), 4.18 (т, 2H, $J = 6.1$ Гц, OCH_2), 2.91 (т, 2H, $J = 7.1$ Гц, CH_2S), 2.28 (с, 3H, CH_3), 1.26-1.83 (м, 18H, $(\text{CH}_2)_9$). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_2\text{RhS M}+\text{NH}_4^+$): 779.1227, масса найденная ($\text{M}+\text{NH}_4^+$): 779.1325.

4.6 Общая методика синтеза 4-(ω -гидроксиалкокси)бензальдегидов (**11**, **67**)

К раствору 4-гидроксибензальдегида **1** (1 экв.) в 50 мл ацетонитрила добавляли K_2CO_3 (2 экв.) и полученную смесь перемешивали при нагревании 80°C . После чего ω -бромалканол-1 (2.1 экв.) вводили в реакцию и смесь перемешивали при нагревании в течение 40 ч, после чего растворитель отгоняли, полученную смесь суспендировали в воде, экстрагировали из хлороформа, органические фракции сушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя целевое вещество перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1), промывали этанолом и сушили на воздухе.

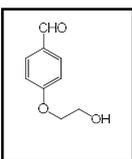
4.6.1 Синтез 4-((11-гидроксиундецил)окси) бензальдегида (**10**)



Из 1 г (8.2 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1**, 2.26 г (16.4 ммоль) K_2CO_3 и 4.3 г (17.2 ммоль) 11-бромундеканола было получено 1.96 г (82%) 4-((11-гидроксиундецил)окси) бензальдегида **10** в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.87 (с, 1H, $\text{CH}=\text{O}$), 7.81-7.83 (м, 2H, HAr), 6.99 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц, HAr), 4.03 (т, 2H, $J = 6.6$ Гц, OCH_2), 3.63 (т, 2H, $J = 6.7$ Гц, CH_2OH), 1.79-1.83 (м, 2H, OCH_2CH_2), 1.54-1.58 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.29-1.46 (м, 14H, $(\text{CH}_2)_7$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 190.62 (с, 1C), 164.28 (с, 1C), 131.90 (с, 2C), 129.88 (с, 1C), 114.78 (с, 2C), 68.44 (с, 1C), 63.01 (с, 1C), 33.80 (с, 1C), 29.56 (с, 6C), 25.91 (с, 1C), 25.71 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 292.20. $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_3$, масса найденная: ([M+H]) 293.24.

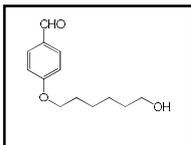
4.6.2 Синтез 4-((2-гидроксиэтил)окси) бензальдегида (**67a**)



Из 1 г (8.2 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1**, 2.26 г (16.4 ммоль) K_2CO_3 и 4.3 г (17.2 ммоль) 2-бромэтанола было получено 0.28 г (38%) 4-((2-гидроксиэтил)окси)бензальдегида **67a** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H**

(400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 9.89 (с, 1H, $\text{CH}=\text{O}$), 7.83-7.86 (м, 2H, HAr), 7.01-7.05 (м, 2H, HAr), 4.17-4.19 (м, 2H, OCH_2), 4.01-4.03 (м, 2H, CH_2OH), 1.99 (уш. с., 1H, OH). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 190.61 (с, 1C), 163.28 (с, 1C), 132.94 (с, 2C), 128.85 (с, 1C), 114.72 (с, 2C), 68.53 (с, 1C), 63.10 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 167.0630. $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, масса найденная: ([M+H]) 167.0636.

4.6.3 Синтез 4-((6-гидроксигексил)окси) бензальдегида (67b)



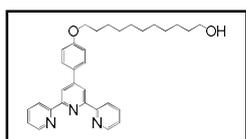
Из 1 г (8.2 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1**, 2.26 г (16.4 ммоль) K_2CO_3 и 3.12 г (17.2 ммоль) 6-бромгексанола было получено 1.51 г (83%) 4-((6-гидроксигексил)окси) бензальдегида **67b** в виде белого порошка. Спектр

ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 9.85 (с, 1H, $\underline{CH=O}$), 7.81 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, HAr), 6.97 (м, 2H, $J = 8.6$ Гц, HAr), 3.97-4.04 (м, 2H, $\underline{OCH_2}$), 3.64 (кв, 2H, $J = 6.7$ Гц, $\underline{CH_2OH}$), 2.97 (уш. с., 1H, OH), 1.74-1.88 (м, 2H, $\underline{OCH_2CH_2}$), 1.34-1.63 (м, 6H, $(CH_2)_3$). Спектр **ЯМР ^{13}C** (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 191.54 (с, 1C), 165.36 (с, 1C), 132.31 (с, 2C), 128.57 (с, 1C), 115.23 (с, 2C), 68.31 (с, 1C), 62.85 (с, 1C), 32.84 (с, 1C), 29.65 (с, 1C), 25.87 (с, 1C), 25.64 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 223.2802. $C_{13}H_{18}O_3$, масса найденная: $([M+H])$ 223.2824.

4.7 Общая методика синтеза ω -(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)алкан-1-олов **11**, **68**

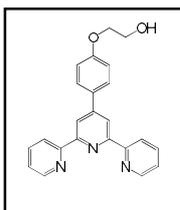
К раствору KOH (2 экв) в 10 мл этанола добавляли 4-(ω -гидроксиалкокси) бензальдегиды **10**, **68** (1 экв.), а затем 2-ацетилпиридин **2** (2 экв). После 10 минут перемешивания в реакционную смесь добавляли избыток (20 экв.) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 50 °С в течение 15 часов, после чего выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

4.7.1 Синтез 11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундекан-1-ола (**11**)



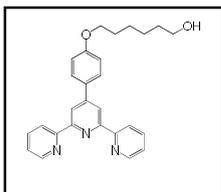
Из 0.38 г (6.8 ммоль) KOH, 1.0 г (3.4 ммоль) 4-((11-гидроксиундецил)окси) бензальдегида **10**, 0.76 мл (6.8 ммоль) 2-ацетилпиридина **2** и 2.6 мл (68.0 ммоль) 25% водного аммиака было получено 0.71 г (42%) 11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундекан-1-ола **11** в виде белого порошка. Спектр **ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.68-8.74 (м, 6H, 6,6''-тпуН и 3',5',3,3''-тпуН), 7.88-7.90 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 3,5-ArH), 7.37 (д, 2H, $J = 3.5$ Гц, 5,5''-тпуН), (дд, 2H, $J_1 = 3.5$ Гц, $J_2 = 8.3$ Гц, 2,6-ArH), 4.04 (д, 2H, $J = 4.2$ Гц, $\underline{OCH_2}$), 3.63-3.67 (м, 2H, $\underline{CH_2OH}$), 2.03 (уш. с, 1H, $\underline{CH_2OH}$), 1.74-1.82 (м, 2H, $\underline{OCH_2CH_2}$), 1.32-1.57 (м, 16H, $(CH_2)_8$). Спектр **ЯМР ^{13}C** (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 160.14 (с, 1C), 156.45 (с, 2C), 155.82 (с, 2C), 149.81 (с, 1C), 149.07 (с, 2C), 136.81 (с, 2C), 130.50 (с, 1C), 128.47 (с, 2C), 123.71 (с, 2C), 121.37 (с, 2C), 118.25 (с, 2C), 114.91 (с, 2C), 68.14 (с, 1C), 63.00 (с, 1C), 32.81 (с, 1C), 29.47 (с, 6C), 25.26 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 495.29. $C_{29}H_{50}O_5$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 496.31.

4.7.2 Синтез 2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этан-1-ола (**68a**)



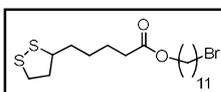
Из 0.19 г (3.4 ммоль) KOH, 0.28 г (1.7 ммоль) 4-((2-гидроксиэтан)окси) бензальдегида **67a**, 0.39 мл (3.4 ммоль) 2-ацетилпиридина **2** и 1.3 мл (34.0 ммоль) 25% водного аммиака было получено 0.26 г (42%) 2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этан-1-ола **68a** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, DMSO, d^6 , δ , м.д.): 11.28-11.32 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 10.54 (т, 2H, $J = 7.4$ Гц, 4,4''-тпуН), 10.46 (д, 2H, $J = 8.6$ Гц, 3,5-АрН), 10.00-10.02 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 9.59-9.64 (м, 2H, 2,6-АрН), 6.69-6.72 (м, 2H, OCH_2), 6.51 (т, 2H, $J = 4.4$ Гц, CH_2OH), 3.39 (уш. с, 1H, CH_2OH). **Спектр ЯМР ^{13}C** (400 МГц, DMSO, d^6 , δ , м.д.): 176.14 (с, 1C), 164.42 (с, 2C), 163.81 (с, 2C), 155.76 (с, 1C), 153.16 (с, 2C), 139.96 (с, 2C), 129.94 (с, 1C), 128.61 (с, 2C), 123.67 (с, 2C), 122.36 (с, 2C), 119.22 (с, 2C), 114.87 (с, 2C), 68.16 (с, 1C), 63.24 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 370.1477. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 370.1492.

4.7.3 Синтез 6-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексан-1-ола **68b**



Из 0.55 г (9.8 ммоль) KOH, 1.1 г (4.9 ммоль) 4-((6-гидроксигексил)окси) бензальдегида **67b**, 1.1 мл (9.8 ммоль) 2-ацетилпиридина **2** и 3.8 мл (98.0 ммоль) 25% водного аммиака было получено 0.87 г (42%) 6-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексан-1-ола **68b** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.72-8.75 (м, 4H, 6,6''-тпуН, 3',5'), 8.68 (д, 2H, $J = 7.9$ Гц, 3,3''-тпуН), 7.88-7.92 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 3,5-АрН), 7.36-7.39 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2H, $J = 8.7$ Гц, 2,6-АрН), 4.04 (т, 2H, $J = 6.4$ Гц, OCH_2), 3.69 (т, 2H, $J = 6.5$ Гц, CH_2OH), 1.47-1.88 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 159.22 (с, 1C), 155.91 (с, 2C), 155.22 (с, 2C), 149.24 (с, 1C), 148.12 (с, 2C), 133.91 (с, 2C), 131.57 (с, 1C), 128.42 (с, 2C), 122.75 (с, 2C), 121.38 (с, 2C), 118.27 (с, 2C), 114.95 (с, 2C), 68.76 (с, 1C), 62.91 (с, 1C), 32.24 (с, 1C), 29.45 (с, 1C), 25.95 (с, 1C), 25.26 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 426.2103. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 426.2122.

4.8 Синтез (S)-11-бромундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата (**14**)

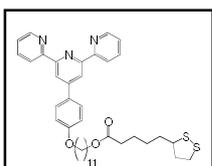


К раствору 0.21 г (1 ммоль) липоевой кислоты в 20 мл дихлорметана добавили 0.012 г (0.1 ммоль) диметиламинопиридина, 0.21 г (1.1 ммоль) EDC·HCl и 0.25 г (1 ммоль) 11-бромундекан-1-ола. Смесь перемешивали в течение 24 ч в инертной атмосфере, после чего растворитель удаляли и полученный осадок очищали методом колоночной хроматографии (Хроматографическая колонка 15 μ 25г, элюент: петролейный эфир (100%) / этилацетат (0%) => петролейный эфир (90%) / этилацетат (10%) в течение 15 минут). Таким образом, было получено 0.36 г (82%) (S)-11-бромундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **14** в виде желтого масла. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 4.05 (т, 2H, $J=6.7$ Гц, OCH_2), 3.51-3.62 (м, 1H, CHS), 3.40 (т, 2H, $J=6.7$ Гц,

CH_2Br), 3.05-3.23 (м, 2H, CH_2S), 2.41-2.51 (м, 1H, CH_2CHS), 2.31 (т, 2H, $J=7.4$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.80-1.96 (м, 3H, CH_2CHS , OCH_2CH_2), 1.57-1.75 (м, 6H, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.37-1.54 (м, 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.23-1.37 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). **HRMS** (m/z): масса, рассчитанная ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 298.9310. $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrO}_2\text{S}_2$, масса, найденная: ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 298.9214.

4.9 Синтез (S)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат (7)

4.15.1 Метод 1



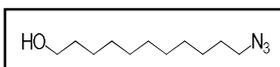
К раствору 0.17 г (0.84 ммоль) липоевой кислоты **13** в 20 мл ДМФА добавили HOBT (0.17 г, 1.26 ммоль), HBTU (0.48 г, 1.26 ммоль) and DIPEA (0.3 мл, 1.68 ммоль), полученную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 40 минут. После этого добавили 0.2 г (0.4 ммоль) 11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундекан-1-ол **11** и реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 48 ч. Затем растворитель удаляли и полученный осадок очищали методом колоночной хроматографии (Хроматографическая колонка 15 μ 40 г, элюент: петролейный эфир (100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (50 %) => этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ = 1:0.0025. Таким образом было получено 0.18 г (66%) (S)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **7** в виде светло-зеленого порошка.

4.15.2 Метод 2

К суспензии 4-(2,2':6',2''-терпиридин-4'-ил)фенола (0.4 г, 1.23 ммоль) и Cs_2CO_3 (4.0 г, 12.3 ммоль) в 100 мл ацетонитрила добавили 0.81 г (1.85 ммоль) 11-бромундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **14**. Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 40 ч. Затем растворитель удаляли, а полученную смесь суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом. Объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 . Полученный осадок очищали колоночной хроматографией (Хроматографическая колонка 15 μ 40 г, элюент: петролейный эфир (100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (50 %) => этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ = 1:0.0025. Таким образом было получено 0.46 г (54%) (S)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **7** в виде светло-зеленого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 8.76-8.79 (м, 6H, 6,6''-тпуH, 3',5',3,3''-тпуH), 7.93-8.00 (м, 4H, 4,4''-тпуH, 3,5-ArH), 7.43 (дд, 2H, $J_1 = 6.62$ Гц, $J_2 = 5.34$ Гц, 5,5''-тпуH), 7.01 (д, 2H, $J = 8.82$ Гц, 2,6-ArH), 4.04 (дт, 4H, $J_1 = 17.0$ Гц, $J_2 = 6.61$ Гц, OCH_2 , $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 3.53-3.60 (м, 1H, CHS), 3.07-3.20 (м, 2H, CH_2S), 2.41-2.49 (м, 1H, CH_2CHS), 2.31 (т, 2H, $J = 7.43$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.24-1.94 (м, 25H, $(\text{CH}_2)_9$, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$,

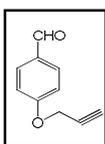
CH₂CHS). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 173.67 (с, 1C), 160.11 (с, 1C), 156.37 (с, 2C), 155.79 (с, 2C), 149.81 (с, 1C), 149.09 (с, 2C), 136.91 (с, 2C), 130.43 (с, 1C), 128.50 (с, 2C), 123.79 (с, 2C), 121.40 (с, 2C), 118.24 (с, 2C), 114.83 (с, 2C), 68.11 (с, 1C), 64.56 (с, 1C), 56.36 (с, 1C), 40.23 (с, 1C), 38.50 (с, 1C), 34.62 (с, 1C), 34.14 (с, 1C), 29.42 (с, 6C), 29.10 (с, 1C), 28.80 (с, 1C), 28.02 (с, 1C), 25.96 (с, 1C), 24.74 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 683.32. C₄₀H₄₉N₃O₃S₂, масса, найденная: ([M+H]⁺) 684.35. **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₄₀H₄₉N₃O₃S₂ M+H): 684.3288, масса найденная (M+H): 684.3298. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ, nm, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 296 (3468).

4.10 Синтез 11-азидоундекан -1-ола (15)



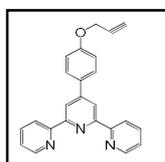
К раствору 3 г (12 ммоль) 11-бромундекан-1-ола в 30 мл ДМФА добавили 3.12 г (48 ммоль) азидата натрия. Полученную смесь перемешивали при нагревании 70 °С в течение 24 ч. После чего, реакционную смесь упарили, а полученный остаток суспендировали в воде и экстрагировали диэтиловым эфиром. Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, за тем упарили. В результате было получено 1.94 г (76%) 11-азидоундекан -1-ола **15** в виде прозрачной жидкости. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 3.62 (т, 2H, J = 6.61 Гц, CH₂OH), 3.25 (т, 2H, J = 7.03 Гц, CH₂N₃), 1.81 (уш. с, 1H, OH), 1.51-1.62 (м, 4H, CH₂CH₂OH, CH₂CH₂N₃), 1.27-1.35 (м, 14H, (CH₂)₇). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 213.18. C₁₁H₂₃N₃O, масса, найденная: ([M+H]⁺) 213.20.

4.11 Синтез 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида (16)



К раствору 1.0 г (8.2 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1** (1 экв.) в 100 мл ацетона добавили 4.53 г (32.8 ммоль) карбоната калия и полученную смесь нагревали до 56 °С. После чего, в раствор медленно прикапывали 3.9 г (32.8 ммоль) пропаргилбромида. Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали из смеси хлороформа:вода. Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄ и перекристаллизовывали из этанола. В результате было получено 1.28 г (98%) 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **26** в виде темно-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 9.91 (с, 1H, CH=O), 7.84-7.88 (м, 2H, HAr), 7.08-7.11 (м, 2H, HAr), 4.79 (д, 2H, J = 2.42 Гц, OCH₂), 2.58 (т, 1H, J = 2.43 Гц, C≡CH). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 160.06. C₁₀H₈O₂, масса, найденная: ([M+H]⁺) 161.05.

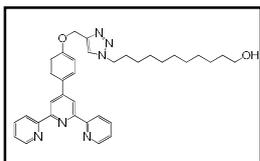
4.12 Синтез 4'-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина (17)



К раствору 0.7 г (12.5 ммоль) KOH в 30 мл этанола добавляли 1.0 г (6.25 ммоль) 4-(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **16** а затем 1.4 мл (12.5 ммоль)

2-ацетипиридина **2**. После 10 минут перемешивания в реакционную смесь добавляли избыток 2.4 мл (62.5 ммоль) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 40 °С в течение 10 часов, после чего выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. В результате было получено 1.1 г (48%) 4'-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **17** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.71-8.73 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуН), 8.67 (д, 2H, J = 7.94 Гц, 6,6''-тпуН), 7.85-7.89 (м, 4H, 4,4''-тпуН, HAr), 7.31-7.34 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.08 (д, 2H, J = 8.82 Гц, HAr), 4.74 (д, 2H, J = 2.43 Гц, OCH₂), 2.55-2.56 (м, 1H, C≡CH). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 158.36 (с, 1C), 156.28 (с, 2C), 155.84 (с, 2C), 149.60 (с, 1C), 149.12 (с, 2C), 136.90 (с, 2C), 131.67 (с, 1C), 128.58 (с, 2C), 123.83 (с, 2C), 121.38 (с, 2C), 118.37 (с, 2C), 115.24 (с, 2C), 78.30 (с, 1C), 75.87 (с, 1C), 55.86 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 363.13. C₂₄H₁₇N₃O, масса, найденная: ([M+H]⁺) 364.15.

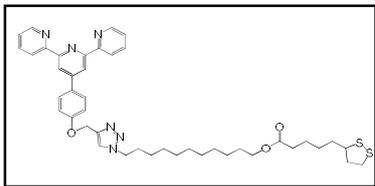
4.13 Синтез 11-(4-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундекан-1-ола (**18**)



К раствору 0.2 г (0.55 ммоль) 4'-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **17** в 15 мл ДМФА добавляли 0.021 г (0.11 ммоль) CuI и 0.14 г (0.66 ммоль) 11-азидоундекан-1-ола **15**. Смесь нагревали при температуре 70 °С в инертной атмосфере в течение 24 ч. После чего растворитель удаляли, полученный остаток суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом, объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄, затем упаривали. Полученную смесь растворяли в ДМФА и к нему медленно прикапывали раствор 0.1 г (0.33 ммоль) ЭДТА в воде. Соотношение ДМФА:H₂O = 1:4 - 2 мл ДМФА и 8 мл H₂O. Далее раствор перемешивали в течение 24 ч, после чего экстрагировали хлороформом, сушили над Na₂SO₄, упаривали и перекристаллизовывали из диэтилового эфира. В результате было получено 0.22 г (71%) 11-(4-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундекан-1-ола **18** в виде оранжевого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.66-8.72 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 7.89 (д, 4H, J = 5.10 Гц, 4,4''-тпуН, HAr), 7.62 (с, 1H, CHN), 7.36 (д, 2H, J = 4.94 Гц, 5,5''-тпуН), 7.12 (д, 2H, J = 8.42 Гц, HAr), 5.30 (с, 2H, OCH₂), 4.37 (т, 2H, J = 7.13 Гц, CH₂OH), 3.63 (т, 2H, J = 6.62 Гц, NCH₂), 1.25-1.92 (м, 19H, (CH₂)₉, CH₂OH). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 160.21 (с, 1C), 155.92 (с, 2C), 154.97 (с, 2C), 151.87 (с, 1C), 149.22 (с, 2C), 142.34 (с, 1C), 137.22 (с, 2C), 134.71 (с, 1C), 129.63 (с, 2C), 128.64 (с, 1C), 123.25 (с, 2C), 121.54 (с, 2C), 118.54 (с, 2C), 114.85 (с, 2C), 72.34 (с, 1C), 62.89 (с, 1C), 52.48 (с, 1C), 32.25 (с, 1C), 29.68 (с, 5C),

28.45 (с, 1C), 27.11 (с, 1C), 25.65 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 576.32. $C_{35}H_{40}N_6O_2$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 577.30.

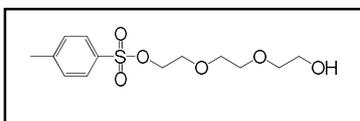
4.14. Синтез 11-(4-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундецил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата (19)



К раствору 0.11 г (0.55 ммоль) липоевой кислоты **13** в 15 мл ДМФА добавляли 0.11 г, (0.82 ммоль) НОВt, 0.31 г, (0.82 ммоль) НВТУ и 0.19 мл, (1.1 ммоль) DIPEA, полученную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 40 минут. После этого в реакционную смесь добавляли 0.15 г (0.26 ммоль) 11-(4-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундекан-1-ола **18** и перемешивали в течение 48 ч в инертной атмосфере. Ход реакции контролировали по ТСХ. Затем растворитель удаляли, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15μ 40 г, элюент: петролейный эфир (100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат + $NH_3 \cdot H_2O$ (50 %) => этилацетат + $NH_3 \cdot H_2O$ (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат: $NH_3 \cdot H_2O$ = 1:0.0025. В результате было получено 0.1 г (50%) 11-(4-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундецил 5-(1,2-дителиолан-3-ил)пентаноата **8** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ, ppm): 8.66-8.74 (м, 6H, 6,6'-тpуH, 3',5',3,3''-тpуH), 7.86-7.90 (м, 4H, 4,4''-тpуH, HAr), 7.63 (с, 1H, CHN), 7.36 (ддд, 2H, $J_1 = 7.41$ Гц, $J_2 = 4.84$ Гц, $J_3 = 1.25$ Гц, 5,5''-тpуH), 7.13 (д, 2H, $J = 8.42$ Гц, HAr), 5.30 (с, 2H, OCH₂), 4.37 (т, 2H, $J = 7.31$ Гц, CH₂OH), 4.05 (т, 2H, $J = 6.83$ Гц, NCH₂), 3.53-3.60 (м, 1H, CHS), 3.08-3.21 (м, 2H, CH₂S), 2.42-2.50 (м, 1H, CH₂CHS), 2.31 (т, 2H, $J = 7.43$ Гц, CH₂C=O), 1.26-1.94 (м, 25H, $(CH_2)_9$, CHCH₂CH₂CH₂, CH₂CHS). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ, м.д., $CDCl_3$): 173.12 (с, 1C), 159.56 (с, 1C), 155.95 (с, 2C), 155.33 (с, 2C), 152.07 (с, 1C), 149.24 (с, 2C), 142.38 (с, 1C), 137.23 (с, 2C), 134.61 (с, 1C), 129.66 (с, 2C), 128.66 (с, 1C), 123.68 (с, 2C), 121.41 (с, 2C), 118.17 (с, 2C), 114.89 (с, 2C), 72.32 (с, 1C), 65.26 (с, 1C), 56.31 (с, 1C), 52.43 (с, 1C), 40.21 (с, 1C), 38.53 (с, 1C), 34.65 (с, 1C), 33.91 (с, 1C), 29.62 (с, 3C), 29.35 (с, 2C), 29.09 (с, 1C), 28.90 (с, 1C), 28.49 (с, 2C), 28.05 (с, 1C), 27.14 (с, 1C), 25.82 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($C_{43}H_{52}N_6O_3S_2$ M+H): 765.3627, масса найденная (M+H): 765.1615. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ, nm, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 292 (2132).

4.15. Синтез 2-(2-гидроксиэтокси)алкоксиэтил 4-метилбензосульфата (20)

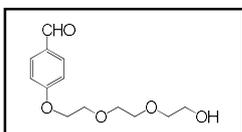
К раствору триэтиленгликоля **19** 8.9 мл (0.067 моль) в 4.2 мл ТГФ добавляли раствор 0.53



г (0.013 моль) NaOH в 3.2 мл воды. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин, а затем охладили до

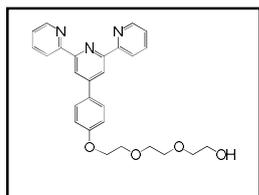
0 °С. К полученной смеси по каплям в течение часа прикапывали раствор 1.6 г (0.008 моль) тозилхлорида в 10.3 мл ТГФ и полученную смесь перемешивали при 0 °С в течение 2 ч, затем довели до комнатной температуры и перемешивали еще 4 ч. После завершения реакцию смесь разбавили 34 мл воды и 17 мл дихлорметана. Водную фракцию экстрагировали дихлорметаном (5*20 мл) Органические фракции сушили над Na₂SO₄ и упаривали. В результате было получено 0.83 г (34%) 2-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)этил 4-метилбензосульффоната **20** в виде светло-желтой жидкости. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 7.81 (д, 2H, J = 8.12 Гц, HAr), 7.35 (д, 2H, J = 8.16 Гц, HAr), 4.16-4.19 (м, 2H, TsOCH₂), 3.72 (кв, 4H, J = 5.07 Гц, OCH₂, CH₂OH), 3.57-3.62 (м, 6H, CH₂), 2.45 (с, 3H, CH₃). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 304.10. C₁₃H₂₀O₆S, масса, найденная: ([M+H]⁺) 305.25.

4.16. Синтез 4-(2-(2-(2- гидроксиэтокси)этокси)этокси)бензальдегида (**21**)



К раствору 0.25 г (2.05 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1** в 50 мл ацетонитрила в атмосфере аргона добавили 0.85 г (6.15 ммоль) K₂CO₃. Полученную смесь нагрели до 80 °С, а затем прикапали 0.76 г (2.05 ммоль) 2-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)этил 4-метилбензосульффоната **20**. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 48 ч, после чего смесь охладили, отфильтровали и промыли дихлорметаном. Полученный маточный раствор упарили, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15μ 40 г, элюент: петролейный эфир (50%)/этилацетат (50 %) => этилацетат (100%) в течение 20 минут. В результате было получено 0.45 г (87%) 4-(2-(2-(2-гидроксиэтокси)этокси)этокси)бензальдегида **21** в виде бесцветной жидкости. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 9.89 (с, 1H, CH=O), 7.79-7.75 (м, 2H, HAr), 7.01-7.05 (м, 2H, HAr), 4.21-4.24 (м, 2H, OCH₂), 4.16-4.18 (м, 2H, CH₂OH), 3.70-3.75 (м, 2H, OCH₂), 3.57-3.64 (м, 6H, CH₂). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 254.12. C₁₃H₁₈O₅, масса, найденная: ([M+H]⁺) 255.16.

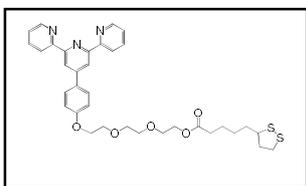
4.17. Синтез 2-(2-(2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этокси)этокси)этанол (**22**)



К раствору 0.14 г (2.36 ммоль) KOH в 8 мл этанола добавляли 0.3 г (1.18 ммоль) 4-(2-(2-(2- гидроксиэтокси)этокси)этокси)бензальдегида **21**, а затем 0.27 мл (2.36 ммоль) 2-ацетипиридина **2**. После 10 минут перемешивания в реакцию смесь добавляли избыток 2.0 мл (47.2 ммоль) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 40 °С в течение 10 часов, после чего растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1). Полученный раствор после перекристаллизации

очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15 μ 25 г, элюент: дихлорметан (100%) => дихлорметан (50%)/метанол (50 %) => метанол (100%) в течение 20 минут. В результате было получено 0.28 г (38%) 2-(2-(2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этоксид)этоксид)этанола **22** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 8.66-8.74 (м, 6H, 3',5',3,3''-тпуН, 6,6''-тпуН), 7.86-7.90 (м, 4H, 4,4''-тпуН, HAr), 7.35 (дд, 2H, J₁ = 6.4 Гц, J₂ = 4.9 Гц, 5,5''-тпуН), 7.08 (д, 2H, J=8.8 Гц, HAr), 4.21-4.25 (м, 2H, OCH₂), 3.91-3.93 (м, 2H, CH₂OH), 3.59-3.79 (м, 8H, O(CH₂CH₂O)₂), 2.43 (уш. с., 1H, CH₂OH). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 458.20. C₂₇H₂₇N₃O₄, масса, найденная: ([M+H]⁺) 458.26.

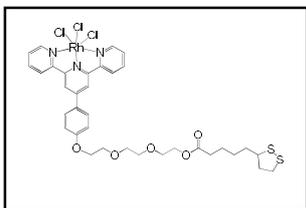
4.18. Синтез 2-(2-(2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этоксид)этоксид)этил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата (**9**)



К раствору 0.13 г (0.63 ммоль) липоевой кислоты **13** в 20 мл ДМФА добавляли 0.36 г, (0.94 ммоль) HBTU и 0.22 мл, (1.3 ммоль) DIPEA, полученную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 40 минут. После этого в реакционную смесь добавляли 0.19 г (0.3 ммоль) 2-(2-(2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этоксид)этоксид)этанола **22** и перемешивали в течение 24 ч в инертной атмосфере. Ход реакции контролировали по ТСХ. Затем растворитель удаляли, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15 μ 40 г, элюент: петролейный эфир (70%)/этилацетат + NH₃•H₂O (30 %) => этилацетат + NH₃•H₂O (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат:NH₃•H₂O = 1:0.0025. В результате было получено 0.11 г (46%) 2-(2-(2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этоксид)этоксид)этил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **9** в виде красноватой жидкости. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 8.74 (д, 2H, J = 4.61 Гц, 6,6''-тпуН), 8.64-8.71 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуН), 7.84-7.92 (м, 4H, 4,4''-тпуН, HAr), 7.33-7.40 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.06 (д, 2H, J = 8.70 Гц, HAr), 4.24 (дт, 2H, J₁ = 13.73 Гц, J₂ = 4.85 Гц, OCH₂), 3.92 (т, 2H, J = 4.80 Гц, CH₂OH), 3.69-3.80 (м, 8H, O(CH₂CH₂O)₂), 3.51-3.60 (м, 1H, CHS), 3.06-3.21 (м, 2H, CH₂S), 2.43 (дт, 1H, J₁ = 12.35 Гц, J₂ = 6.24 Гц, CH₂CHS), 2.36 (т, 2H, J = 7.45 Гц, CH₂C=O), 1.89 (дд, 2H, J₁ = 12.82 Гц, J₂ = 6.89 Гц, CH₂CHS), 1.38-1.73 (м, 6H, (CH₂)₃). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ , м.д., CDCl₃): 173.08 (с, 1C), 159.30 (с, 1C), 155.88 (с, 2C), 155.39 (с, 2C), 149.33 (с, 1C), 148.71 (с, 2C), 136.49 (с, 2C), 130.49 (с, 1C), 128.10 (с, 2C), 123.40 (с, 2C), 120.96 (с, 2C), 117.87 (с, 2C), 114.56 (с, 2C), 70.46 (с, 1C), 70.22 (с, 1C), 69.36 (с, 1C), 68.84 (с, 1C), 55.92 (с, 1C), 39.79 (с, 1C), 38.05 (с, 1C), 34.17 (с, 1C), 33.53 (с, 1C), 28.32 (с, 1C), 24.20 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 645.23.

порошка. **Элементный анализ:** $C_{43}H_{52}Cl_3N_6O_3RhS_2$: вычислено, %: С 53.01%, Н 5.38%, N 8.63%; обнаружено, %: С 53.10%, Н 5.32%, N 8.70%. **MALDI:** масса рассчитанная ($C_{43}H_{52}Cl_3N_6O_3RhS_2H_2$ [M-Cl]): 937.197, масса найденная [M-Cl]: 937.063. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , nm, (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹)): 382 (2880), 340 (6160), 290 (29840).

4.19.4 Синтез координационного соединения (27)

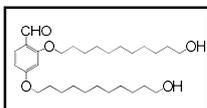


Из 0.04 г лиганда **9** (0.047 ммоль), 0.021 г $[Rh(DMSO)_3]Cl_3$ (0.047 ммоль), было получено 0.033 г (69%) комплекса **27** в виде темно-оранжевого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, DMSO, d⁶, δ , ppm): 9.27 (д, 2H, J = 5.55 Гц, 6,6''-тпуН), 9.11 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.96 (д, 2H, J = 8.53 Гц, 3,3''-тпуН), 8.39-8.41 (м, 2H, 4,4''-тпуН), 8.25 (м, 2H, HAr), 7.95-7.97 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.27 (д, 2H, J = 8.70 Гц, HAr), 4.24 (д, 2H, J = 13.73 Гц, OCH₂), 3.92 (т, 2H, J = 4.80 Гц, CH₂OH), 3.69-3.80 (м, 8H, O(CH₂CH₂O)₂), 3.51-3.60 (м, 1H, CHS), 3.06-3.21 (м, 2H, CH₂S), 2.43 (д, 1H, J = 12.35 Гц, CH₂CHS), 2.36 (т, 2H, J = 7.45 Гц, CH₂C=O), 1.89-1.38 (м, 8H, CH₂CHS, (CH₂)₃). **Элементный анализ:** $C_{35}H_{39}Cl_3N_3O_5RhS_2 \cdot CHCl_3 \cdot DMSO$, вычислено, %: С 43.36%, Н 4.40%, N 4.21%; обнаружено, %: С 43.55%, Н 4.24%, N 4.31%. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , nm, (ϵ , л·моль⁻¹·см⁻¹)): 262 (3332), 272 (3624), 289 (3644), 328 (2668), 377 (1236).

4.20. Общая методика синтеза бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегидов (31)

К раствору дигидроксибензальдегидов **30** (1 экв.) в 50 мл ацетонитрила добавляли K_2CO_3 (2 экв.) и полученную смесь перемешивали при нагревании 80 °С. После чего, 11-бромундеканол (2.1 экв.) был введен в реакцию и смесь перемешивали при нагревании в течение 40 ч, после чего растворитель отгоняли, полученную смесь суспендировали в воде, экстрагировали из хлороформа, органические фракции сушили над Na_2SO_4 . После удаления растворителя целевое вещество перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1), промывали этанолом и сушили на воздухе.

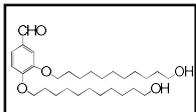
4.20.1. Синтез 2,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида (31a)



Из 1.0 г (7.25 ммоль) 2,4-дигидроксибензальдегида **30a** 1.0 г (29.0 ммоль) K_2CO_3 и 4.0 г 11-бромундеканола (15.9 ммоль) было получено 1.32 г (38%) 2,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида **31a** в виде светло-коричневого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 9.70 (с, 1H, CH=O), 7.42 (д, 1H, J = 8.61 Гц, HAr), 6.53 (д, 1H, J = 6.54 Гц, HAr), 6.41 (с, 1H, HAr), 4.00 (т, 4H, J = 6.52 Гц, OCH₂), 3.64 (т, 4H, J = 6.65 Гц, CH₂Br), 2.58 (уш. с., 2H, CH₂OH), 1.30-1.89 (м, 36H, (CH₂)₁₈). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 188.59 (с, 1C), 165.83 (с, 1C), 163.40 (с, 1C), 130.21 (с, 1C), 118.81 (с, 1C), 106.17 (с, 1C), 98.90 (с, 1C), 68.44 (с, 2C), 63.04 (с,

2C), 32.78 (с, 2C), 29.43 (с, 12C), 26.02 (с, 2C), 25.75 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 478.37. C₂₉H₅₀O₅, масса, найденная: ([M+H]⁺) 479.35.

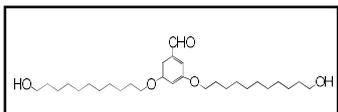
4.20.2 Синтез 3,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида (31b)



Из 1.0 г (7.25 ммоль) 3,5-дигидроксибензальдегида **30b** 1.0 г (29.0 ммоль) K₂CO₃ и 4.0 г 11-бромундеканола (15.9 ммоль) было получено 2.63 г (76%) 3,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида **31b** в виде белого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 9.82 (с, 1H, CH=O), 7.39-7.43 (м, 2H, HAr), 6.95 (д, 1H, J = 8.21 Гц, HAr), 4.04 (т, 4H, J = 6.52 Гц, OCH₂), 3.64 (т, 4H, J = 6.67 Гц, CH₂Br), 2.57 (уш. с., 2H, CH₂OH), 1.84 (сек, 4H, J = 7.21 Гц, OCH₂CH₂), 1.56 (кв, 4H, J = 6.82 Гц, CH₂CH₂Br), 1.25-1.49 (м, 28H, (CH₂)₁₂). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 191.14 (с, 1C), 154.66 (с, 1C), 149.38 (с, 1C), 129.80 (с, 1C), 126.73 (с, 1C), 111.68 (с, 1C), 110.81 (с, 1C), 69.08 (с, 2C), 63.01 (с, 2C), 32.78 (с, 2C), 29.58 (с, 6C), 29.41 (с, 6C), 25.98 (с, 2C), 25.78 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 478.37. C₂₉H₅₀O₅, масса, найденная: ([M+H]⁺) 479.39.

4.12.3 Синтез 3,5-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида (33c)

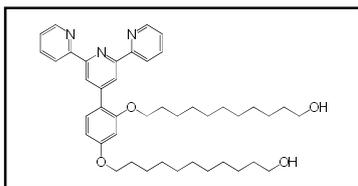


Из 1.0 г (7.25 ммоль) 3,5-дигидроксибензальдегида **30c** 1.0 г (29.0 ммоль) K₂CO₃ и 4.0 г 11-бромундеканола (15.9 ммоль) было получено 3.05 г (88%) 3,5-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида **31c** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 9.88 (с, 1H, CH=O), 6.98 (д, 2H, J = 2.33 Гц, HAr), 6.69 (т, 1H, J = 2.21 Гц, HAr), 3.98 (т, 4H, J = 6.56 Гц, OCH₂), 3.64 (т, 4H, J = 6.61 Гц, CH₂Br), 2.03 (уш.с., 2H, CH₂OH), 1.75-1.85 (м, 4H, OCH₂CH₂), 1.25-1.58 (м, 32H, (CH₂)₁₆). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 191.95 (с, 1C), 160.82 (с, 2C), 138.40 (с, 1C), 108.17 (с, 2C), 107.68 (с, 1C), 68.48 (с, 2C), 63.01 (с, 2C), 32.78 (с, 2C), 29.44 (с, 12C), 25.94 (с, 2C), 25.71 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 478.37. C₂₉H₅₀O₅, масса, найденная: ([M+H]⁺) 479.32.

4.21 Общая методика синтеза бис-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)феноксиундеканола-1 (32)

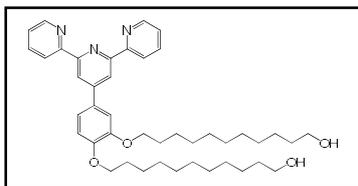
К раствору 2 экв. КОН в 10 мл этанола добавляли 1 экв. моно и бис(11-гидроксиундецил)окси)бензальдегиды **31**, а затем 2 экв. 2-ацетилпиридина **2**. После 10 минут перемешивания в реакционную смесь добавляли избыток (10 экв.) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 50 °С в течение 15 часов, после чего выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

4.21.1 Синтез 11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а (32а)



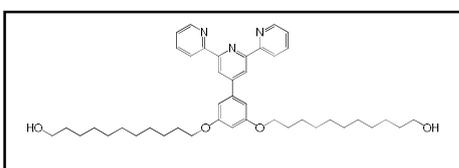
Из 1.0 г (2.1 ммоль) 2,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида (**31а**), 0.23 г (4.2 ммоль) КОН, 0.47 мл 2-ацетилпиридина **2** (4.2 ммоль) было получено 0.66 г (46%) 11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32а** в виде белого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.56-8.60 (м, 6H, 6,6''-тпуН и 3',5',3,3''-тпуН), 7.80 (т, 2H, $J = 7.72$ Гц, 4,4''-тпуН), 7.41-7.44 (м, 1H, HAr), 7.26 (т, 2H, $J = 5.62$ Гц, 5,5''-тпуН), 6.50 (д, 2H, $J = 8.44$ Гц, HAr), 3.90 (т, 4H, $J = 6.33$ Гц, OCH_2), 3.45 (кв, 4H, $J = 7.05$ Гц, CH_2OH), 2.05 (уш.с., 2H, CH_2OH), 1.62-1.88 (м, 4H, OCH_2CH_2), 1.02-1.46 (м, 32H, $(\text{CH}_2)_{16}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 160.89, 156.78, 155.01, 149.06, 136.65, 131.21, 123.40, 121.64, 121.21, 105.53, 100.30, 68.56, 68.15, 63.06, 32.81, 29.40, 26.14, 26.00, 25.74. LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 681.45. $\text{C}_{43}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_4$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 682.47.

4.21.2 Синтез 11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а (32b)



Из 1.0 г (2.1 ммоль) 3,4-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида **31b**, 0.23 г (4.2 ммоль) КОН, 0.47 мл 2-ацетилпиридина **2** (4.2 ммоль) было получено 0.65 г (45%) 11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32b** в виде белого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.56-8.61 (м, 6H, 6,6''-тпуН и 3',5',3,3''-тпуН), 7.78-7.85 (м, 2H, 4,4''-тпуН), 7.30-7.36 (м, 4H, 5,5''-тпуН, HAr), 6.84 (д, 1H, $J = 8.42$ Гц, HAr), 3.99 (т, 4H, $J = 6.33$ Гц, OCH_2), 3.89 (т, 2H, $J = 6.31$ Гц, CH_2OH), 3.39 (дт, 2H, $J_1 = 6.52$ Гц, $J_2 = 3.35$ Гц, CH_2OH), 3.22 (уш.с., 2H, CH_2OH), 1.60-1.67 (м, 4H, OCH_2CH_2), 1.12-1.35 (м, 32H, $(\text{CH}_2)_{16}$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 156.44 (с, 2C), 155.78 (с, 2C), 150.36 (с, 1C), 149.52 (с, 1C), 149.04 (с, 2C), 136.90 (с, 1C), 131.24 (с, 1C), 123.75 (с, 2C), 121.48 (с, 2C), 120.37 (с, 2C), 118.51 (с, 2C), 116.82 (с, 1C), 113.87 (с, 1C), 113.17 (с, 1C), 69.71 (с, 2C), 69.25 (с, 2C), 32.78 (с, 2C), 29.45 (с, 12C), 25.99 (с, 2C), 25.74 (с, 2C). LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 681.45. $\text{C}_{43}\text{H}_{59}\text{N}_3\text{O}_4$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 682.41.

4.21.3 Синтез 11,11'-((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а (32c)



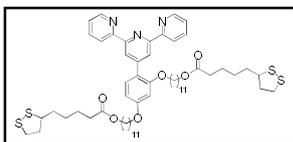
Из 1.0 г (2.1 ммоль) 3,5-бис((11-гидроксиундецил)окси)бензальдегида **31c**, 0.23 г (4.2

ммоль) КОН, 0.47 мл 2-ацетилпиридина **2** (4.2 ммоль) было получено 0.65 г (45%) 11,11'-((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32c** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.71 (д, 2H, J = 4.02 Гц, 6,6''-тпуН), 8.64-8.67 (м, 4H, 3',5', 3,3''), 7.88 (д, 2H, J = 1.52 Гц, 4,4''-тпуН), 7.36 (д, 2H, J = 1.49 Гц, 5,5''-тпуН), 7.01 (д, 2H, J = 2.17 Гц, HAr), 6.54 (с, 1H, HAr), 4.03 (т, 4H, J = 6.46 Гц, OCH₂), 3.61 (т, 4H, J = 6.74 Гц, CH₂OH), 2.03 (уш.с., 2H, CH₂OH), 1.29-2.05 (м, 36H, (CH₂)₁₈). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 160.78 (с, 2C), 156.33 (с, 2C), 155.86 (с, 2C), 150.59 (с, 1C), 149.10 (с, 2C), 140.61 (с, 1C), 136.84 (с, 2C), 123.77 (с, 2C), 121.41 (с, 2C), 119.10 (с, 2C), 106.13 (с, 2C), 101.91 (с, 1C), 68.28 (с, 2C), 63.03 (с, 2C), 32.81 (с, 2C), 29.50 (с, 6C), 29.35 (с, 6C), 26.03 (с, 2C), 25.72 (с, 2C). **LC-MS (m/z)**: масса, рассчитанная 681.45. C₄₃H₅₉N₃O₄, масса, найденная: ([M+H]⁺) 682.47.

4.22 Общая методика синтеза (S)-((α-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,п-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат)ов (**28**)

К раствору липоевой кислоты в 20мл ДМФА добавляли НОВt, НВТУ и DIPEA, полученную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 40 минут. После этого в реакционную смесь добавляли бис(11-гидроксиундецил)оксо)-2,2':6',2''-терпиридины **32a-c** и перемешивали в течение 48 ч в инертной атмосфере. Затем растворитель удаляли, а полученный осадок очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15μ 40 г, элюент: петролейный эфир (100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат + NH₃•H₂O (50 %) => этилацетат + NH₃•H₂O (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат:NH₃•H₂O = 1:0.0025.

4.22.1 Синтез (S)-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат) (**28a**)

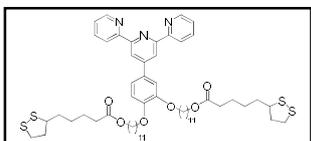


Из 0.38 г (1.8 ммоль) липоевой кислоты, DIPEA (0.6 мл, 3.7 ммоль), НОВt (0.37 г, 2.7 ммоль), НВТУ (1.05 г, 2.7 ммоль) и 0.3 г (0.44 ммоль)

11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32a** было получено 0.27 г (58%) (S)-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат) **28a** в виде желтого масла. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 8.74-8.83 (м, 6H, 6,6''-тпуН и 3',5',3,3''-тпуН), 8.03 (т, 2H, J = 7.76 Гц, 4,4''-тпуН), 7.63 (д, 1H, J = 8.46 Гц, HAr), 7.45 (т, 2H, J = 5.97 Гц, 5,5''-тпуН), 6.61 (дд, 1H, J₁ = 8.51 Гц, J₂ = 2.03 Гц, HAr), 6.55 (д, 1H, J = 2.10 Гц, HAr), 4.00-4.08 (м, 8H, OCH₂, CH₂OC=O), 3.08-3.66 (м, 6H, CHS, CH₂S), 2.41-2.49 (м, 2H, CH₂CHS), 2.31 (т, 4H, J = 7.44 Гц, CH₂C=O), 1.10-1.94

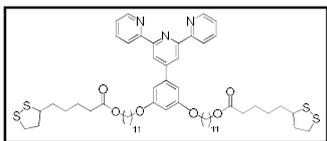
(м, 50H, (CH₂)₁₈, CHCH₂CH₂CH₂, CH₂CHS). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 173.45 (с, 2C), 159.85 (с, 1C), 156.12 (с, 2C), 153.51 (с, 2C), 152.10 (с, 1C), 151.24 (с, 1C), 149.23 (с, 2C), 138.34 (с, 2C), 128.23 (с, 1C), 125.16 (с, 1C), 123.34 (с, 2C), 121.56 (с, 2C), 118.12 (с, 2C), 106.22 (с, 1C), 101.12 (с, 1C), 69.21 (с, 1C), 68.65 (с, 1C), 65.21 (с, 2C), 56.45 (с, 2C), 40.23 (с, 2C), 38.56 (с, 2C), 34.71 (с, 2C), 33.15 (с, 2C), 29.63 (с, 10C), 29.33 (с, 2C), 28.10 (с, 2C), 25.34 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 1057.52. C₅₉H₈₃N₃O₆S₄, масса, найденная: ([M+H]⁺) 1058.50. **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₅₉H₈₃N₃O₆S₄ M+H): 1058.5237, масса найденная (M+H): 1058.5236.

4.22.2 Синтез (S)-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат) (28b)



Из 0.38 г (1.8 ммоль) липоевой кислоты, DIPEA (0.6 мл, 3.7 ммоль), HOBT (0.37 г, 2.7 ммоль), HBTU (1.05 г, 2.7 ммоль) и 0.3 г (0.44 ммоль) 11,11'-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32b** было получено 0.29 г (63%) (S)-((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил)-бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **28b** в виде светло-зеленого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, ppm): 8.74 (д, 2H, J = 4.74 Гц, 6,6''-тпуH), 8.66-8.68 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуH), 7.89 (тд, 2H, J₁ = 7.74 Гц, J₂ = 1.85 Гц, 4,4''-тпуH), 7.48 (дд, 1H, J₁ = 8.34 Гц, J₂ = 2,10 Гц, HAr), 7.42 (д, 1H, J = 2.14 Гц, HAr), 7.36 (ддд, 2H, J₁ = 7.45 Гц, J₂ = 2,19 Гц, J₃ = 1.87 Гц, 5,5''-тпуH), 6.99 (д, 1H, J = 8.33 Гц, HAr), 4.04-4.15 (м, 8H, OCH₂, CH₂OC=O), 3.53-3.60 (м, 2H, CHS), 3.08-3.21 (м, 4H, CH₂S), 2.42-2.50 (м, 2H, CH₂CHS), 2.31 (тд, 4H, J₁ = 7.42 Гц, J₂ = 2.66 Гц, CH₂C=O), 1.83-1.95 (м, 6H, CHCH₂, CH₂CHS), 1.24-1.74 (м, 44H, (CH₂)₁₈, CHCH₂CH₂CH₂). **Спектр ЯМР ¹³C** (100 МГц, CDCl₃ δ, м.д.): 181.10 (с, 2C), 156.82 (с, 2C), 154.91 (с, 2C), 152.21 (с, 1C), 151.32 (с, 1C), 149.28 (с, 2C), 147.26 (с, 1C), 138.26 (с, 1C), 136.93 (с, 2C), 123.10 (с, 2C), 120.93 (с, 2C), 118.35 (с, 2C), 116.12 (с, 1C), 112.23 (с, 1C), 109.78 (с, 1C), 70.43 (с, 2C), 65.34 (с, 2C), 56.38 (с, 2C), 40.57 (с, 2C), 38.21 (с, 2C), 34.21 (с, 2C), 33.92 (с, 2C), 29.65 (с, 12C), 29.32 (с, 2C), 29.02 (с, 2C), 27.68 (с, 2C), 25.84 (с, 4C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 1058.52. C₅₉H₈₃N₃O₆S₄, масса, найденная: ([M+H]⁺) 1058.55. **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₅₉H₈₃N₃O₆S₄ M+H): 1058.5237, масса найденная (M+H): 1058.56.

4.22.3 Синтез (S)-((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат) (28c)

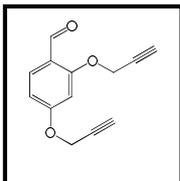


Из 0.38 г (1.8 ммоль) липоевой кислоты, DIPEA (0.6 мл, 3.7 ммоль), HOBT (0.37 г, 2.7 ммоль), HBTU (1.05 г, 2.7 ммоль) и 0.3 г (0.44 ммоль) 11,11'-((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-1-ол)а **32с** было получено 0.28 г (61%) (S)-((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(ундекан-11,1-диил)-бис(5-((S)-1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата **28с** в виде желтого масла. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 8.73 (д, 2H, $J = 4.21$ Гц, 6,6''-тпуН), 8.66-8.70 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуН), 7.88 (тд, 2H, $J_1 = 7.72$ Гц, $J_2 = 1.74$ Гц, 4,4''-тпуН), 7.36 (ддд, 2H, $J_1 = 7.42$ Гц, $J_2 = 4.85$ Гц, $J_3 = 1.10$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.00 (д, 2H, $J = 2.12$ Гц, HAr), 6.55 (т, 1H, $J = 2.12$ Гц, HAr), 4.02-4.07 (м, 8H, OCH_2 , $\text{CH}_2\text{OC}=\text{O}$), 3.53-3.60 (м, 2H, CHS), 3.07-3.20 (м, 4H, CH_2S), 2.45 (тд, 2H, $J_1 = 12.36$ Гц, $J_2 = 6.52$ Гц, CH_2CHS), 2.31 (т, 4H, $J = 7.45$ Гц, $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$), 1.86-1.94 (м, 2H, CHCH_2), 1.78-1.85 (м, 4H, CH_2CHS), 1.24-1.74 (м, 44H, $(\text{CH}_2)_{18}$, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, CDCl_3 δ , м.д.): 173.68 (с, 2C), 160.73 (с, 2C), 156.22 (с, 2C), 155.81 (с, 2C), 150.57 (с, 1C), 149.10 (с, 2C), 140.54 (с, 1C), 136.97 (с, 2C), 123.88 (с, 2C), 121.45 (с, 2C), 119.10 (с, 2C), 106.00 (с, 2C), 101.74 (с, 1C), 68.24 (с, 2C), 64.57 (с, 2C), 60.44 (с, 2C), 56.36 (с, 2C), 40.23 (с, 2C), 38.50 (с, 2C), 34.62 (с, 2C), 34.14 (с, 2C), 29.54 (с, 2C), 29.44 (с, 2C), 29.28 (с, 2C), 28.80 (с, 2C), 28.64 (с, 2C), 26.10 (с, 2C), 25.96 (с, 2C), 24.73 (с, 2C), 21.11 (с, 2C), 14.22 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 1057.52. $\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$, масса, найденная: ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 1058.53. **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_4$ M+H): 1058.52, масса найденная (M+H): 1058.53.

4.23 Общая методика синтеза бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегидов (**33**)

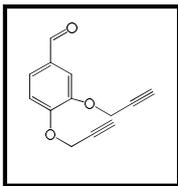
К раствору соответствующих бензальдегидов **30** (1 экв.) в 100 мл ацетона добавили карбонат калия (4 экв.) и полученную смесь нагревали до 56 °С. После чего, в раствор медленно прикапывали пропаргилбромид (4 экв.). Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали из смеси хлорофма:вода. Объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 и перекристаллизовывали из этанола.

4.23.1 Синтез 2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида (**33а**)



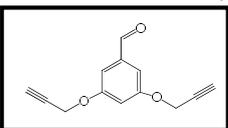
Из 1.0 г (7.25 ммоль) 2,4-дигидроксибензальдегида, 4.0 г (29.0 ммоль) K_2CO_3 и 3.45 г (29.0 ммоль) пропаргилбромида было получено 1.18 г (76%) 2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33а** в виде темно-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 10.31 (д, 1H, $J = 7.22$ Гц, $\text{CH}=\text{O}$), 7.84 (д, 1H, $J = 7.85$ Гц, HAr), 6.66-6.69 (м, 2H, HAr), 4.78 (ддд, 4H, $J_1 = 15.76$ Гц, $J_2 = 6.93$ Гц, $J_3 = 2.24$ Гц, OCH_2), 2.58 (дд, 2H, $J_1 = 6.62$ Гц, $J_2 = 1.14$ Гц, $\text{C}\equiv\text{CH}$). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 214.06. $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$, масса, найденная: ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 215.04.

4.23.2 Синтез 3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида (33b)



Из 1.0 г (7.25 ммоль) 3,4-дигидроксибензальдегида, 4.0 г (29.0 ммоль) K_2CO_3 и 3.45 г (29.0 ммоль) пропаргилбромида было получено 1.12 г (72%) 3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33b** в виде темно-желтого порошка. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , ppm): 9.87 (с, 1H, $CH=O$), 7.56 (д, 1H, $J = 1.73$ Гц, HAr), 7.52 (дд, 1H, $J_1 = 8.34$ Гц, $J_2 = 1.81$ Гц, HAr), 7.17 (д, 1H, $J = 8.33$ Гц, HAr), 4.84 (дд, 4H, $J_1 = 12.94$ Гц, $J_2 = 2.42$ Гц, OCH_2), 2.58 (дт, 2H, $J_1 = 7.94$ Гц, $J_2 = 2.33$ Гц, $C\equiv CH$). LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 214.06. $C_{13}H_{10}O_3$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 215.03.

4.23.3 Синтез 3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида (33c)

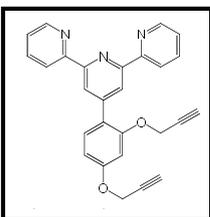


Из 1.0 г (7.25 ммоль) 3,5-дигидроксибензальдегида, 4.0 г (29.0 ммоль) K_2CO_3 и 3.45 г (29.0 ммоль) пропаргилбромида было получено 1.15 г (74%) 3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33c** в виде белого порошка. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , ppm): 9.91 (с, 1H, $CH=O$), 7.13 (д, 2H, $J = 2.34$ Гц, HAr), 6.87 (т, 1H, $J = 2.31$ Гц, HAr), 4.74 (д, 4H, $J = 2.42$ Гц, OCH_2), 2.57 (т, 2H, $J = 2.44$ Гц, $C\equiv CH$). LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 214.06. $C_{13}H_{10}O_3$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 215.08.

4.24 Общая методика синтеза бис 4'-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридинов (34)

К раствору 2 экв. KOH в 30 мл этанола добавляли 1 экв. моно и бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегидов **33**, а затем 2 экв. 2-ацетилпиридина **2**. После 10 минут перемешивания в реакционную смесь добавляли избыток (10 экв.) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании 40 °C в течение 10 часов, после чего выпавший осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

4.24.1 Синтез 4'-(2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина (34a)

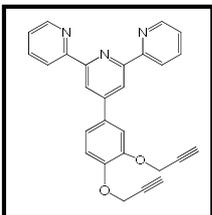


Из 1.0 г (4.7 ммоль) 2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33a**, 0.53 г (9.4 ммоль) KOH, 1.05 мл 2-ацетипиридин **2** (9.4 ммоль) было получено 0.9 г (45%) 4'-(2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34a** в виде светло-желтого порошка. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.69-8.71 (м, 2H, 6,6''-тпуH), 8.61-8.66 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуH), 7.86 (тд, 2H, $J_1 = 7.72$ Гц, $J_2 = 1.82$ Гц, 4,4''-тпуH), 7.51 (д, 1H, $J = 8.45$ Гц, HAr), 7.32 (ддд, 2H, $J_1 = 7.45$ Гц, $J_2 = 4.88$ Гц, $J_3 = 1.13$ Гц, 5,5''-тпуH), 6.84 (д, 1H, $J = 2.31$ Гц, HAr), 6.73 (дд, 1H, $J_1 = 8.53$ Гц, $J_2 = 2.33$ Гц, HAr), 4.76 (д, 2H, $J = 2.42$ Гц, OCH_2), 4.74 (д, 2H, $J = 2.33$ Гц, OCH_2), 2.59 (т, 1H, $J = 2.32$ Гц, $C\equiv CH$), 2.50 (т, 1H, $J = 2.32$ Гц, $C\equiv CH$). Спектр ЯМР ^{13}C (100 МГц, $CDCl_3$, δ ,

м.д.): 160.23 (с, 1C), 155.91 (с, 1C), 155.34 (с, 2C), 152.06 (с, 2C), 149.21 (с, 1C), 137.29 (с, 2C), 129.44 (с, 2C), 125.65 (с, 1C), 124.76 (с, 1C), 122.64 (с, 2C), 121.40 (с, 2C), 118.61 (с, 2C), 107.35 (с, 1C), 98.83 (с, 1C), 78.71 (с, 2C), 76.40 (с, 2C), 57.28 (с, 1C), 56.91 (с, 1C).

LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 417.14. $C_{27}H_{19}N_3O_2$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 418.15.

4.24.2 Синтез 4'-(3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина (34b)

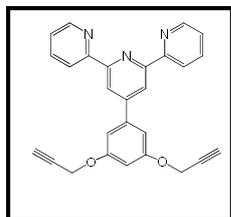


Из 1.0 г (4.7 ммоль) 3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33b**, 0.53 г (9.4 ммоль) KOH, 1.05 мл 2-ацетипиридин **2** (9.4 ммоль) было получено 0.8 г (43%) 4'-(3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34b** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ ,

м.д.): 8.75-8.77 (м, 6H, 6,6''-тпуH, 3',5',3,3''-тпуH), 7.96 (т, 2H, $J = 7.33$ Гц, 4,4''-тпуH), 7.59-7.63 (м, 2H, HAr), 7.42 (т, 2H, $J = 5.84$ Гц, 5,5''-тпуH), 7.18 (д, 1H, $J = 8.43$ Гц, HAr), 4.96 (д, 2H, $J = 1.84$ Гц, OCH_2), 4.85 (д, 2H, $J = 1.83$ Гц, OCH_2), 2.58 (уш.с., 2H, $C\equiv CH$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 156.25 (с, 2C), 155.91 (с, 2C), 149.73 (с, 1C), 149.14 (с, 2C), 148.47 (с, 2C), 147.66 (с, 1C), 136.92 (с, 2C), 132.56 (с, 2C), 123.86 (с, 2C), 121.40 (с, 2C), 118.63 (с, 1C), 118.21 (с, 1C), 114.73 (с, 1C), 78.34 (с, 2C), 76.27 (с, 2C), 57.28 (с, 2C).

LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 417.14. $C_{27}H_{19}N_3O_2$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 418.17.

4.24.3 Синтез 4'-(3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина (34c)



Из 1.0 г (4.7 ммоль) 3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)бензальдегида **33c**, 0.53 г (9.4 ммоль) KOH, 1.05 мл 2-ацетипиридин **2** (9.4 ммоль) было получено 0.9 г (47%) 4'-(3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34c** в виде светло-розового порошка. **Спектр ЯМР 1H** (400

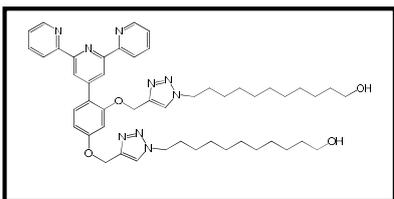
МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.72-8.73 (м, 2H, 6,6''-тпуH), 8.65-8.69 (м, 4H, 3',5',3,3''-тпуH), 7.89 (тд, 2H, $J_1=7.7$ Гц, $J_2=1.7$ Гц, 4,4''-тпуH), 7.36 (ддд, 2H, $J_1=7.4$ Гц, $J_2=4.8$ Гц, $J_3=1.0$ Гц, 5,5''-тпуH), 7.12 (д, 2H, $J=2.2$ Гц, HAr), 6.74 (т, 1H, $J=2.2$ Гц, HAr), 4.79 (д, 4H, $J=2.4$ Гц, OCH_2), 2.58 (т, 2H, $J=2.4$ Гц, $C\equiv CH$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (100 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 161.12 (с, 2C), 155.01 (с, 2C), 155.94 (с, 2C), 152.12 (с, 1C), 149.54 (с, 2C), 143.34 (с, 1C), 136.21 (с, 2C), 124.61 (с, 2C), 121.51 (с, 2C), 118.16 (с, 2C), 104.65 (с, 2C), 100.87 (с, 1C), 78.65 (с, 2C), 76.33 (с, 2C), 57.10 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 417.14. $C_{27}H_{19}N_3O_2$, масса, найденная: $([M+H]^+)$ 418.16.

4.25 Общая методика синтеза бис ([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)метил)-1H-1,2,3-триазол-1-ил)ундекан-1-олов (35)

К раствору бис 4'-(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридинов **34** (2.5 экв.) в 15 мл ДМФА добавляли CuI (1 экв.) и 11-азидоундекан-1-ол **15** (5.5 экв.). Смесь нагревали при температуре 70 °C в инертной атмосфере в течение 24 ч. После чего растворитель удаляли, полученный остаток суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом,

объединенные органические фракции сушили над Na_2SO_4 , затем упаривали. Полученную смесь растворяли в ДМФА и к нему медленно прикапывали раствор ЭДТА (3 экв.) в воде. Соотношение ДМФА: H_2O = 1:4. Далее раствор перемешивали в течение 24 ч, после чего экстрагировали хлороформом, сушили над Na_2SO_4 , упаривали и перекристаллизовывали из диэтилового эфира.

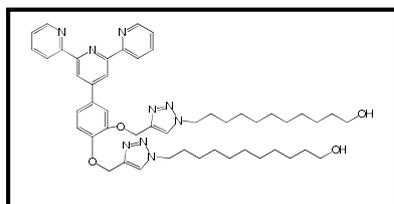
4.25.1 Синтез 11,11'-(4,4'-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а (35a)



Из 0.2 г (0.48 ммоль) 4'-(2,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34a**, 0.037 г (0.19 ммоль) CuI , 0.23 г (1.06 ммоль) 11-азидоундекан-1-ола **15**, 0.17 г (0.57 ммоль) ЭДТА 2 мл ДМФА и 8 мл H_2O было получено 0.25 г (63%)

11,11'-(4,4'-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а **35a** в виде светло-коричневого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.67-8.71 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 8.07 (с, 1H, $\underline{\text{CHN}}$), 7.89 (тд, 2H, $J_1 = 7.72$ Гц, $J_2 = 1.53$ Гц, 4,4''-тпуН), 7.68 (с, 1H, $\underline{\text{CHN}}$), 7.57 (д, 1H, $J = 8.42$ Гц, HAr), 7.36 (дд, 2H, $J_1 = 6.82$ Гц, $J_2 = 5.33$ Гц, 5,5''-тпуН), 6.82 (д, 1H, $J = 2.04$ Гц, HAr), 6.76 (дд, 1H, $J_1 = 8.54$ Гц, $J_2 = 2.10$ Гц, HAr), 5.29 (д, 4H, $J = 5.32$ Гц, OCH_2), 4.39 (т, 2H, $J = 7.22$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$), 4.11 (т, 2H, $J = 7.21$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$), 3.62 (тд, 4H, $J_1 = 6.66$ Гц, $J_2 = 4.09$ Гц, NCH_2), 1.94 (т, 2H, $J = 6.94$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}}$), 1.15-1.65 (м, 36H, $(\text{CH}_2)_{17}$, $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$). LC-MS (m/z): масса, рассчитанная 843.51. $\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{N}_9\text{O}_4$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 844.36.

4.25.2 Синтез 11,11'-(4,4'-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а (35b)

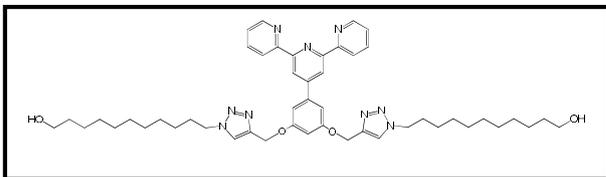


Из 0.2 г (0.48 ммоль) 4'-(3,4-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34b**, 0.037 г (0.19 ммоль) CuI , 0.23 г (1.06 ммоль) 11-азидоундекан-1-ола **15**, 0.17 г (0.57 ммоль) ЭДТА 2 мл ДМФА и 8 мл H_2O было получено 0.24 г (58%)

11,11'-(4,4'-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,2-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а **35b** в виде коричневого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.66-8.73 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 7.88 (т, 2H, $J=7.4$ Гц, 4,4''-тпуН), 7.72 (д, 2H, $J=1.7$ Гц, $\underline{\text{CHN}}$, HAr), 7.59 (с, 1H, $\underline{\text{CHN}}$), 7.52 (д, 1H, $J=7.9$ Гц, HAr), 7.34-7.37 (м, 2H, 5,5''-тпуН), 7.16 (д, 1H, $J=8.3$ Гц, HAr), 5.37 (д, 4H, $J=14.1$ Гц, OCH_2), 4.35 (т, 4H, $J=7.1$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$), 3.62 (т,

4H, $J=6.0$ Гц, NCH_2), 1.23-1.89 (м, 38H, $(\text{CH}_2)_{18}$, CH_2OH) **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 843.51. $\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{N}_9\text{O}_4$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 844.39.

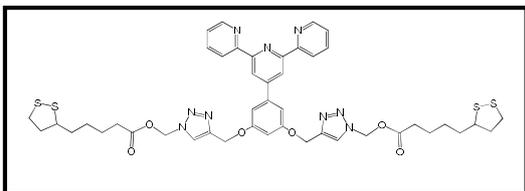
4.25.3 Синтез 11,11'-(4,4'-(((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а (35с)



Из 0.2 г (0.48 ммоль) 4'-(3,5-бис(проп-2-ин-1-илокси)фенил)-2,2':6',2''-терпиридина **34с**, 0.037 г (0.19 ммоль) CuI , 0.23 г (1.06 ммоль)

11-азидоундекан-1-ола **15**, 0.17 г (0.57 ммоль) ЭДТА 2 мл ДМФА и 8 мл H_2O было получено 0.25 г (63%) 11,11'-(4,4'-(((4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а **35с** в виде светло-коричневого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.66-8.74 (м, 6H, 6,6''-тпуH, 3',5',3,3''-тпуH), 7.89 (тд, 2H, $J_1=7.7$ Гц, $J_2=1.7$ Гц, 4,4''-тпуH), 7.67 (с, 2H, CHN), 7.37 (дд, 2H, $J_1=6.8$ Гц, $J_2=5.3$ Гц, 5,5''-тпуH), 7.16 (д, 2H, $J=2.1$ Гц, HAr), 6.76 (с, 1H, HAr), 5.31 (д, 4H, $J=14.1$ Гц, OCH_2), 4.38 (т, 4H, $J=7.2$ Гц, CH_2OH), 3.63 (т, 4H, $J=6.6$ Гц, NCH_2), 1.93 (т, 4H, $J=7.0$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 1.26-1.63 (м, 34H, $(\text{CH}_2)_{16}$, CH_2OH). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная 843.51. $\text{C}_{49}\text{H}_{65}\text{N}_9\text{O}_4$, масса, найденная: $([\text{M}+\text{H}]^+)$ 844.54.

4.26 Синтез (4,4'-(((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-(1,2-дителиан -3-ил)пентаноат)а (29с)



К раствору 0.15 г (0.18 ммоль) липоевой кислоты в 15 мл ДМФА добавляли 0.26 мл DIPEA (1.5 ммоль), 0.15 г HOBT (1.1 ммоль), 0.43 г HBTU (1.1 ммоль), полученную смесь перемешивали в

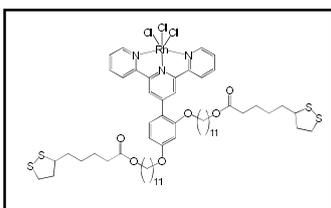
инертной атмосфере в течение 40 минут. После этого в реакционную смесь добавляли и 0.15 г (0.18 ммоль) 11,11'-(4,4'-(((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-1-ол)а **35с** и перемешивали в течение 48 ч в инертной атмосфере. Ход реакции контролировали по ТСХ. Затем растворитель удаляли, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15 μ 40 г, элюент: петролейный эфир (100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (50 %) => этилацетат + $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100%) в течение 26 минут. Соотношение этилацетат: $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ = 1:0.0025. В результате было получено 0.08 г (36%) 4,4'-(((5-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)-1,3-фенилен)бис(окси))бис(метилен))бис(1H-1,2,3-триазол-4,1-диил))бис(ундекан-11,1-диил) бис(5-(1,2-дителиан -3-ил)пентаноат)а **29с** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР**

^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 8.73 (д, 2H, $J = 4.03$ Гц, 3,3"-тпуН), 8.70 (с, 2H, 3',5'-тпуН), 8.66 (д, 2H, $J = 7.93$ Гц, 6, 6"-тпуН), 7.87-7.91 (м, 2H, 4,4"-тпуН), 7.67 (с, 2H, CHN), 7.37 (дд, 2H, $J_1 = 6.92$ Гц, $J_2 = 5.33$ Гц, 5,5"-тпуН), 7.15 (д, 2H, $J = 2.13$ Гц, HAr), 6.76 (с, 1H, HAr), 5.30 (с, 4H, OCH_2), 4.36-4.40 (м, 4H, CH_2OH), 4.05 (т, 2H, $J = 6.73$ Гц, NCH_2), 3.53-3.60 (м, 2H, CHS), 3.08-3.21 (м, 4H, CH_2S), 2.31 (дкв, 2H, $J_1 = 12.33$ Гц, $J_2 = 6.32$ Гц, CH_2CHS), 2.31 (т, 4H, $J = 7.31$ Гц, $\text{CH}_2\text{C=O}$), 1.26-1.93 (м, 50H, $2(\text{CH}_2)_9$, $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, CH_2CHS).
Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 173.18 (с, 2C), 156.26 (с, 4C), 155.54 (с, 2C), 152.09 (с, 1C), 149.35 (с, 2C), 143.34 (с, 1C), 142.58 (с, 2C), 137.23 (с, 2C), 128.64 (с, 2C), 123.61 (с, 2C), 121.41 (с, 2C), 118.07 (с, 2C), 105.58 (с, 2C), 100.91 (с, 1C), 72.37 (с, 2C), 65.36 (с, 2C), 56.37 (с, 2C), 52.46 (с, 2C), 40.34 (с, 2C), 38.52 (с, 2C), 34.67 (с, 2C), 33.83 (с, 2C), 29.68 (с, 4C), 29.41 (с, 6C), 29.15 (с, 4C), 28.61 (с, 4C), 27.24 (с, 2C), 25.82 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{N}_9\text{O}_6\text{S}_4$ M+H): 1220.5878, масса найденная (M+H): 1220.5891.
УФ-спектр: ДМСО, (λ , nm, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 284 (2380), 315 (908).

4.30 Общая методика синтеза координационных соединений (36-38)

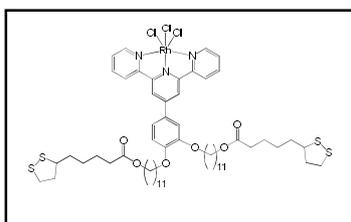
Растворы соответствующих лигандов **28**, **29** в 2 мл абсолютного этилового спирта нагревали до 90 °С. После чего добавляли раствор соли металла в 2 мл абсолютного этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 24 ч при нагревании. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом, хлороформом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе.

4.30.1 Синтез координационного соединения (36a)



Из 0.03 г лиганда **28a** (0.03 ммоль), 0.013 г соли $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3]$ (0.03 ммоль) было получено 0.02 г (53%) соединения **42a** в виде оранжевой соли. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , nm, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 381 (1750), 318 (35100), 285 (69550), 261 (44000).

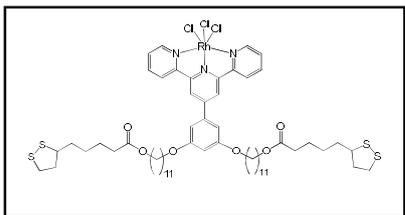
4.30.2 Синтез координационного соединения (36b)



Из 0.03 г лиганда **28b** (0.03 ммоль), 0.013 г соли $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3]$ (0.03 ммоль) было получено 0.019 г (51%) соединения **36b** в виде оранжевой соли. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , nm, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 383 (11350), 329 (34200), 317 (42950), 284 (79600), 261 (58300). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}_6\text{AgRhS}_4$ M+Ag): 1372.2336, масса найденная (M+Ag): 1373.2362. **Элементный анализ:** $\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}_6\text{RhS}_4$: вычислено, %: C 55.89%, H 6.60%, N 3.31%; обнаружено, %: C 56.16%, H 6.72%, N 3.62%.

4.30.3 Синтез координационного соединения (36c)

Из 0.03 г лиганда **28c** (0.03 ммоль), 0.013 г соли $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3]$ (0.03 ммоль) было

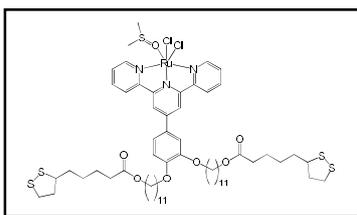


получено 0.02 г (54%) соединения **36c** в виде оранжевой соли. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , $l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)): 380 (500), 339 (4450), 316 (15200), 281 (37950), 257 (24450).

HRMS (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}_6\text{AgRhS}_4 \text{ M}+\text{Ag}$): 1372.2336, масса найденная

($\text{M}+\text{Ag}$): 1373.2331. **Элементный анализ:** $\text{C}_{59}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{Cl}_3\text{O}_6\text{RhS}_4$: вычислено, %: С 55.89%, Н 6.60%, N 3.31%; обнаружено, %: С 54.27%, Н 6.95%, N 3.22%.

4.30.4 Синтез координационного соединения (**37b**)



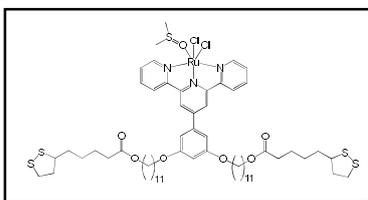
Из 0.03 г лиганда **28b** (0.03 ммоль), 0.014 г соли $[\text{Ru}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$ (0.03 ммоль) было получено 0.018 г (46%)

соединения **37b** в виде темно-коричневой соли. **MALDI:** масса рассчитанная: ($\text{C}_{63}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_7\text{RuS}_5\text{H}_2$)

($[\text{M}+2\text{H}^+]+\text{CH}_3\text{CN}$): 1350,4147, масса найденная ($[\text{M}+2\text{H}^+]+\text{CH}_3\text{CN}$) 1350.4172.

Элементный анализ: $\text{C}_{61}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_7\text{RuS}_5$: вычислено, %: С 55.98%, Н 6.85%, N 3.21%; обнаружено, %: С 55.94%, Н 6.64%, N 3.09%.

4.30.5 Синтез координационного соединения (**37c**)



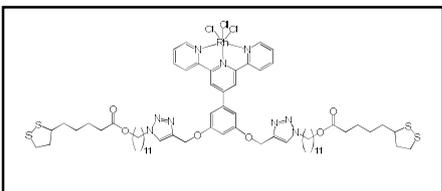
Из 0.03 г лиганда **28c** (0.03 ммоль), 0.014 г соли $[\text{Ru}(\text{DMSO})_2\text{Cl}_4]$ (0.03 ммоль) было получено 0.016 г (43%)

соединения **37c** в виде темно-коричневой соли. **MALDI:** масса рассчитанная: ($\text{C}_{63}\text{H}_{92}\text{N}_4\text{Cl}_2\text{O}_7\text{RuS}_5\text{H}_2$)

($[\text{M}+2\text{H}^+]+\text{CH}_3\text{CN}$): 1350,4147, масса найденная ($[\text{M}+2\text{H}^+]+\text{CH}_3\text{CN}$) 1350.4182. **Элементный**

анализ: $\text{C}_{61}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_7\text{RuS}_5$: вычислено, %: С 55.98%, Н 6.85%, N 3.21%; обнаружено, %: С 55.94%, Н 6.64%, N 3.09%. **Элементный анализ:** $\text{C}_{61}\text{H}_{89}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{O}_7\text{RuS}_5$: вычислено, %: С 55.98%, Н 6.85%, N 3.21%; обнаружено, %: С 55.09%, Н 6.43%, N 3.32%.

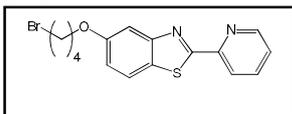
4.30.6 Синтез координационного соединения (**38**)



Из 0.03 г лиганда **29c** (0.025 ммоль), 0.011 г соли $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3\text{Cl}_3]$ (0.025 ммоль) было получено 0.018 г (60%) соединения **38** в виде ярко-оранжевой соли.

MALDI: масса рассчитанная: ($\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{Cl}_3\text{N}_9\text{O}_6\text{RhS}_4$) ($[\text{M}-3\text{Cl}]$): 1322.487, масса найденная ($[\text{M}-3\text{Cl}]$) 1322.302. **Элементный анализ:** $\text{C}_{65}\text{H}_{89}\text{N}_9\text{Cl}_3\text{O}_6\text{RhS}_4$: вычислено, %: С 54.59%, Н 6.27%, N 8.82%; обнаружено, %: С 52.57%, Н 6.37%, N 8.34%. **ИК-спектр:** 1727 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 2926 см^{-1} (C_2N_3). **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , $l \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)): 380 (10960), 340 (18320), 318 (29400), 284 (50840).

4.31. Общая методика синтеза 5-(ω -бромалкокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазолов (40)³



К суспензии 2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол-5-ола **39** и карбоната калия в ацетонитриле добавляли избыток α,ω -дибромида.

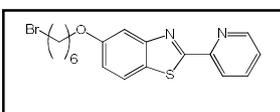
Реакционную смесь перемешивали при нагревании 80 °С в течение 50 часов, после чего растворитель удаляли, образовавшуюся смесь экстрагировали в смеси диэтиловый эфир, вода. Органические фракции сушили над сульфатом натрия. Растворитель удаляли, а полученный остаток перекристаллизовывали из смеси метанол:диэтиловый эфир (1:1).

4.31.1 Синтез 5-(4-бромбутоксид)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (40а)

Из 0.2 г (0.88 ммоль), 2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол-5-ола **39а**, 0.36 г (2.64 ммоль) карбоната калия и 0.57 г (2.64 ммоль) 1,4-дибромбутана было получено 0.19 г (62%) 5-(4-бромбутоксид)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40а** в виде светло-желтого порошка.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 8.67 (д, 1H, J = 4.89 Гц, Ar), 8.34 (д, 1H, J = 7.83 Гц, Ar), 7.97 (д, 1H, J = 8.80 Гц, Ar), 7.83 (т, 1H, J = 7.83 Гц, Ar), 7.37 (м, 2H, Ar), 7.10 (д, 1H, J = 8.80 Гц, Ar), 4.10 (т, 2H, J = 6.36 Гц, OCH₂), 3.53-3.41 (м, 2H, CH₂Br), 2.12-2.23 (м, 2H, OCH₂CH₂), 2.01-2.06 (м, 2H, CH₂CH₂Br). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная ([M+H]⁺) 363.07. C₁₆H₁₅BrN₂OS, масса, найденная: ([M+H]⁺) 363.12.

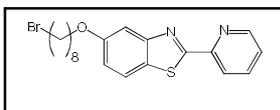
4.31.2 Синтез 5-(6-бромгексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (40б)



Из 0.2 г (0.88 ммоль), 2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол-5-ола **39**, 0.36 г (2.64 ммоль) карбоната калия и 0.64 г (2.64 ммоль) 1,6-дибромгексана было получено 0.15 г (44%) 5-(6-бромгексокси)-2-

(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40б** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ , м.д.): 8.67 (дд, 1H, J₁ = 4.77 Гц, J₂ = 0.61 Гц, Ar), 8.32 (дт, 1H, J₁ = 8.07 Гц, J₂ = 0.98 Гц, Ar), 7.96 (д, 1H, J = 9.05 Гц, Ar), 7.84 (тд, 1H, J₁ = 7.70 Гц, J₂ = 1.71 Гц, Ar), 7.39 (д, 1H, J = 2.45 Гц, Ar), 7.36 (ддд, 1H, J₁ = 7.46 Гц, J₂ = 4.89 Гц, J₃ = 1.10 Гц, Ar), 7.10 (дд, 1H, J₁ = 9.05 Гц, J₂ = 2.45 Гц, Ar), 4.06 (т, 2H, J = 9.05 Гц, OCH₂), 3.44 (т, 2H, J = 9.05 Гц, CH₂Br), 1.92-1.88 (м, 2H, OCH₂CH₂), 1.86-1.74 (м, 2H, CH₂CH₂Br), 1.54-1.26 (м, 4H, (CH₂)₂). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная ([M+H]⁺) 391.04. C₁₈H₁₉BrN₂OS, масса, найденная: ([M+H]⁺) 391.09.

4.31.3 Синтез 5-(8-бромоктоокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (40с)



Из 0.2 г (0.88 ммоль), 2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол-5-ола **39**, 0.36 г (2.64 ммоль) карбоната калия и 0.72 г (2.64 ммоль) 1,8-дибромоктана было получено 0.32 г (88%) 5-(8-бромоктоокси)-2-

³ Соединения **40а-с** получены совместно с м.н.с. Барской Е. С.

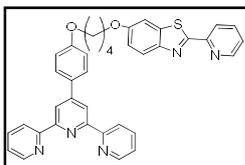
(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40с** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.68 (д, 1H, $J = 3.91$ Гц, Ar), 8.32 (д, 1H, $J = 7.83$ Гц, Ar), 7.96 (д, 1H, $J = 8.80$ Гц, Ar), 7.84 (т, 1H, $J = 7.83$ Гц, Ar), 7.40 (д, 1H, $J = 2.93$ Гц, Ar), 7.37 (дд, 1H, $J_1 = 7.34$ Гц, $J_2 = 5.38$ Гц, Ar), 7.11 (дд, 1H, $J_1 = 8.80$ Гц, $J_2 = 2.93$ Гц, Ar), 4.05 (т, 2H, $J = 6.36$ Гц, OCH_2), 3.43 (т, 2H, $J = 6.85$ Гц, CH_2Br), 1.86-1.73 (м, 4H, OCH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.46-1.64 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$). **LC-MS** (m/z): масса, рассчитанная ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 419.07. $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{BrN}_2\text{OS}$, масса, найденная: ($[\text{M}+\text{H}]^+$) 419.08.

4.32. Общая методика синтеза 6-(ω -4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)-алкилокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазолов (**41**)

Метод I. 2-(Пиридин-2-ил)бензотиазол-6-ол **39** растворяли в 50 мл абсолютного ацетонитрила и добавляли избыток карбоната цезия. Затем смесь нагревали до 80 °С до тех пор, пока не образуется гомогенный раствор. После чего в реакцию вводили 4'-[4-(ω -бромалкокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридины **4**. Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 24 ч до образования осадка, затем осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при пониженном давлении.

Метод II. 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенол **3** растворяли в 50 мл абсолютного ацетонитрила и добавляли избыток карбоната цезия. Затем смесь нагревали до 80 °С до тех пор, пока не образуется гомогенный раствор. После чего в реакцию вводили 5-(ω -бромалкокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазолы **40**. Полученную смесь перемешивали при кипячении в течение 48 ч до образования осадка, затем осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили при пониженном давлении.

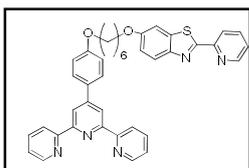
4.32.1. Синтез 6-(4-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)бутокс)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол (**41а**)



Метод I. Из 0.1 г бензотиазола (0.44 ммоль), 0.3 г карбоната цезия (0.88 ммоль) и 0.2 г 4'-[4-(4-бромбутокс)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4а** (0.44 ммоль) было получено 0.18 г (69%) целевого соединения **41а** в виде белого порошка. **Метод II.** Из 0.2 г 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола **3** (0.61 ммоль), 0.4 г карбоната цезия (1.23 ммоль) и 0.22 г 5-(4-бромбутокс)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40а** (0.61 ммоль) было получено 0.14 г (39%) целевого соединения **41а** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.83 (д, 6H, $J = 16.52$ Гц, 6,6''-тпуН; 3',5',3,3''-тпуН), 8.66 (д, 1H, $J = 4.93$ Гц, Py), 8.32 (д, 1H, $J = 7.44$ Гц, Py), 7.96–8.06 (м, 5H, 4,4''-тпуН, 2,6-ArH, Py), 7.83 (т, 1H, $J = 7.55$ Гц, Ar), 7.36–7.49 (м, 4H, 5,5''-тпуН, Py, Ar), 7.13 (д, 1H, $J = 8.83$ Гц, Ar), 7.02 (д, 2H, $J = 7.95$ Гц, 3,5-ArH), 4.14 (д, 4H, $J = 4.84$ Гц, CH_2O), 2.07–2.11 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 160.11 (с, 1C), 159.86 (с, 1C), 159.86 (с, 2C), 157.62 (с, 2C), 156.16 (с, 1C),

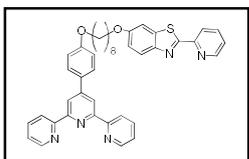
155.48 (с, 1C), 150.84 (с, 1C), 149.85 (с, 2C), 149.53 (с, 1C), 145.32 (с, 1C), 137.67 (с, 2C), 137.15 (с, 1C), 135.95 (с, 1C), 133.91 (с, 1C), 129.69 (с, 2C), 124.86 (с, 1C), 123.87 (с, 2C), 123.08 (с, 1C), 122.71 (с, 1C), 121.52 (с, 2C), 118.52 (с, 2C), 115.81 (с, 2C), 114.82 (с, 1C), 105.89 (с, 1C), 68.07 (с, 2C), 27.84 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₃₇H₂₉N₅O₂S M+H⁺): 608,2120, масса найденная (M+H⁺): 608,2099. **T_{пл}** = 191-193 °C. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 254 (6550), 287 (7381), 315 (6400).

4.32.2 Синтез 6-(6-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексил)окси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол (41b)



Метод I. Из 0.1 г бензотиазола (0.44 ммоль), 0.3 г карбоната цезия (0.88 ммоль) и 0.22 г 4'-[4-(6-бромгексокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4b** (0.44 ммоль) было получено 0.19 г (68%) целевого соединения **41b** в виде белого порошка. **Метод II.** Из 0.2 г 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола **3** (0.61 ммоль), 0.4 г карбоната цезия (1.23 ммоль) и 0.24 г 5-(6-бромгексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40b** (0.61 ммоль) было получено 0.16 г (42%) целевого соединения **41a** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.76–8.78 (м, 4H, 3',5',3,3''-тpуH), 8.72 (д, 2H, J = 7.91 Гц, 6,6''-тpуH); 8.67 (д, 1H, J = 4.65 Гц, Py), 8.32 (д, 1H, J = 7.92 Гц, Py), 7.94 (дд, 5H, J₁ = 17.72 Гц, J₂ = 8.94 Гц, 2,6-ArH, Py), 7.83 (т, 1H, J = 7.72 Гц, Ar); 7.41 (м, 3H, 5,5''-тpуH), 7.36 (дд, 1H, J₁ = 7.05 Гц, J₂ = 5.42 Гц, Ar), 7.12 (дд, 1H, J₁ = 9.08 Гц, J₂ = 2.53 Гц, Ar); 7.04 (д, 2H, J = 8.86 Гц, 3,5-ArH); 4.05–4.10 (м, 4H, CH₂O), 1.87–1.93 (м, 4H, CH₂CH₂O), 1.58–1.64 (м, 4H, (CH₂)₂). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ, м.д., CDCl₃): 160.39 (с, 1C), 159.85 (с, 1C), 157.28 (с, 2C), 157.06 (с, 2C), 154.60 (с, 1C), 153.21 (с, 1C), 150.45 (с, 1C), 149.72 (с, 2C), 149.23 (с, 1C), 147.59 (с, 1C), 137.90 (с, 2C), 137.11 (с, 1C), 136.54 (с, 1C), 133.54 (с, 1C), 129.39 (с, 2C), 124.41 (с, 1C), 123.73 (с, 2C), 123.05 (с, 1C), 122.21 (с, 1C), 121.71 (с, 2C), 118.51 (с, 2C), 116.04 (с, 2C), 114.52 (с, 1C), 104.42 (с, 1C), 68.03 (с, 2C), 28.79 (с, 2C), 25.46 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₃₉H₃₃N₅O₂S M+H): 636,2433, масса найденная (M+H): 636,2430. **T_{пл}**=176–178 °C. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 253 (6400), 294 (7185), 318 (5600).

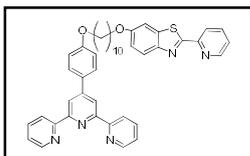
4.32.3 Синтез 6-(8-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)октил)окси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол (41c)



Метод I. Из 0.1 г бензотиазола (0.44 ммоль), 0.3 г карбоната цезия (0.88 ммоль) и 0.23 г 4'-[4-(8-бромоктилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4c** (0.44 ммоль) было получено 0.24 г (82%) целевого соединения **41c** в виде белого порошка. **Метод II.** Из 0.2 г 4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенола **3** (0.61 ммоль), 0.4 г карбоната цезия (1.23 ммоль) и 0.25 г 5-(8-бромоктоокси)-

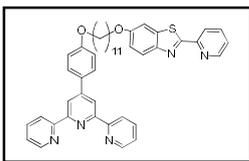
2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **40c** (0.61 ммоль) было получено 0.21 г (53%) целевого соединения **41a** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.70–8.84 (м, 6H, 3',5',3,3''-тпуН, 6,6''-тпуН), 8.66 (д, 1H, $J = 4.92$ Гц, Py); 8.30 (д, 1H, $J = 7.64$ Гц, Py), 7.92–7.95 (м, 5H, 2,6-АгН, Py), 7.82 (т, 1H, $J = 7.53$ Гц, Ar); 7.33–7.39 (м, 4H, 5,5''-тпуН, Ar), 7.36 (дд, 1H, $J_1 = 7.04$ Гц, $J_2 = 5.41$ Гц, Ar), 7.10 (д, 1H, $J = 8.84$ Гц, Ar); 7.02 (д, 2H, $J = 7.93$ Гц, 3,5-АгН); 4.04 (д, 4H, $J = 6.84$ Гц CH_2O), 1.84 (д, 4H, $J = 6.32$ Гц, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$); 1.25–1.52 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 160.31 (с, 1C), 160.21 (с, 1C), 155.97 (с, 2C), 155.31 (с, 2C), 154.98 (с, 1C), 152.55 (с, 1C), 150.84 (с, 1C), 149.60 (с, 2C), 149.11 (с, 1C), 145.23 (с, 1C), 137.55 (с, 2C), 137.08 (с, 1C), 135.94 (с, 1C), 134.02 (с, 1C), 129.70 (с, 2C), 125.12 (с, 1C), 123.86 (с, 2C), 123.02 (с, 1C), 122.34 (с, 1C), 121.54 (с, 2C), 118.24 (с, 2C), 115.13 (с, 2C), 114.87 (с, 1C), 105.80 (с, 1C), 70.41 (с, 2C), 29.92 (с, 4C), 25.34 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ $M+H$): 664,2746, масса найденная ($M+H$): 664,2719. $T_{\text{пл}}=152\text{--}154$ °С. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)): 260 (5530), 291 (9535), 314 (6900).

4.32.4 Синтез 6-(10-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)децил)окси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол (**41d**)



Из 0.1 г бензотиазола (0.44 ммоль), 0.3 г карбоната цезия (0.88 ммоль) и 0.20 г 4'-[4-(10-бромдецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терпиридина **4d** (0.44 ммоль) было получено 0.20 г (65%) целевого соединения **41d** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.71–8.77 (м, 6H, 3',5',3,3''-тпуН, 6,6''-тпуН), 8.67 (д, 1H, $J = 4.63$ Гц, Py); 8.31 (д, 1H, $J = 7.94$ Гц, Py), 7.92–7.95 (м, 5H, 2,6-АгН, Py), 7.83 (тд, 1H, $J_1 = 7.73$ Гц, $J_2 = 1.61$ Гц, Ar); 7.34–7.42 (м, 4H, 5,5''-тпуН, Ar), 7.10 (дд, 1H, $J_1 = 8.92$ Гц, $J_2 = 2.51$ Гц, Ar); 7.03 (д, 2H, $J = 8.82$ Гц, 3,5-АгН); 4.04 (кв, 4H, $J = 6.52$ Гц CH_2O), 1.79–1.88 (м, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.35–1.50 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 159.92 (с, 1C), 157.33 (с, 1C), 155.98 (с, 2C), 155.38 (с, 2C), 153.24 (с, 1C), 151.17 (с, 1C), 150.75 (с, 1C), 149.16 (с, 2C), 148.68 (с, 1C), 145.28 (с, 1C), 137.17 (с, 2C), 137.05 (с, 1C), 136.45 (с, 1C), 133.03 (с, 1C), 129.25 (с, 2C), 124.41 (с, 1C), 123.66 (с, 2C), 123.34 (с, 1C), 122.96 (с, 1C), 121.36 (с, 2C), 117.81 (с, 2C), 114.87 (с, 2C), 114.54 (с, 1C), 104.35 (с, 1C), 68.76 (с, 2C), 29.65 (с, 6C), 25.63 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{43}\text{H}_{41}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}$ $M+H$): 692,3059, масса найденная ($M+H$): 692,3035. $T_{\text{пл}}=146\text{--}148$ °С. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)): 275 (7785), 298 (8970), 317 (7825).

4.32.5 Синтез 6-(11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил)окси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол (**41e**)

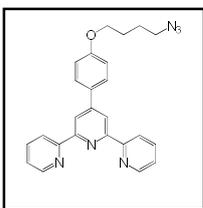


Из 0.1 г бензотиазола (0.44 ммоль), 0.3 г карбоната цезия (0.88 ммоль) и 0.24 г 4'-[4-(11-бромундецилокси)фенил]-2,2':6',2''-терперидина **4e** (0.44 ммоль) было получено 0.26 г (84%) целевого соединения **41e** в виде белого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.76–8.77 (м, 4H, 3',5',3,3"-тпуН), 8.72 (д, 2H, J=8.0 Гц, 6,6''-тпуН); 8.67 (д, 1H, J=4.6 Гц, Py); 8.31 (д, 1H, J=7.9 Гц, Py), 7.90–7.96 (м, 5H, 2,6-ArH, Py), 7.81 (тд, 1H, J₁=7.7 Гц, J₂=1.6 Гц, Ar); 7.31–7.40 (м, 4H, 5,5''-тпуН, Ar), 7.09 (д, 1H, J=2.5 Гц, Ar); 7.03 (д, 2H, J=8.8 Гц, 3,5-ArH); 4.03 (кв, 4H, J=6.5 Гц CH₂O), 1.78–1.88 (м, 4H, CH₂CH₂O), 1.25–1.51 (м, 14H, (CH₂)₇). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ, м.д., CDCl₃): 160.26 (с, 1C), 159.21 (с, 1C), 156.37 (с, 2C), 156.58 (с, 2C), 154.31 (с, 1C), 153.11 (с, 1C), 150.91 (с, 1C), 149.64 (с, 2C), 149.02 (с, 1C), 146.21 (с, 1C), 137.67 (с, 2C), 137.14 (с, 1C), 136.13 (с, 1C), 133.46 (с, 1C), 128.99 (с, 2C), 124.28 (с, 1C), 123.87 (с, 2C), 123.12 (с, 1C), 122.34 (с, 1C), 120.98 (с, 2C), 118.97 (с, 2C), 115.08 (с, 2C), 114.23 (с, 1C), 105.11 (с, 1C), 68.89 (с, 2C), 29.65 (с, 7C), 25.63 (с, 2C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₄₄H₄₃N₅O₂S M+H): 706.3216, масса найденная (M+H): 706.3210. T_{пл}=137–139 °С. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 258 (5900), 292 (7530), 318 (7550).

4.33. Общая методика синтеза 4'-(4-(ω-азидоалкилокси)фенил)-2,2':6',2''-терперидинов (45)

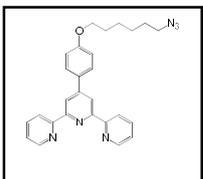
К раствору ω-бромозалкилоксифенилтерперидинов **4** в 5 мл ДМФА при интенсивном перемешивании добавляли азид натрия. Реакционную смесь перемешивали при 70 °С в течение 24 ч, после чего растворитель удаляли при пониженном давлении. Полученную смесь суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом (3×30 мл). Объединённые органические фракции сушили над безводным сульфатом натрия и растворитель удаляли.

4.33.1. Синтез 4'-(4-(4-азидобутоксифенил)-2,2':6',2''-терперидина (45a)



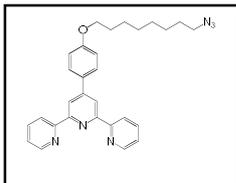
Из 0.2 г 4'-(4-(4-бромобутоксифенил)-2,2':6',2''-терперидина **4a** (4.3 ммоль) и 0.11 г азидата натрия (17.0 ммоль) получили 1,31 г (72%) целевого вещества **45a** в виде бежевого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.80–8.84 (м, 6H, 6,6"-тпуН, 3',5',3,3"-тпуН), 7.97–8.06 (м, 4H, 4,4"-тпуН, 3,5-ArH), 7.46–7.49 (м, 2H, 5,5"-тпуН), 7.01 (д, 2H, J = 8.72 Гц, 2,6-ArH), 4.07 (т, 2H, J = 5.92 Гц, OCH₂), 3.41 (т, 2H, J = 6.61 Гц, CH₂N), 1.80–1.96 (м, 4H, (CH₂)₂). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₂₅H₂₂N₆O M+H⁺): 423.4911, масса найденная (M+H⁺): 423.4915.

4.33.2. Синтез 4'-(4-((6-азидогекса)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперидина (45b)



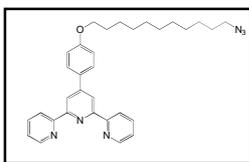
Из 0.2 г 4'-(4-((6-бромогекса)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридина **4b** (4 ммоль) и 0.10 г азидата натрия (16 ммоль) получили 0.89 г (55%) целевого вещества **45b** в виде серого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.66-8.74 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 7.86-7.90 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 3,5-АгН), 7.35 (ддд, 2H, $J_1 = 7.42$ Гц, $J_2 = 4.84$ Гц, $J_3 = 1.04$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.01-7.03 (м, 2H, 2,6-АгН), 4.02-4.07 (м, 2H, OCH_2), 3.26-3.32 (м, 2H, CH_2N), 1.20-1.86 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$). HRMS (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O M}+\text{H}^+$): 451.2235, масса найденная ($\text{M}+\text{H}^+$): 451.2241.

4.33.3. Синтез 4'-(4-((8-азидоокта)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридина (45c)



Из 0.2 г 4'-(4-((8-бромокта)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридина **4c** (3.4 ммоль) и 0.92 г азидата натрия (13.6 ммоль) получили 0.18 г (65%) вещества **45c** в виде серого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.67-8.73 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 7.87 (д, 4H, $J = 4.64$ Гц, 4,4''-тпуН, 3,5-АгН), 7.36 (д, 2H, $J = 1.33$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2H, $J = 8.65$ Гц, 2,6-АгН), 4.03-4.06 (м, 2H, OCH_2), 3.26-3.29 (м, 2H, CH_2N), 1.28-1.63 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). HRMS (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O M}+\text{H}^+$): 479.2560, масса найденная ($\text{M}+\text{H}^+$): 479.2554.

4.33.4. Синтез 4'-(4-((11-азидоундека)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридина 45d



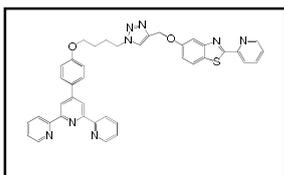
Из 0.2 г 4'-(4-((11-бромундекан)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридина **4d** (3,6 ммоль) и 0.09 г азидата натрия (14.3 ммоль) получили 1.8 г (96%) целевого вещества **45d** в виде серого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.75-8.77 (м, 6H, 6,6''-тпуН, 3',5',3,3''-тпуН), 7.90-7.98 (м, 4H, 4,4''-тпуН, 3,5-АгН), 7.41 (дд, 2H, $J_1 = 8.81$ Гц, $J_2 = 5.43$ Гц, 5,5''-тпуН), 7.01-7.03 (м, 2H, 2,6-АгН), 4.02 (т, 2H, $J = 6.51$ Гц, OCH_2), 3.26 (т, 2H, $J = 7.05$ Гц, CH_2N), 1.24-1.85 (м, 18H, $(\text{CH}_2)_9$). HRMS (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O M}+\text{H}^+$): 521.3032, масса найденная ($\text{M}+\text{H}^+$): 521.3023.

4.34. Общая методика синтеза 5-((1-((4-([2,2':6',2''-терперридин]-4'-ил)фенокс)алкил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазолов (47)

К раствору 5-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **46** в 3 мл дихлорметана в инертной атмосфере добавили растворы пентагидрата сульфата меди (II) в 0.2 мл дистиллированной воды и аскорбата натрия в 0.1 мл дистиллированной воды. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 30 минут в инертной атмосфере, после чего добавили раствор 4'-(4-(ω -азидоалкил)окси)фенил)-2,2':6',2''-терперридинов **47** в 3 мл дихлорметана. Далее полученную реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч до выпадения осадка, затем осадок отфильтровывали и промывали водой. Полученный

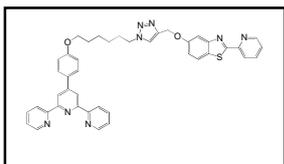
остаток растворяли в 2 мл ДМФА и при интенсивном перемешивании прикапывали раствор натриевой соли ЭДТА в 8 мл дистиллированной воды, после чего оставляли реакцию на 24 ч. Затем ДМФА упаривали, полученный остаток суспендировали в воде и экстрагировали хлороформом (3*30), объединенные органические фракции сушили над безводным Na_2SO_4 , после чего растворитель удаляли.

4.34.1 Синтез 5-((1-(4-(4-([2,2':6',2''-терперидин]-4'-ил)фенокси)бутил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (47а)



Из 0.1 г 4'-(4-(4-азидобутил)фенил)-2,2':6',2''-терперидина **45a** (0.24 ммоль), 0.06 г 5-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **46** (0.22) ммоль, 0.11 г пентагидрата сульфата меди (0.46 ммоль), 0.05 г аскорбата натрия (0.24 ммоль) и 1.25 г этилендиаминтетраацетата натрия (3.36 ммоль) получили 0.06 г (38%) целевого вещества **47a** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.71-8.80 (м, 6H, 3,3'',3',5',6,6''-тпуН), 8.69 (уш. с., 1H, 6-Пу), 8.32 (д, 1H, $J = 7,61$ Гц, 3-Пу), 7.91-7.95 (м, 5H, 3,5-тпу, 4,4''-тпу, 5-Ар), 7.81-7.83 (м, 1H, 4-Пу), 7.69 (с, 1H, СНН), 7.53 (с, 1H, 8-Ар), 7.34-7.39 (м, 4H, 8-Ар, 5,5''-тпу, 5-Пу), 7.18 (д, 1H, $J = 9,06$ Гц, 7-Ар), 7.00 (д, 2H, $J = 7,75$ Гц, 2,6-АрН), 5.33 (с, 2H, CH_2O), 4.51 (т, 2H, $J = 6,74$ Гц, OCH_2), 4.06-4.09 (м, 2H, CH_2N), 2.71-2.22 (м, 2H, OCH_2CH_2), 1.81-1.90 (м, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 167.28 (с, 1C), 159.68 (с, 1C), 156.71 (с, 2C), 155.92 (с, 1C), 155.85 (с, 2C), 155.28 (с, 1C), 151.50 (с, 1C), 149.83 (с, 1C), 149.61 (с, 2C), 149.23 (с, 1C), 143.93 (с, 1C), 137.59 (с, 2C), 136.95 (с, 1C), 132.66 (с, 1C), 129.15 (с, 2C), 128.26 (с, 1C), 124.92 (с, 1C), 124.24 (с, 1C), 123.14 (с, 2C), 122.73 (с, 1C), 121.68 (с, 2C), 121.51 (с, 1C), 119.93 (с, 2C), 115.59 (с, 2C), 114.12 (с, 1C), 105.66 (с, 1C), 72.34 (с, 1C), 66.96 (с, 1C), 50.15 (с, 1C), 27.21 (с, 1C), 26.16 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}$ $M+H$): 689.2442, масса найденная ($M+H$): 689.2442. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$)): 294 (6375), 316 (5125).

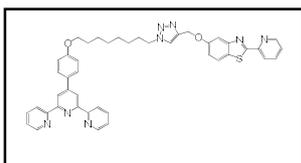
4.34.2. Синтез 5-((1-(6-(4-([2,2':6',2''-терперидин]-4'-ил)фенокси)гексил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (47b)



Из 0.1 г 4'-(4-(6-азидогекса)фенил)-2,2':6',2''-терперидина **45b** (0.22 ммоль), 0.06 г 5-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **46** (0.22) ммоль, 0.12 г пентагидрата сульфата меди (0.48 ммоль), 0.04 г аскорбата натрия (0.22 ммоль) и 1.15 г этилендиаминтетраацетата натрия (3.22 ммоль) получили 0.07 г (45%) целевого вещества **55b** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.73-8.91 (м, 6H, 3,3'', 3', 5', 6, 6''-тпуН), 8.65 (д, 1H, $J=3,5$ Гц, 6-Пу), 8.29 (д, 1H, $J=7,4$ Гц, 3-Пу), 8.04-

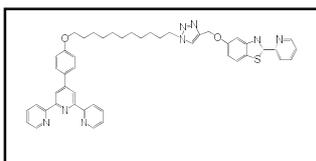
8.09 (м, 2H, 5-Ar, 5-Ar-тpу), 7.94 (д, 3H, J= 8,6 Гц, 3-Ar-тpу, 4,4"-тpу), 7.83 (д, 1H, J=7,2 Гц, 4-Py), 7.65 (с, 1H, CHN), 7,45-7,51 (м, 3H, 8-Ar, 5,5"- тpу), 7.39 (д, 1H, J= 4,1 Гц, 5-Py), 7.15 (д, 1H, J= 8,0 Гц, 7-Ar), 6.98 (с, 2H, 2,6-ArH), 5.29 (с, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 4.40 (т, 2H, J= 6,7 Гц, OCH_2), 3.90-3.97 (м, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{N}}$), 1.21-1.97 (м, 8H, $(\text{CH}_2)_4$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 167.23 (с, 1C), 159.80 (с, 1C), 156.13 (с, 2C), 156.03 (с, 1C), 155.72 (с, 2C), 154.49 (с, 1C), 151.66 (с, 1C), 150.22 (с, 1C), 149.60 (с, 2C), 149.21 (с, 1C), 143.80 (с, 1C), 137.67 (с, 2C), 136.67 (с, 1C), 132.72 (с, 1C), 129.39 (с, 2C), 128.19 (с, 1C), 125.10 (с, 1C), 124.92 (с, 1C), 123.72 (с, 2C), 122.68 (с, 1C), 121.14 (с, 2C), 120.42 (с, 1C), 118.44 (с, 2C), 115.01 (с, 2C), 114.07 (с, 1C), 105.22 (с, 1C), 67.64 (с, 1C), 62.69 (с, 1C), 50.36 (с, 1C), 30.18 (с, 1C), 28.95 (с, 1C), 26.19 (с, 1C), 25.49 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2\text{S M}+\text{H}$): 717.2741, масса найденная (M+H): 717.2755. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 298 (5010), 322 (3920).

4.34.3 Синтез 5-((1-(8-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)октил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (47с)



Из 0.1 г 4'-(4-(8-азидооктил)фенил)-2,2':6',2''-терперридина **45с** (0.21 ммоль), 0.05 г 5-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **46** (0.21 ммоль), 0,11 г пентагидрата сульфата меди (0.42 ммоль), 0.04 г аскорбата натрия (0.21 ммоль) и 0.63 г этилендиаминтетраацетата натрия (1.68 ммоль) получили 0.10 г (67%) целевого вещества **55с** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.80-8.91 (м, 6H, 3,3", 3', 5', 6, 6"-тpуH), 8.66 (д, 1H, J=4,5 Гц, 6-Py), 8.29 (д, 1H, J=7,9 Гц, 3-Py), 8.09 (д, 1H, J=11,6 Гц, 5-Ar), 7.94-8.00 (м, 4H, 3,5-Ar тpу, 4,4"-тpу), 7.82 (т, 1H, J=7 Гц, 4-Py), 7.65 (с, 1H, CHN), 7.50-7.52 (м, 3H, 8-Ar, 5,5"- тpу), 7.36 (дд, 1H, J $_1$ = 6,9 Гц, J $_2$ = 5,1 Гц, 5-Py), 7.16 (дд, 1H, J $_1$ = 8,9 Гц, J $_2$ = 2,3 Гц, 7-Ar), 6.98 (д, 2H, J= 7,3 Гц, 2,6-ArH), 5.31 (с, 2H, $\underline{\text{CH}_2\text{O}}$), 4.38 (т, 2H, J= 7,2 Гц, OCH_2), 3.99 (т, 2H, J=6.2 Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{N}}$), 1,25-1,95 (м, 12H, $(\text{CH}_2)_6$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., CDCl_3): 160.21 (с, 1C), 160.62 (с, 1C), 156.74 (с, 2C), 156.62 (с, 1C), 155.91 (с, 2C), 153.26 (с, 1C), 151.47 (с, 1C), 150.68 (с, 1C), 149.59 (с, 2C), 149.17 (с, 1C), 143.75 (с, 1C), 137.56 (с, 2C), 136.96 (с, 1C), 133.55 (с, 1C), 129.11 (с, 2C), 128.96 (с, 1C), 124.93 (с, 1C), 124.21 (с, 1C), 123.65(с, 2C), 122.11 (с, 1C), 120.42 (с, 2C), 119.93 (с, 1C), 116.46 (с, 2C), 115.06 (с, 2C), 113.94 (с, 1C), 105.62 (с, 1C), 72.23 (с, 1C), 68.03 (с, 1C), 50.48 (с, 1C), 29.69 (с, 2C), 29.06 (с, 1C), 28.85 (с, 1C), 26.37 (с, 1C), 25.88 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{O}_2\text{S M}+\text{H}$): 745.3053, масса найденная (M+H): 745.3068. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 296 (4950), 323 (3775).

4.34.4 Синтез 5-((1-(11-(4-([2,2':6',2''-терперидин]-4'-ил)фенокси)ундецил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола (47d)

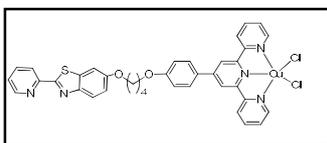


Из 0.1 г 4'-(4-(11-азидобутил)фенил)-2,2':6',2''-терперидина **45d** (0.19 ммоль), 0.05 г 5-(проп-2-ин-1-илокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола **46** (0.19 ммоль), 0.09 г пентагидрата сульфата меди (0.38 ммоль), 0.04 г аскорбата натрия (0.19 ммоль) и 1.0 г этилендиаминтетраацетата натрия (2.66 ммоль) получили 0,10 г (70%) целевого вещества **47d** в виде светло-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.78-8.81 (м, 6H, 3,3'', 3', 5', 6, 6''-тpуH), 8.66 (д, 1H, J=3,9 Гц, 6-Пу), 8.27-8.31 (м, 1H, 3-Пу), 8.04-8.09 (м, 1H, 5-Ar), 7.95-8.00 (м, 4H, 3,5-Ar тpу, 4,4''-тpу), 7.80-7.85 (м, 1H, 4-Пу), 7.63 (с, 1H, CHN), 7.52 (д, 1H, J= 2,4 Гц, 8-Ar), 7.44-7.47 (м, 2H, 5,5''- тpу), 7.36 (дд, 1H, J₁= 7,5 Гц, J₂= 4,9 Гц, 5-Пу), 7.16 (дд, 1H, J₁= 9 Гц, J₂= 2,4 Гц, 7-Ar), 7.00 (д, 2H, J= 8,3 Гц, 2,6-ArH), 5.30 (с, 2H, CH₂O), 4.36 (т, 2H, J= 7,2 Гц, OCH₂), 4.01 (т, 2H, J= 6,4 Гц, CH₂N), 1.21-1.93 (м, 18H, (CH₂)₉). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ, м.д., CDCl₃): 167.27 (с, 1C), 160.10 (с, 1C), 156.75 (с, 2C), 156.38 (с, 1C), 155.78 (с, 2C), 152.98 (с, 1C), 151.50 (с, 1C), 150.79 (с, 1C), 149.60 (с, 2C), 149.04 (с, 1C), 143.74 (с, 1C), 137.60 (с, 2C), 136.95 (с, 1C), 133.67 (с, 1C), 130.47 (с, 2C), 128.45 (с, 1C), 124.91 (с, 1C), 124.22 (с, 1C), 123.76 (с, 2C), 122.56 (с, 1C), 121.40 (с, 2C), 120.42 (с, 1C), 118.18 (с, 2C), 116.44 (с, 2C), 114.87 (с, 1C), 105.12 (с, 1C), 70.10 (с, 1C), 68.09 (с, 1C), 51.50 (с, 1C), 29.34 (с, 6C), 29.23 (с, 1C), 28.96 (с, 1C), 26.01 (с, 1C). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₄₇H₄₆N₈O₂S M+H): 787.3546, масса найденная (M+H): 787.3537. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 293 (7155), 316 (5500).

4.35. Общая методика синтеза координационных соединений (42, 43, 48)

Лиганды **41**, **47** растворяли в 2 мл дихлорметана. Дигидрат хлорида меди (II) или гексагидрат перхлората меди (II) растворяли в 2 мл н-бутанола. К раствору лигандов **41**, **47** медленно прикапывали раствор соли меди (II) до образования двухфазной системы, избегая образования осадка. Реакционную смесь плотно закрывали и оставляли до образования кристаллического осадка при комнатной температуре. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали хлороформом и водой, затем тщательно сушили. В результате реакции были получены светло-зеленые кристаллы комплексов **50**, **51**, **56**.

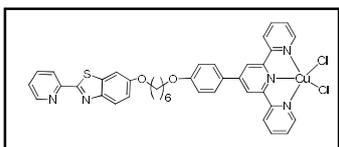
4.35.1.1 Комплекс [6-(4-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)бутокс)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (42a)



Из 0.01 г (0.016 ммоль) лиганда **41a** и 0.003 г (0.016 ммоль) CuCl₂•2H₂O было получено 0,01 г (63%) комплекса **42a**. **Элементный анализ:** C₃₇H₂₉Cl₂CuN₅O₂S: вычислено, %: С, 59.88%; Н, 3.94%; N, 9.44%; обнаружено, %: С, 59.50%; Н, 4.04%; N, 9.27%. T_{пл}=274-276

°С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{37}H_{29}ClCuN_5O_2S$ [M-Cl]): 705.103, масса найденная [M-Cl]: 705.110. **УФ-спектр**: (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 260 (5550), 296 (4630), 335 (7100).

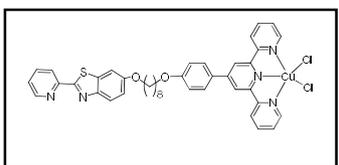
4.35.1.2 Комплекс [6-(6-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)гексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (42b)



Из 0.01 г (0.016 ммоль) лиганда **41b** и 0.003 г (0.016 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,011 г (68%) комплекса **42b**.

Элементный анализ $C_{39}H_{33}Cl_2CuN_5O_2S$: вычислено, %: С, 60.82; Н, 4.32; N, 9.09; обнаружено, %: С, 60.71; Н, 4.31; N, 8.96. $T_{пл}$ =270-272 °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{39}H_{33}ClCuN_5O_2S$ [M-Cl]): 733.134, масса найденная [M-Cl]: 733.142. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 272 (5250), 292 (4680), 329 (6735).

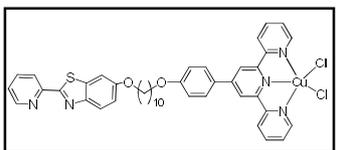
4.35.1.3 Комплекс [6-(8-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)гексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (42c)



Из 0.01 г (0.015 ммоль) лиганда **41c** и 0.003 г (0.015 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,015 г (82%) комплекса **42c**.

Элементный анализ $C_{41}H_{37}Cl_2CuN_5O_2S$: вычислено, %: С, 61.69; Н, 4.67; N, 8.77; обнаружено, %: С, 61.64; Н, 4.72; N, 8.93. $T_{пл}$ =271-273 °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{41}H_{37}ClCuN_5O_2S$ [M-Cl]): 761.165, масса найденная [M-Cl]: 761.172. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 260 (4915), 291 (4635), 333 (7128).

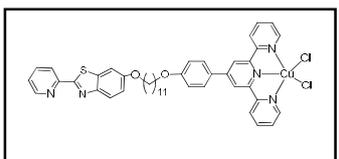
4.35.1.4 Комплекс [6-(10-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)гексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (42d)



Из 0.01 г (0.014 ммоль) лиганда **41d** и 0.003 г (0.014 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,012 г (76%) комплекса **42d**.

Элементный анализ $C_{43}H_{41}Cl_2CuN_5O_2S$: вычислено, %: С, 62.50; Н, 5.00; N, 8.48; обнаружено, %: С, 62.44; Н, 5.15; N, 8.23. $T_{пл}$ =270-272 °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{43}H_{41}ClCuN_5O_2S$ [M-Cl]): 789.197, масса найденная [M-Cl]: 789.194. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 269 (5270), 291 (4870), 335 (5396).

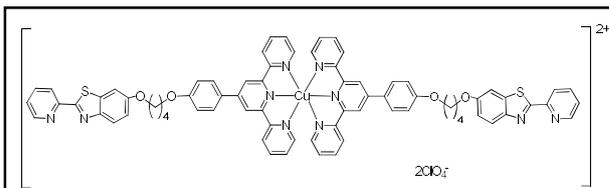
4.35.1.5 Комплекс [6-(11-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)гексокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (42e)



Из 0.01 г (0.014 ммоль) лиганда **41e** и 0.002 г (0.014 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,013 г (79%) комплекса **42e**.

Элементный анализ: $C_{44}H_{43}Cl_2CuN_5O_2S$: вычислено, %: С, 62.89; Н, 5.16; N, 8.33; обнаружено, %: С, 62.63; Н, 4.86; N, 8.34. $T_{пл}$ =268-270 °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{44}H_{43}ClCuN_5O_2S$ [M-Cl]): 803.212, масса найденная [M-Cl]: 803.220. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 265 (5100), 298 (4680), 330 (6204).

4.35.2.1. Бис[6-(4-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)бутокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол перхлорат меди (II) (43a)



Из 0.02 г (0.032 ммоль) лиганда **41a** и 0.012 г (0.032 ммоль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,021 г (72%) комплекса **43a**.

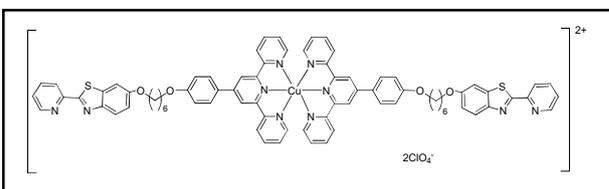
Элементный анализ $\text{C}_{74}\text{H}_{58}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2$:

вычислено, %: С, 60.14; Н, 3.96; N, 9.48; обнаружено, %: С, 60.06; Н, 4.08; N, 9.11.

$T_{\text{пл}}=282-284$ °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($\text{C}_{37}\text{H}_{29}\text{ClCuN}_5\text{O}_6\text{S}$ ([M-L-ClO₄]): 769.082,

масса найденная ([M-L-ClO₄): 769.110. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 271 (3260), 284 (3640), 334 (4153).

4.35.2.2. Бис[6-(6-(4-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)бутокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол перхлорат меди (II) (43b)



Из 0.02 г (0.032 ммоль) лиганда **41b** и 0.012 г (0.032 ммоль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,005 г (35%) комплекса **43b**.

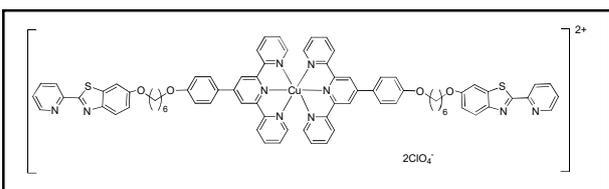
Элементный анализ $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2$:

вычислено, %: С, 61.07; Н, 4.34; N, 9.13; обнаружено, %: С, 61.16; Н, 4.32; N, 8.99.

$T_{\text{пл}}=284-286$ °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{ClCuN}_5\text{O}_6\text{S}$ ([M-L-ClO₄): 797.114,

масса найденная ([M-L-ClO₄): 797.119. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 265 (3160), 288 (3760), 329 (4085).

4.35.2.3. Бис[6-(8-(4-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)бутокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол перхлорат меди (II) (43c)



Из 0.02 г (0.032 ммоль) лиганда **41c** и 0.012 г (0.032 ммоль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,018 г (64%) комплекса **43c**.

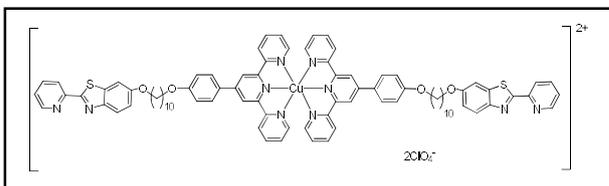
Элементный анализ $\text{C}_{82}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{CuN}_{10}\text{O}_{12}\text{S}_2$:

вычислено, %: С, 61.94; Н, 4.69; N, 8.81; обнаружено, %: С, 61.64; Н, 4.83; N, 8.92.

$T_{\text{пл}}=281-283$ °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($\text{C}_{41}\text{H}_{37}\text{ClCuN}_5\text{O}_6\text{S}$ ([M-L-ClO₄): 825.145,

масса найденная ([M-L-ClO₄): 825.160. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 273 (3290), 288 (3340), 337 (4080).

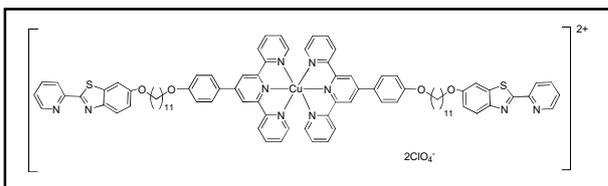
4.35.2.4. Бис[6-(10-(4-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин)-4'-ил)фенокси)бутокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол перхлорат меди (II) (43d)



Из 0.02 г (0.029 ммоль) лиганда **41d** и 0.011 г (0.029 ммоль) $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ было

получено 0,018 г (64%) комплекса **43d**. **Элементный анализ** $C_{86}H_{82}Cl_2CuN_{10}O_{12}S_2$: вычислено, %: С, 62.75; Н, 5.02; N, 8.51; обнаружено, %: С, 62.47; Н, 4.93; N, 8.49. $T_{пл}=280-282$ °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{43}H_{41}ClCuN_5O_6S$ ([M-L-ClO₄]): 853.176, масса найденная ([M-L-ClO₄): 853.180. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 273 (3855), 294 (3585), 334 (6820).

4.35.2.5. Бис[6-(11-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин]-4'-ил)фенокси)бутокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазол перхлорат меди (II) (**43e**)

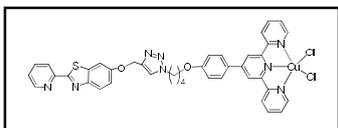


(**43e**)

Из 0.02 г (0.028 ммоль) лиганда **41e** и 0.01 г (0.028 ммоль) $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ было получено 0,014 г (52%) комплекса **43e**.

Элементный анализ $C_{88}H_{86}Cl_2CuN_{10}O_{12}S_2$: вычислено, %: С, 63.13; Н, 5.18; N, 8.37; обнаружено, %: С, 62.92; Н, 5.12; N, 8.26. $T_{пл}=285-287$ °С. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{44}H_{43}ClCuN_5O_6S$ ([M-L-ClO₄): 867.192, масса найденная ([M-L-ClO₄): 967.210. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 267 (3050), 298 (3700), 338 (5590).

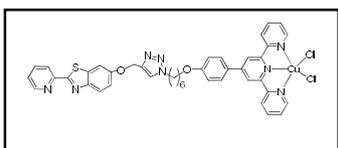
4.35.3.1 Синтез комплекса 5-((1-(4-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин]-4'-ил)фенокси)бутил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (**48a**)



Из 0.02 г (0.03 ммоль) лиганда **47a** и 0.005 г (0.03 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,011 г (44%) комплекса **48a**.

Элементный анализ $C_{40}H_{32}Cl_2CuN_8O_2S$: вычислено, %: С, 58.36; Н, 3.92; N, 13.61; обнаружено, %: С, 58.784; Н, 3.87; N, 13.54. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{40}H_{32}ClCuN_8O_2S$ [M-Cl]): 786.135, масса найденная [M-Cl]: 786.130. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 264 (1780), 291 (1900), 334 (3210), 349 (2790).

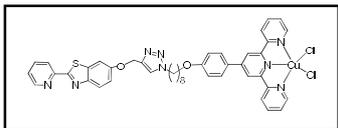
4.35.3.2 Синтез комплекса 5-((1-(6-(4-([2,2':6',2'']-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексил)-1Н-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (**48b**)



Из 0.02 г (0.03 ммоль) лиганда **47b** и 0.005 г (0.03 ммоль) $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ было получено 0,006 г (23%) комплекса **48b**.

Элементный анализ $C_{42}H_{36}Cl_2CuN_8O_2S$: вычислено, %: С, 59.26; Н, 4.26; N, 13.16; обнаружено, %: С, 59.42; Н, 4.30; N, 13.32. **MALDI**: масса рассчитанная ($C_{42}H_{36}ClCuN_8O_2S$ [M-Cl]): 814.167, масса найденная [M-Cl]: 814.160. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль⁻¹•см⁻¹)): 265 (3325), 291 (3325), 334 (5450), 350 (4795).

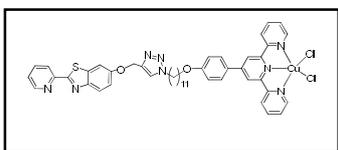
4.35.3.3 Синтез комплекса 5-((1-(8-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)октил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (48c)



Из 0.02 г (0.027 ммоль) лиганда **47c** и 0.005 г (0.027 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,006 г (31%) комплекса **48c**.

Элементный анализ $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_2\text{S}$: вычислено, %: С, 60.10; Н, 4.58; N, 12.74; обнаружено, %: С, 60.16; Н, 4.54; N, 12.70. **MALDI**: масса рассчитанная ($\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{ClCuN}_8\text{O}_2\text{S}$ [M-Cl]): 842.198, масса найденная [M-Cl]: 842.289. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$)): 269 (3985), 298 (4010), 342 (6485), 350 (5795).

4.35.3.4 Синтез комплекса 5-((1-(11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил)-1H-1,2,3-триазол-4-ил)метокси)-2-(пиридин-2-ил)бензо[d]тиазола и хлорида меди (II) (48d)



Из 0.02 г (0.025 ммоль) лиганда **47d** и 0.004 г (0.025 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,008 г (35%) комплекса **48d**.

Элементный анализ $\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{CuN}_8\text{O}_2\text{S}$: вычислено, %: С, 61.26; Н, 5.03; N, 12.16; обнаружено, %: С, 61.31; Н, 5.07; N, 12.25. **MALDI**: масса рассчитанная ($\text{C}_{47}\text{H}_{46}\text{ClCuN}_8\text{O}_2\text{S}$ [M-Cl]): 884.245, масса найденная [M-Cl]: 884.271. **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}\cdot$ см $^{-1}$)): 261 (3290), 291 (3235), 334 (5210), 347 (4815).

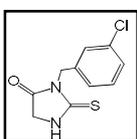
4.36. Синтез гетерометаллических комплексов **44a**, **b** реакцией между комплексом меди (II) **43b** и комплексом Rh (III) **6e**

Раствор 0.008 г комплекса **43b** (0.009 ммоль) в 2 мл ДМСО добавляли к раствору 0.014 г комплекса **6e** (0.018 ммоль) в 5 мл ДМСО, полученную смесь перемешивали при нагревании 60 °С в течении 4 ч. Затем раствор охладили до комнатной температуры, полученную смесь вылили в 4 мл воды и оставили в холодильнике на 48 ч. Полученный осадок отфильтровали, промыли водой и диэтиловым эфиром и сушили под низким давлением. В результате было получено 0.01 г темно-коричневого порошка – смеси комплексов **44a** и **44b**.

4.38. Общая методика получения производных тиогидантоинов **51** и тиомочевин **52**

Бензиламин или замещенный бензиламин растворяют в диэтиловом эфире и к раствору добавляют этилизотиоцианатоацетат. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 часов, а затем твердый осадок отфильтровывают и сушат на воздухе.

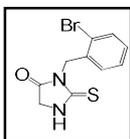
Синтез 3-(2-хлорбензил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (**51b**)



Из 0.31 г (2.1 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (2.1 ммоль) 2-хлорбензиламина получили 0.46 г (96%) белого осадка 3-(2-хлорбензил)-2-

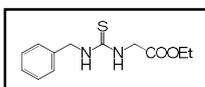
тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.48 (д, 2Н, $J = 7.62$ Гц, Ar), 7.15 (т, 1Н, $J = 7.64$ Гц, Ar), 7.08 (с, 1Н, Ar), 4.90 (с, 2Н, NCH_2Ar), 4.28 (с, 2Н, $\text{NHCH}_2\text{C(O)}$).

4.38.1. Синтез 3-(2-бромбензил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (51e)



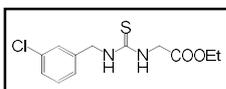
Из 0.23 г (1.61 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (1.61 ммоль) 2-бромбензиламина получили 0.41 г (95%) белого осадка 3-(2-бромбензил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 7.54 (д, 2Н, $J = 7.68$ Гц, Ar), 7.18 (т, 1Н, $J = 7.60$ Гц, Ar), 7.05 (с, 1Н, Ar), 4.94 (с, 2Н, NCH_2Ar), 4.32 (с, 2Н, $\text{NHCH}_2\text{C(O)}$).

4.38.2. Синтез этил((3-бензил)карбамотиол)глицината (52a)



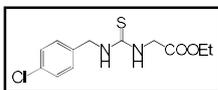
Из 0.41 г (2.8 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (2.8 ммоль) бензиламина получили 0.55 г (86%) белого осадка этил((3-бензил)карбамотиол)глицината. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.23 (с, 1Н, ArNHCS), 7.76 (с, 1Н, CSNHCH₂), 7.47 (т, 2Н, $J = 7.45$ Гц, Ar), 7.41 (т, 1Н, $J = 7.31$ Гц, Ar), 7.27 (д, 2Н, $J = 7.16$ Гц, Ar), 4.66 (уш.с., 2Н, NHCH_2Ar), 4.21 (уш.с, 2Н, $\text{NHCH}_2\text{C(O)}$), 4.09 (к, 2Н, $J = 7.35$ Гц, CH_2CH_3), 1.18 (т, 3Н, $J = 6.68$ Гц, CH_2CH_3)

4.38.3. Синтез этил((3-хлорбензил)карбамотиол)глицината (52c)



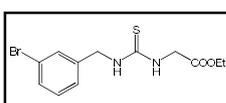
Из 0.31 г (2.1 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (2.1 ммоль) 3-хлорбензиламина получили 0.41 г (86%) белого осадка этил((3-хлорбензил)карбамотиол)глицината. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.27 (с, 1Н, ArNHCS); 7.81 (с, 1Н, CSNHCH₂), 7.45 (д, 1Н, $J = 7.60$ Гц, Ar), 7.28 (д, 2Н, $J = 7.75$ Гц, Ar), 7.05 (д, 1Н, $J = 7.63$ Гц, Ar), 4.66 (уш.с, 2Н, NHCH_2Ar), 4.21 (уш.с, 2Н, $\text{NHCH}_2\text{C(O)}$), 4.09 (кв, 2Н, $J = 7.35$ Гц, CH_2CH_3), 1.18 (т, 3Н, $J = 6.68$ Гц, CH_2CH_3).

4.38.4. Синтез этил((4-хлорбензил)карбамотиол)глицината (52d)



Из 0.31 г (2.1 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (2.1 ммоль) 4-хлорбензиламина получили 0.40 г (85%) белого осадка этил((4-хлорбензил)карбамотиол)глицината. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8.23 (с, 1Н, ArNHCS), 7.76 (с, 1Н, CSNHCH₂), 7.37 (д, 2Н, $J = 8.28$ Гц, Ar), 7.29 (д, 2Н, $J = 8.31$ Гц, Ar), 4.66 (уш.с, 2Н, NHCH_2Ar), 4.21 (уш.с, 2Н, $\text{NHCH}_2\text{C(O)}$), 4.09 (кв, 2Н, $J = 7.35$ Гц, CH_2CH_3), 1.18 (т, 3Н, $J = 6.68$ Гц, CH_2CH_3).

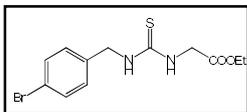
4.38.5. Синтез этил((3-бромбензил)карбамотиол)глицината (52f)



Из 0.23 г (1.61 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (1.61 ммоль) 3-бромбензиламина получили 0.40 г (93%) белого осадка этил((3-бромбензил)карбамотиол)глицината. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.):

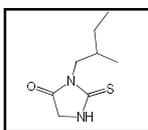
8.21 (с, 1H, ArNHCS), 7.71 (с, 1H, CSNHCH₂), 7.35 (д, 1H, J = 7.60, Ar), 7.24 (д, 2H, J = 7.75 Гц, Ar), 7.01 (д, 1H, J = 7.61 Гц, Ar), 4.66 (уш.с, 2H, NHCH₂Ar), 4.21 (уш.с, 2H, NHCH₂C(O)), 4.09 (кв, 2H, J = 7.35 Гц, CH₂CH₃), 1.18 (т, 3H, J = 6.68 Гц, CH₂CH₃).

4.38.6. Синтез этил((4-бромбензил)карбамотиол)глицината (52g)



Из 0.23 г (1.61 ммоль) этил 2-изотиоцианатоацетата **50** и 0.3 г (1.61 ммоль) 4-бромбензиламина получили 0.37 г (86%) белого осадка этил((4-бромбензил)карбамотиол)глицината. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.23 (с, 1H, ArNHCS), 7.76 (с, 1H, CSNHCH₂), 7.37 (д, 2H, J = 8.28 Гц, Ar), 7.29 (д, 2H, J = 8.31 Гц, Ar), 4.66 (уш.с, 2H, NHCH₂Ar), 4.21 (уш.с, 2H, NHCH₂C(O)), 4.09 (кв, 2H, J = 7.32 Гц, CH₂CH₃), 1.18 (т, 3H, J = 6.68 Гц, CH₂CH₃).

4.39. Синтез 3-(2-метилбутил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (51h)

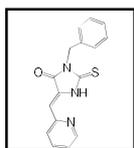


Гидрохлорид этилового эфира глицина (0.53 г, 7 ммоль) растворяли в смеси вода-пиридин 1:1, после чего добавляли триэтиламин (0.71 г, 7 ммоль) и 2-метилбутилизоцианат (0.92 г, 7 ммоль). Смесь перемешивали в течение часа при нагревании, после чего доводили до комнатной температуры. Полученный остаток экстрагировали в смеси толуол, вода. Водную фракцию доводили до pH 6-7, добавлением соляной кислоты и полученную смесь перемешивали при нагревании еще 3 часа. Затем растворитель удаляли наполовину и полученную реакционную смесь доводили до комнатной температуры. Образовавшийся осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из метанола. В результате реакции получили 0.99 г (76 %) 3-(2-метилбутил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она в виде белой соли. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 10.15 (уш.с, 1H, NH), 4.15 (с, 2H, CH₂NH), 3.49-3.57 (м, 2H, CH₂N), 1.89-1.95 (м, 1H, CH₂CHCH₃), 1.24-1.35 (м, 1H, CH₂CH₃), 1.02-1.09 (м, 1H, CH₂CH₃), 0.85 (т, 3H, J = 7.41 Гц, CH₃), 0.81 (д, 3H, J = 6.55 Гц, CH₃). **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₈H₁₅N₂OS [M+H]⁺): 187.09, масса найденная (M+H): 187.10.

4.40. Общая методика получения 3-замещенных-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-онов (56)

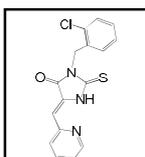
3-замещенные-2-тиогидантоины **51** или тиомочевины **52** (1 экв.) растворяли в 6 мл 2% раствора KOH в этаноле при перемешивании. К полученному раствору по каплям добавляли 2-пиридинкарбальдегид и перемешивали реакционную смесь в течение 1,5 часов. После чего прикапывали 10% раствор соляной кислоты до pH 7. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали этанолом и диэтиловым эфиром.

4.40.1 Синтез 3-бензил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (56a)



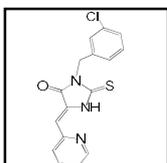
Из 0.3 г (1.56 ммоль) этил((3-бензил)карбамотиол)глицината **52a** и 0.17 г 2-пиридинкарбальдегида (1.45 ммоль) получили 0.41 г (93%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.68 (уш.с, 1H, NH), 8.77 (д, 1H, $J = 4.52$ Гц, Py), 7.90 (т, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.77 (т, 1H, $J = 7.72$ Гц, Py), 7.44-7.54 (м, 2H, Ar), 7.35-7.44 (м, 3H, Ar, Py), 7.26-7.30 (м, 1H, Ar), 6.81 (с, 1H, -CH=), 5.01 (с, 2H, CH₂Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 66.00; H 4.89; N 13.58; S 10.36. Обнаружено, %: C 66.10; H 4.77; N 13.76; S 10.56.

4.40.1. Синтез 3-(2-хлорбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (**56b**)



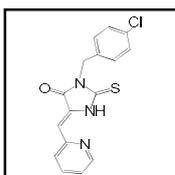
Из 0.3 г (1.24 ммоль) 3-(2-хлорбензил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **51b** и 0.13 г 2-пиридинкарбальдегида (1.24 ммоль) получили 0.34 г (82%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.73 (уш. с, 1H, NH), 8.78 (д, 1H, $J = 4.52$ Гц, Py), 7.90 (т, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.77 (т, 1H, $J = 7.74$ Гц, Py), 7.49 (д, 1H, $J = 7.83$ Гц, Ar), 7.41 (т, 1H, $J = 6.13$ Гц, Py), 7.25-7.33 (м, 2H, Ar), 7.07 (д, 1H, $J = 6.64$ Гц, Ar), 6.82 (с, 1H, -CH=), 5.05 (с, 2H, CH₂Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 58.27; H 3.67; N 12.74; S 9.72. Обнаружено, %: C 58.18; H 3.77; N 12.76; S 9.56.

4.40.2. Синтез 3-(3-хлорбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (**56c**)



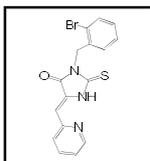
Из 0.3 г (1.24 ммоль) этил((3-хлорбензил)карбамотиол)глицината **52c** и 0.13 г 2-пиридинкарбальдегида (1.24 ммоль) получили 0.36 г (87%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.82 (уш. с, 1H, NH), 8.77 (д, 1H, $J = 4.53$ Гц, Py), 7.89 (т, 1H, $J = 7.74$ Гц, Py), 7.73 (д, 1H, $J = 7.75$ Гц, Py), 7.25-7.42 (м, 4H, Ar, Py), 7.07 (д, 1H, $J = 6.63$ Гц, Ar), 6.79 (с, 1H, -CH=), 5.01 (с, 2H, CH₂Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 58.27; H 3.67; N 12.74; S 9.72. Обнаружено, %: C 58.28; H 3.84; N 12.82; S 9.54.

4.40.3. Синтез 3-(4-хлорбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (**56d**)



Из 0.3 г (1.24 ммоль) этил((4-хлорбензил)карбамотиол)глицината **52d** и 0.13 г 2-пиридинкарбальдегида (1.24 ммоль) получили 0.34 г (84%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.88 (уш.с, 1H, NH), 8.75 (д, 1H, $J = 4.53$ Гц, Py), 7.89 (т, 1H, $J = 7.72$ Гц, Py), 7.75 (д, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.33-7.40 (м, 3H, HAr, Py), 7.25-7.29 (м, 2H, Ar), 6.78 (с, 1H, -CH=), 5.01 (с, 2H, CH₂Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ClN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: C 58.27; H 3.67; N 12.74; S 9.72. Обнаружено, %: C 58.28; H 3.84; N 12.82; S 9.54.

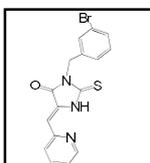
4.40.4. Синтез 3-(2-бромбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (56e)



Из 0.3 г (1.05 ммоль) этил((2-бромбензил)карбамотиол)глицината **52e** и 0.11 г 2-пиридинкарбальдегида (1.05 ммоль) получили 0.30 г (76%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.76 (уш.с, 1H, NH), 8.78 (д, 1H, $J = 4,53$ Гц, Py), 7.91 (т, 1H, $J = 7.72$ Гц, Py), 7.77 (т, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.52 (д, 1H, $J = 7.82$ Гц, Ar), 7.41 (т, 1H, $J = 6.11$ Гц, Py), 7.25-7.33 (м, 2H, Ar), 7.07 (д, 1H, $J = 6.62$ Гц, Ar), 6.86 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.02 (с, 2H, CH_2Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 51.35; Н 3.23; N 11.23; S 8.57.

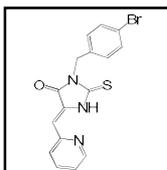
Обнаружено, %: С 51.32; Н 3.34; N 11.62; S 8.32.

4.40.5. Синтез 3-(3-бромбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (56f)



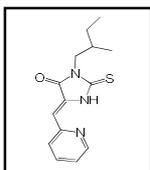
Из 0.3 г (1.05 ммоль) этил((3-бромбензил)карбамотиол)глицината **52f** и 0.11 г 2-пиридинкарбальдегида (1.05 ммоль) получили 0.33 г (84%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.88 (уш.с, 1H, NH), 8.77 (д, 1H, $J = 4,53$ Гц, Py), 7.90 (т, 1H, $J = 7.75$ Гц, Py), 7.77 (д, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.27-7.41 (м, 4H, Ar, Py), 7.11 (д, 1H, $J = 6.6$ Гц, Ar), 6.83 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.08 (с, 2H, CH_2Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 51.35; Н 3.23; N 11.23; S 8.57. Обнаружено, %: С 51.34; Н 3.26; N 11.21; S 8.42.

4.40.6. Синтез 3-(4-бромбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (56g)



Из 0.3 г (1.05 ммоль) этил((4-бромбензил)карбамотиол)глицината **52g** и 0.11 г 2-пиридинкарбальдегида (1.05 ммоль) получили 0.31 г (80%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.88 (уш.с, 1H, NH), 8.77 (д, 1H, $J = 4,53$ Гц, Py), 7.89 (т, 1H, $J = 7.75$ Гц, Py), 7.75 (д, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.33-7.40 (м, 3H, Ar, Py), 7.25-7.29 (м, 2H, Ar), 6.78 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 5.08 (с, 2H, CH_2Ar). **Элементный анализ:** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{OS}$. Вычислено, %: С 51.35; Н 3.23; N 11.23; S 8.57. Обнаружено, %: С 51.46; Н 3.29; N 11.25; S 8.64.

4.40.7. Синтез 3-(4-бромбензил)-5-((Z)-2-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (56h)



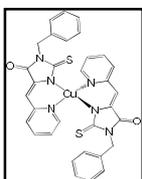
Из 0.3 г (1.60 ммоль) 3-(2-метилбутил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она **51h** и 0.17 г 2-пиридинкарбальдегида (1.60 ммоль) получили 0.40 г (90%) оранжевого осадка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.68 (уш.с, 1H, NH), 8.74 (д, 1H, $J = 4,53$ Гц, Py), 7.88 (т, 1H, $J = 7.75$ Гц, Py), 7.78 (д, 1H, $J = 7.73$ Гц, Py), 7.38 (т, 1H, $J = 6.21$ Гц, Py), 6.73 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 3.57-3.72 (м, 2H, CH_2N),

1.92-2.02 (м, 1H, $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$), 1.30-1.41 (м, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$); 1.08-1.18 (м, 1H, $\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_3$), 0.77-0.89 (м, 6H, CH_3). HRMS (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OS M}+\text{H}$): 276.1170, масса найденная ($\text{M}+\text{H}$): 276.1159.

4.41. Общая методика получения координационных соединений (57)

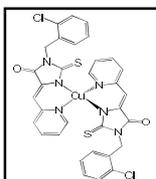
Лиганды **56** (1 экв.) растворяли в 4 мл дихлорметана. Ацетилацетонат меди (II) (1 экв.) растворяли в 4 мл дихлорметана. Раствор $\text{Cu}(\text{acac})_2$ медленно прикапывали к раствору лиганда, избегая быстрого осаждения. Реакционную смесь плотно закрывали и давали возможность осесть до кристаллического осадка при температуре 0 °С. Если осадок не образовывался в течение 48 часов, осаждение достигалось путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в реакционную смесь.

4.41.1 Синтез комплекса меди и [3-бензил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (57a)



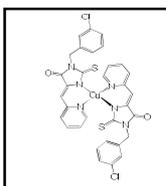
Из 0.02 г ($10.4 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-бензил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **56a** и 0.027 г ($10.4 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.007 г (20%) черных остроконечных кристаллов. Элементный анализ: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CuN}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 58.93%; Н 3.71%; N 12.88%. Обнаружено, %: С 58.49%; Н 3.64%; N 13.05%.

4.41.2 Синтез комплекса меди и [3-(2-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (57b)



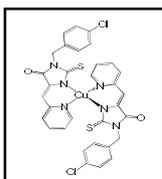
Из 0.02 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(2-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **56b** и 0.010 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.0062 г (56%) черных остроконечных кристаллов. Элементный анализ: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 53.30%; Н 3.07%; N 11.65%. Обнаружено, %: С 53.49%; Н 3.17%; N 11.65%.

4.41.3 Синтез комплекса меди и [3-(3-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (57c)



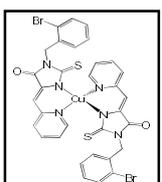
Из 0.02 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(3-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **56c** и 0.010 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.005 г (46%) черных остроконечных кристаллов. Элементный анализ: $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CuN}_6\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: С 53.30%; Н 3.07%; N 11.65%. Обнаружено, %: С 52.98%; Н 3.34%; N 11.71%.

4.41.4 Синтез комплекса меди и [3-(4-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (57d)



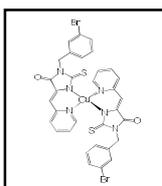
Из 0.02 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(4-хлорбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она **56d** и 0.010 г ($6.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.006 г (54%) черных остроконечных кристаллов. **Элементный анализ:** $C_{32}H_{24}Cl_2CuN_6O_2S_2$. Вычислено, %: С 53.30%; Н 3.07%; N 11.65%. Обнаружено, %: С 53.62%; Н 3.35%; N 11.46%.

4.41.5 Синтез комплекса меди и [3-(2-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (**57e**)



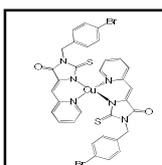
Из 0.02 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(2-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она **56e** и 0.015 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.005 г (20%) черных остроконечных кристаллов. **Элементный анализ:** $C_{32}H_{24}Br_2CuN_6O_2S_2$. Вычислено, %: С 47.45%; Н 2.74%; N 10.37%. Обнаружено, %: С 47.49%; Н 2.64%; N 10.54%.

4.41.6 Синтез комплекса меди и [3-(3-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (**57f**)



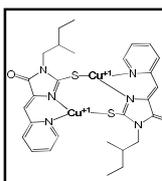
Из 0.02 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(3-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она **56f** и 0.015 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.005 г (20%) черных остроконечных кристаллов. **Элементный анализ:** $C_{32}H_{24}Br_2CuN_6O_2S_2$. Вычислено, %: С 47.45%; Н 2.74%; N 10.37%. Обнаружено, %: С 47.69%; Н 2.44%; N 10.35%.

4.41.7 Синтез комплекса меди и [3-(4-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она (**57g**)



Из 0.02 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) 3-(4-бромбензил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она **56g** и 0.015 г ($5.83 \cdot 10^{-2}$ ммоль) ацетилацетоната меди (II) получили 0.005 г (20%) черных остроконечных кристаллов. **Элементный анализ:** $C_{32}H_{24}Br_2CuN_6O_2S_2$. Вычислено, %: С 47.45%; Н 2.74%; N 10.37%. Обнаружено, %: С 47.10%; Н 2.89%; N 10.34%.

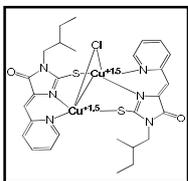
4.42. Синтез биядерного комплекса меди и бис[3-(2-метилбутил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4Н-имидазол-4-она] (**58a**)



Лиганд **56h** (0.02 г, $7.2 \cdot 10^{-2}$ ммоль) растворяли в 4 мл дихлорметана. Ацетилацетонат меди (II) (0.019 г, $7.2 \cdot 10^{-2}$ ммоль) также растворяли в 4 мл дихлорметана. После чего раствор соли медленно прикапывали к раствору лиганда до образования двухфазной системы. Осаждение целевого комплекса **58a** достигалось путем медленной диффузии паров диэтилового эфира в реакционную смесь. После чего полученные темные красно-коричневые микрокристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. В результате было получено

0.009 г (35%) целевого вещества **66a**. **Элементный анализ:** $C_{28}H_{32}Cu_2N_6O_2S_2$: вычислено, %: С 49.76%; Н 4.77%; N 12.44%; обнаружено, %: С 49.49%, Н 4.34%, N 12.25%.

4.43. Синтез хлоридного биядерного комплекса меди и бис[3-(2-метилбутил)-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она] (**58b**)



Лиганд **56h** (0.02 г, $7.2 \cdot 10^{-2}$ ммоль) растворяли в 4 мл дихлорметана.

Хлорид меди (II) (0.012 г, $7.2 \cdot 10^{-2}$ ммоль) растворяли в 4 мл н-бутанола.

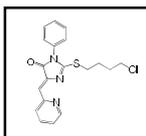
После чего раствор соли медленно прикапывали к раствору лиганда до образования двухфазной системы. Реакционная смесь плотно закрывали и

оставляли при комнатной температуре до образования осадка. Полученные темно-зеленные кристаллы комплекса **58b** отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. В результате было получено 0.006 г (27%) целевого вещества **66b**. **Элементный анализ:** $C_{28}H_{32}ClCu_2N_6O_2S_2$: вычислено, %: С 47.22%, Н 4.49%, N 11.81%; обнаружено, %: С 47.0%, Н 4.21%, N 11.68%.

4.44. Общая методика синтеза (Z)-2-((ω-хлоралкил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-онов (**60**)

К раствору производных 2-тиогидантоинов **59** (1 экв.) и Cs_2CO_3 (3 экв.) в ацетонитриле нагревают до $80^{\circ}C$ и при перемешивании прикапывают избыток бромхлоралканов. Реакционную смесь перемешивают в течение 40 ч при температуре $80^{\circ}C$. После чего, неорганический осадок отфильтровывают, ацетонитрил упаривают, а полученное маслянистое вещество перекристаллизовывают из этилового спирта.

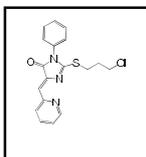
4.44.1. Синтез (Z)-2-((4-хлорбутил)тио)-1-фенил-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (**60a**)



Из 0.3 г (Z)-3-фенил-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59a** (1.22 ммоль), 1.2 г (3.66 ммоль) Cs_2CO_3 и 0.83 г (4.88 ммоль) 1-бром-4-

хлорбутана было получено 0.33 г (73%) (Z)-2-((4-хлорбутил)тио)-1-фенил-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она **60a** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.86 (д, 1H, $J = 8.01$ Гц, Н_{Py}), 8.77 (д, 1H $J = 4.65$ Гц, Н_{Py}), 7.92 (т, 1H, $J = 7.76$ Гц, Н_{Py}), 7.43-7.55 (м, 3H, Н_{Py}, H_{Ar}), 7.31-7.39 (м, 3H, H_{Ar}), 7.26 (с, 1H, -CH=CH₂), 3.59-3.65 (м, 2H, CH₂Cl), 3.41 (т, 2H, $J = 7.06$ Гц, SCH₂), 1.92-2.09 (м, 4H, (CH₂)₂). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 372.0859. $C_{19}H_{18}ClN_3OS$, масса найденная: ([M+H]) 372.0867.

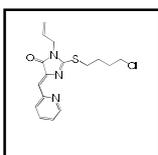
4.44.2. Синтез (Z)-2-((3-хлорпропил)тио)-1-фенил-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (**60b**)



Из 0.3 г (Z)-3-фенил-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она

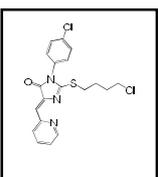
59a (1.22 ммоль), 1.2 г (3.66 ммоль) Cs₂CO₃ и 0.77 г (4.88 ммоль) 1-бром-3-хлорбутана было получено 0.11 г (25%) (*Z*)-2-((4-хлорпропил)тио)-1-фенил-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-она **60b** в виде желтого порошка. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.86 (д, 1H, J = 8.06 Гц, НРy), 8.69 (д, 1H J = 4.71 Гц, НРy), 7.73-7.79 (м, 1H, НРy), 7.43-7.55 (м, 3H, НРy, НАr), 7.34 (дд, 3H, J₁ = 8.14 Гц, J₂ = 1.18 Гц, НАr), 7.24 (с, 1H, -CH=CH₂), 3.70 (т, 2H, J = 6.00 Гц, CH₂Cl), 3.49 (т, 2H, J = 7.10 Гц, SCH₂), 2.33-2.41 (м, 2H CH₂). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 358.0703. C₁₈H₁₆ClN₃OS, масса найденная: ([M+H]) 358.0721.

4.44.3. Синтез (*Z*)-1-аллил-2-((4-хлорбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-она (**60c**)



Из 0.3 г (*Z*)-3-аллил-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59b** (1.2 ммоль), 1.2 г (3.6 ммоль) Cs₂CO₃ и 0.82 г (4.8 ммоль) 1-бром-4-хлорбутана было получено 0.17 г (43%) (*Z*)-1-аллил-2-((4-хлорбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-она **60c** в виде желтого порошка. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.77 (д, 1H, J = 8.01 Гц, НРy), 8.64 (д, 1H, J = 4.59 Гц, НРy), 7.74-7.82 (м, 1H, НРy), 7.21-7.26 (м, 1H, НРy), 7.14 (с, 1H, -CH=), 5.74-5.89 (м, 1H, -CH=CH₂), 5.20-5.28 (м, 2H, -CH=CH₂), 4.19-4.26 (м, 2H, NCH₂), 3.62 (т, 2H, J = 6.20 Гц, CH₂Cl), 3.36-3.44 (м, 2H, SCH₂), 1.92-2.11 (м, 4H, (CH₂)₂). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 336.0859. C₁₆H₁₈ClN₃OS, масса найденная: ([M+H]) 336.0871.

4.44.4. Синтез (*Z*)-1-(4-хлорфенил)-2-((4-хлорбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-она (**60d**)



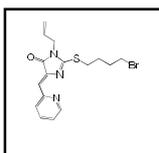
Из 0.3 г (*Z*)-3-(4-хлорфенил)-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59d** (1.02 ммоль), 1.0 г (3.06 ммоль) Cs₂CO₃ и 0.7 г (4.08 ммоль) 1-бром-4-хлорбутана было получено 0.09 г (23%) (*Z*)-1-(4-хлорфенил)-2-((4-хлорбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-она **60d** в виде желтого порошка. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.80 (д, 1H, J = 8.01 Гц, НРy), 8.66-8.70 (м, 1H, НРy), 7.76 (тд, J₁ = 7.79 Гц, J₂ = 1.77 Гц, НРy), 7.23 (ддд, 1H J₁ = 7.44 Гц, J₂ = 4.84 Гц, J₃ = 1.10 Гц, НРy), 7.46-7.51 (м, 2H, НАr), 7.20-7.32 (м, 2H, НАr), 7.16 (с, 1H, -CH=), 3.62 (т, 2H, J = 6.21 Гц, CH₂Cl), 3.36-3.42 (м, 2H, SCH₂), 1.92-2.23 (м, 4H, (CH₂)₂). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 406.0469. C₁₉H₁₇Cl₂N₃OS, масса найденная: ([M+H]) 406.0475.

4.45. Общая методика синтеза (*Z*)-2-((ω-бромалкил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1*H*-имидазол-5(4*H*)-онов (**61**)

К раствору 2-тиогидантоинов **59** в ДМФА при температуре 0 °С при перемешивании добавляют K₂CO₃ и затем по каплям вводят избыток α,ω-дибромалканов. Реакционную

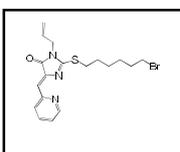
смесь перемешивали в течение 2 ч. при температуре 0 °С после чего реакционную смесь доводили до комнатной и перемешивали еще 8 ч. После этого к смеси добавляли 50 мл воды и полученный осадок отфильтровывали и промывали водой и диэтиловым эфиром. Маточный расторупаривали, а полученный остаток экстрагировали в смеси дихлорметан: вода (1:1). Органические фракции упаривают и сушат над сульфатом натрия.

4.45.1. Синтез (Z)-1-аллил-2-((4-бромбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (61a)



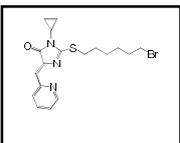
Из 0.3 г (Z)-3-аллил-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59b** (1.2 ммоль), 0.5 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 и 0.44 г (2.04 ммоль) 1,4-дибромбутана было получено 0.2 г (43%) (Z)-1-аллил-2-((4-бромбутил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она **61a** в виде желтого масла. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.75 (д, 1H, $J = 8.01$ Гц, НРу), 8.63 (д, 1H, $J = 4.59$ Гц, НРу), 7.75 (тд, 1H, $J_1 = 7.78$ Гц, $J_2 = 1.74$ Гц, НРу), 7.22 (ддд, 1H $J_1 = 6.80$ Гц, $J_2 = 5.52$ Гц, $J_3 = 0.95$ Гц, НРу), 7.10 (с, 1H, $-CH=$), 5.73-5.88 (м, 1H, $-CH=CH_2$), 5.18-5.27 (м, 2H, $-CH=CH_2$), 4.22 (д, 2H, $J = 5.5$ Гц, NCH_2), 3.46-3.49 (м, 2H, CH_2Br), 3.37-3.40 (м, 2H, SCH_2), 2.03-2.11 (м, 4H, $(CH_2)_2$). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 380.0354. $C_{16}H_{18}BrN_3OS$, масса найденная: ([M+H]) 380.0367.

4.45.2. Синтез (Z)-1-аллил-2-((6-бромгексил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (61b)



Из 0.3 г (Z)-3-аллил-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59b** (1.2 ммоль), 0.5 г (3.6 ммоль) K_2CO_3 и 0.5 г (2.04 ммоль) 1,6-дибромгексана было получено 0.2 г (42%) (Z)-1-аллил-2-((6-бромгексил)тио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она **61b** в виде желтого масла. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.72-8.80 (м, 1H, НРу), 8.63-8.70 (м, 1H, НРу), 7.75 (т, 1H, $J = 7.78$ Гц, НРу), 7.26 (д, 1H $J = 6.80$ Гц, НРу), 7.12 (с, 1H, $-CH=$), 5.75-5.88 (м, 1H, $-CH=CH_2$), 5.18-5.28 (м, 2H, $-CH=CH_2$), 4.22 (д, 2H, $J = 5.5$ Гц, NCH_2), 3.45-3.49 (м, 2H, CH_2Br), 3.32-3.40 (м, 2H, SCH_2), 1.77-1.95 (м, 6H, $(CH_2)_3$). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 408.0667. $C_{18}H_{22}BrN_3OS$, масса найденная: ([M+H]) 408.0674.

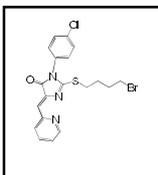
4.45.3. Синтез (Z)-2-((6-бромгексил)тио)-1-циклопропил-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (61c)



Из 0.3 г (Z)-3-циклопропил-5-(пиридин-2-илметил)-1H-тиоксоимидазолидин-4-она **59c** (1.22 ммоль), 0.51 г (3.66 ммоль) K_2CO_3 и 0.51 г (2.07 ммоль) 1,6-дибромгексана было получено 0.2 г (42%) (Z)-2-((6-бромгексил)тио)-1-циклопропил-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она **61c** в виде желтого масла. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.76-8.80 (м, 1H, НРу),

8.63 (д, 1H, J = 4.59 Гц, НРy), 7.75 (т, 1H, J = 7.78 Гц, НРy), 7.24 (д, 1H J = 6.80 Гц, НРy), 7.14 (с, 1H, -CH=), 3.46-3.48 (м, 2H, CH₂Br), 3.32-3.38 (м, 2H, SCH₂), 2.63-2.67 (м, 1H, NCH), 1.02-1.90 (м, 12H, NCHCH₂CH₂, (CH₂)₄). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 408.0667. C₁₈H₂₂BrN₃OS, масса найденная: ([M+H]) 408.0682.

4.45.4. Синтез (Z)-2-((4-бромбутил)тио)-1-(4-хлорфенил)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (61d)



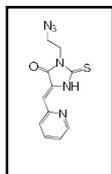
Из 0.3 г (Z)-3-(4-хлорфенил)-5-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-4-она **59d** (1.02 ммоль), 0.42 г (3.06 ммоль) K₂CO₃ и 0.37 г (1.73 ммоль) 1,4-дибромбутана было получено 0.2 г (66%) (Z)-2-((4-бромбутил)тио)-1-(4-хлорбензил)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-

5(4H)-она **61d** в виде желтого масла. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.80 (д, 1H, J = 8.07 Гц, НРy), 8.71 (д, 1H, J = 4.71 Гц, НРy), 7.79 (т, 1H, J = 7.78 Гц, НРy), 7.46-7.51 (м, 2H, HAr), 7.20-7.32 (м, 4H, 2HAr, НРy, -CH=), 3.45-3.51 (м, 2H, CH₂Br), 3.38 (т, 2H, J = 6.72 Гц, SCH₂), 2.02-2.09 (м, 4H, (CH₂)₂). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 449.9964. C₁₉H₁₇BrClN₃OS, масса найденная: ([M+H]) 449.9971.

4.46. Общая методика синтеза N-замещенных 5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-онов (66)

К раствору соответствующего амина в диэтиловом эфире при интенсивном перемешивании прикапывали изотиоцианатоэтилацетат. Смесь перемешивали в течении 3 ч, затем диэтиловый эфир упарили и к полученному остатку добавили 2% раствор KOH в этаноле. К полученной смеси по каплям добавляли 2-пиридинкарбальдегид и перемешивали в течение 12 ч., после чего к раствору добавили 10% соляную кислоту до pH = 7, полученный осадок отфильтровали и сушили на воздухе.

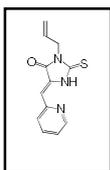
4.46.1 Синтез 3-азидоэтил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (66a)



Из 1.0 г азидоэтиламина (11.6 ммоль), 1.72 г (11.6 ммоль) изотиоцианатоэтилацетата, 0,65 г (11,6 ммоль) твердого KOH, 1,24 г (11.6 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида было получено 1,62 г (51%) 3-азидоэтил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66a** в виде темно-

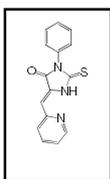
желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 11.47 (уш.с., 1H, NH), 8.66 (д, 1H, J = 4,70 Гц, НРy), 7.73 (тд, 1H, J₁ = 7,83 Гц, J₂ = 1,57 Гц, НРy), 7.40 (д, 1H, J = 7,83 Гц, НРy), 7.25 (ддд, 1H, J₁ = 7,83 Гц, J₂ = 4,70 Гц J₃ = 1,57 Гц, НРy), 6.56 (с, 1H, CH=), 4.13 (т, 2H, J = 5,87 Гц, CH₂N₃), 3.65 (т, 2H, J = 6,26 Гц, CH₂CH₂N₃). **ИК-спектр** (см⁻¹): 3340 (NH), 2102 (N₃), 1720 (C=O), 1614 (C=C). **Элементный анализ**: C₁₁H₁₀N₆OS вычислено: C 48,17%; H 3,67%; N 30,64%, найдено: C 47,96%; H 3,72%; N 30,20%.

4.46.2 Синтез 3-пропаргил-5-((Z)-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (66b)



Из 0,5 г пропаргиламина (9,1 ммоль), 1,35 г (9,1 ммоль) изотиоцианатоэтилацетата, 0,51 г (9,1 ммоль) твердого KOH, 0,97 г (9,1 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида было получено 1,33 г (60%) 3-пропаргил-5-((Z)-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66b** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11,90 (уш.с., 1H, NH), 8,76 (д, 1H, $J = 4,53$ Гц, H α), 7,91 (т, 1H, $J = 7,82$ Гц, H β), 7,77 (д, 1H, $J = 7,63$ Гц, H γ), 7,41 (т, 1H, $J = 5,77$ Гц, H δ), 6,82 (с, 1H, -CH=), 4,59 (с, 2H, NCH_2), 3,28 (с, 1H, $\text{CH}\equiv\text{C}$). **ИК-спектр** (cm^{-1}): 3100 ($\text{CH}\equiv\text{C}$, NH), 1915 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 1610 ($\text{C}=\text{N}$). **Элементный анализ**: $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3\text{OS}$ вычислено: C 59,25%; H 3,70%; N 17,28%; найдено: C 59,14%; H 3,95%; N 17,12%.

4.46.3 Синтез 3-фенил-5-((Z)-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она (66c)

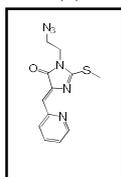


Из 0,5 г анилина (5,4 ммоль), 0,8 г (5,4 ммоль) изотиоцианатоэтилацетата, 0,3 г (5,4 ммоль) твердого KOH, 0,58 г (5,4 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида было получено 1,32 г (87%) 3-фенил-5-((Z)-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66c** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11,68 (уш.с., 1H, NH), 8,71 (д, 1H, $J = 4,42$ Гц, H α), 7,77 (тд, 1H, $J_1 = 7,72$, $J_2 = 1,61$ Гц, H β), 7,36-7,60 (м, 6H, H Ar , H γ), 7,25-7,34 (м, 1H, H δ), 6,64 (с, 1H, -CH=). **Элементный анализ**: $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{OS}$ вычислено: C 64,04%; H 3,94%; N 14,94%, найдено: C 64,01%; H 3,95%; N 14,83%.

4.47. Общая методика синтеза 5-(Z)-2-(метилтио)-5-(пиридин-2-илметилен)-1H-имидазол-4H-онов (63a, b)

К водно-спиртовой взвеси 1 экв. исходных 2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-онов **66a, b** (1 мл воды и 1 мл EtOH на 0,1 г в-ва) добавили KOH (1,2 экв.), затем по каплям при перемешивании добавили 1,1 экв. метилйодида и перемешивали в течение 2 ч. Получившийся осадок отфильтровали, промывали водным раствором KOH, водой и диэтиловым эфиром.

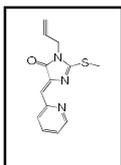
4.47.1. Синтез 5-(Z)-3-(2-азидоэтил)-2-(метилтио)-5-(пиридин-2-илметилен)-1H-имидазол-4H-она (63a)



Из 0,5 г (1,8 ммоль) 3-азидоэтил-5-((Z)-2-пиридилметилен)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66a** и 1,34 мл (2,16 ммоль) метилйодида было получено 0,23 г (44%) 5-(Z)-3-(2-азидоэтил)-2-(метилтио)-5-(пиридин-2-илметилен)-1H-имидазол-4H-она **63a** в виде темно-желтого порошка. **Спектр ЯМР ^1H** (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 8,80 (д, 1H, $J = 8,02$ Гц, H α), 8,70 (д, 1H, $J = 4,70$ Гц, H β), 7,77 (тд, 1H, $J_1 = 7,83$

Гц, $J_2 = 1,56$ Гц, НРy), 7.24 (дд, 1H, $J_1 = 4,89$ Гц, $J_2 = 1,57$ Гц, НРy), 7.17 (с, 1H, -CH=), 3.82 (т, 2H, $J = 6,06$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{N}_3}$), 3.61 (т, 2H, $J = 6,06$ Гц, $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3}$), 2.80 (с, 3H, CH₃). **ИК-спектр** (см⁻¹): 3420 (NH), 2115 (N₃), 1720 (C=O), 1620 (C=C). **Элементный анализ:** C₁₂H₁₂N₆OS вычислено: C 49,99%; H 4,19%; N 29,15%, найдено: C 49,89%; H 4,21%; N 28,89%.

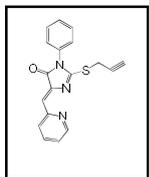
4.47.2. Синтез 5-(Z)-3-(пропаргил)-2-(метилтио)-5-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-4H-она (63b)



Из 0,5 г (3,29 ммоль) 3-пропаргил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66b** и 0,22 мл (3,62 ммоль) метилйодида получили 0,46 г (54%) 5-(Z)-3-(пропаргил)-2-(метилтио)-5-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-4H-она **63b** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР**

¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.96 (д, 1H, $J = 7,24$ Гц, НРy), 8.86 (д, 1H, $J = 5,67$ Гц, НРy), 8.13 (м, 1H, НРy), 7.65 (м, 1H, НРy), 7.33 (с, 1H, -CH=), 4.45 (с, 2H, $\underline{\text{NCH}_2}$), 2.81 (с, 1H, ≡CH-), 2.19 (с, 3H, CH₃). **ИК-спектр** (см⁻¹): 2210 (C≡C), 1720 (C=O), 1615 (C=C). **Элементный анализ:** C₁₃H₁₁N₃OS вычислено: C 60,70%; H 4,28%; N 16,34%. найдено: C 59,39%; H 4,62%; N 15,63%.

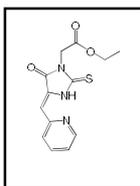
4.48. Синтез (Z)-1-фенил -2-(проп-2-ин-1-илтио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она (63c)



К раствору 0.5 г (1.8 ммоль) 3-фенил-5-((Z)-2-пиридилметил)-2-тиоксотетрагидро-4H-имидазол-4-она **66c** в 50 мл ацетона добавили 1.0 г (7.2 ммоль) карбоната калия и полученную смесь нагревали до 56 °С. После чего, в раствор медленно прикапывали 0.86 г (7.2 ммоль) пропаргилбромида.

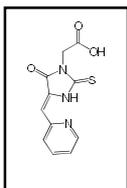
Реакционную смесь кипятили в течение 4 ч, после чего охлаждали до комнатной температуры и экстрагировали из смеси хлорофма:вода. Объединенные органические фракции сушили над Na₂SO₄ и перекристаллизовывали из этанола. В результате было получено 1.28 г (62%) 4(Z)-1-фенил -2-(проп-2-ин-1-илтио)-4-(пиридин-2-илметил)-1H-имидазол-5(4H)-она **63c** в виде ярко-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 8.89 (д, 1H, $J = 8.01$ Гц, НРy), 8.73 (м, 1H, НРy), 7.88 (т, 1H, $J = 7.64$ Гц, НРy), 7.45-7.55 (м, 4H, НРy, HAr), 7.25-7.38 (м, 3H, HAr, -CH=), 4.14 (уш.с., 2H, $\underline{\text{SCH}_2}$), 2.32 (д, 1H, $J = 1.47$ Гц, -C≡CH). **Элементный анализ:** C₁₈H₁₃N₃OS вычислено: C 67,69%; H 4,10%; N 13,16%, найдено: C 67,54%; H 4,01%; N 13,25%. **HRMS** (ESI, m/z): масса рассчитанная (C₁₈H₁₄N₃OS M+H): 320.3803, масса найденная (M+H): 320.3835.

4.49. Синтез (Z)-этил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата (70)



К раствору 1.0 г (7.14 ммоль) этилового эфира глицина **69** в метаноле по каплям добавляли 1.03 г (7.14 ммоль) этилизотиоцианат этилацетата **58**, а затем 0.72 г (7.14 ммоль) триэтиламина. Смесь перемешивали в течение 4 ч, после чего упаривали метанол. К полученному остатку добавляли 25 мл этанола, 0.4 г (7.14 ммоль) твердого КОН и 0.76 г (7.14 ммоль) 2-пиридинкарбальдегида. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, после чего подкисляли 10% HCl до pH = 7, полученный осадок отфильтровывают. В результате было получено 1.55 г (75%) (Z)-этил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **78** в виде ярко-желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 11.56 (уш. с., 1H, NH), 8.68 (д, 1H, J = 4.16 Гц, НРy), 7.76 (тд, J₁ = 7.73 Гц, J₂ = 1.77 Гц, НРy), 7.42 (д, 1H, J = 7.76 Гц, НРy), 7.28 (дд, 1H, J₁ = 4.86 Гц, J₂ = 1.07 Гц, НРy), 6.60 (с, 1H, -CH=), 4.68 (с, 2H, NCH₂), 4.25 (кв, 2H, J = 7.11 Гц, OCH₂), 1.30 (т, 3H, J = 7.12 Гц, OCH₂CH₃). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 292.0678. C₁₃H₁₃BrN₃O₃S, масса найденная: ([M+H]) 292.0685.

4.50. Синтез (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты (**71**)



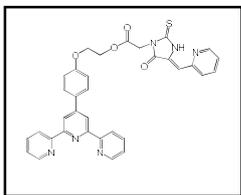
К 10% раствору КОН 5.4 г (96.4 ммоль) в 50 мл воды добавляли 1.55 г (5.3 ммоль) (Z)-этил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **70**, полученный раствор перемешивали в течение 3 ч, после чего полученный осадок отфильтровали. В результате было получено 1.25 г (90%) (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты **79** в виде желтого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, DMSO, d⁶, δ, м.д.): 13.26 (уш. с., 1H, COOH), 11.91 (уш. с., 1H, NH), 8.75 (д, 1H, J = 3.86 Гц, НРy), 7.90 (тд, J₁ = 7.70 Гц, J₂ = 1.81 Гц, НРy), 7.76 (д, 1H, J = 7.87 Гц, НРy), 7.40 (ддд, 1H, J₁ = 7.57 Гц, J₂ = 4.85 Гц, J₃ = 1.08 Гц, НРy), 6.82 (с, 1H, -CH=), 4.51 (с, 2H, NCH₂). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 264.0356. C₁₁H₉N₃O₃S, масса найденная: ([M+H]) 264.0362.

4.51. Общая методика синтеза (Z)-2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокс)алкил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетатов (**72**)

К раствору (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты **71** (1.3 экв) в абсолютном ДМФА добавляли НВТУ (1.95 экв) и DIPEA (2.6 экв). Полученную смесь перемешивали в течение 40 минут в инертной атмосфере, после чего в реакционную смесь добавляли ω-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокс)алкан-1-олов **11**, **68**. Полученную реакционную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 72 ч, потом растворитель отгоняли, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии. (Хроматографическая колонка 15μ 40 г, элюент: петролейный эфир

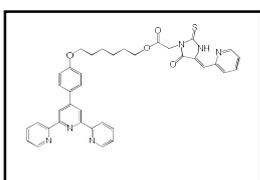
(100%) => петролейный эфир (50%)/этилацетат (50 %) => этилацетат (100%) => метанол (100%) в течение 25 минут).

4.51.1. Синтез (Z)-2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата (72a)



Из 0.1 г (0.27 ммоль) 2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этан-1-ола **68a**, 0.092 г (0.35 ммоль) (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты **71**, 0.2 г (0.52 ммоль) НВТУ и 0.12 мл (0.7 ммоль) DIPEA было получено 0.091 г (55%) (Z)-2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)этил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **72a** в виде светло-желтого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.56 (уш.с. 1H, NH), 8.75 (д, 2H, $J = 3.91$ Гц, 6,6''-тпуН), 8.64-8.70 (м, 5H, 3,3'',3',5'-тпуН, НРу), 7.84-7.92 (м, 4H, 4,4''-тпу, НAr), 7.71 (д, 1H, $J = 1.71$ Гц, НРу), 7.34-7.41 (м, 3H, НРу, 5,5''-тпуН), 7.21-7.25 (м, 1H, НРу), 7.04 (д, 2H, $J = 8.80$ Гц, НAr), 6.58 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 4.77 (с, 2H, NCH_2), 4.56-4.61 (м, 2H, OCH_2), 4.26-4.30 (м, 2H, CH_2O). Спектр ЯМР ^{13}C (δ , м.д., CDCl_3): 176.65 (с, 1C), 166.24 (с, 1C), 162.99 (с, 1C), 158.91 (с, 1C), 155.89 (с, 2C), 155.39 (с, 2C), 152.99 (с, 1C), 149.31 (с, 1C), 148.69 (с, 2C), 136.51 (с, 1C), 130.80 (с, 1C), 129.70 (с, 2C), 128.15 (с, 1C), 126.13 (с, 1C), 123.41 (с, 1C), 122.93 (с, 2C), 122.52 (с, 2C), 120.98 (с, 1C), 118.90 (с, 2C), 114.58 (с, 2C), 112.23 (с, 1C), 108.37 (с, 2C), 65.30 (с, 1C), 63.61 (с, 1C), 41.38 (с, 1C). LC-MS (m/z): масса рассчитанная 615.17. $\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$, масса найденная: $[\text{M}+\text{H}]$ 615.20. HRMS (ESI, m/z): масса рассчитанная ($\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}$ M+H): 615.1736, масса найденная (M+H): 615.1805. УФ-спектр: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л•моль $^{-1}$ •см $^{-1}$)): 291 (1480), 371 (1112), 388 (1160).

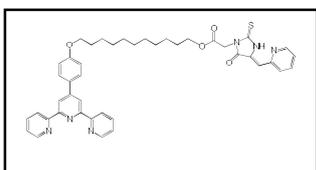
4.51.2. Синтез (Z)-6-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата (72b)



Из 0.1 г (0.27 ммоль) 2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексан-1-ола **68b**, 0.092 г (0.35 ммоль) (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты **71**, 0.2 г (0.52 ммоль) НВТУ и 0.12 мл (0.7 ммоль) DIPEA было получено 0.058 г (38%) (Z)-2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)гексил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **72b** в виде светло-желтого порошка. Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м.д.): 11.52 (уш.с. 1H, NH), 8.75 (д, 2H, $J = 3.80$ Гц, 6,6''-тпуН), 8.63-8.70 (м, 5H, 3,3'',3',5'-тпуН, НРу), 7.85-7.94 (м, 4H, 4,4''-тпу, НAr), 7.71-7.77 (м, 1H, НРу), 7.34-7.43 (м, 3H, НРу, 5,5''-тпуН), 7.02 (д, 2H, $J = 8.79$ Гц, НAr), 6.60 (с, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 4.69 (с, 2H, NCH_2), 4.23 (т, 2H, $J = 6.59$ Гц, OCH_2), 4.03 (т, 2H, $J = 6.51$ Гц, CH_2O), 1.67-1.88 (м, 4H, ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 1.50 (дт, 4H, $J_1 = 14.83$ Гц, $J_2 = 7.44$

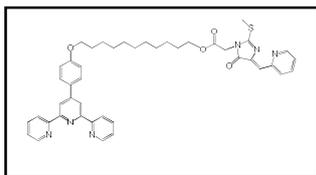
Гц, (CH₂)₂). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ, м.д., CDCl₃): 176.77 (с, 1C), 166.29 (с, 1C), 163.03 (с, 1C), 159.62 (с, 1C), 155.97 (с, 2C), 155.41 (с, 2C), 153.05 (с, 1C), 149.38 (с, 1C), 149.32 (с, 2C), 136.70 (с, 1C), 130.06 (с, 1C), 129.78 (с, 2C), 128.08 (с, 1C), 126.11 (с, 1C), 123.36 (с, 1C), 122.69 (с, 2C), 121.10 (с, 2C), 120.96 (с, 1C), 117.82 (с, 2C), 114.42 (с, 2C), 111.26 (с, 1C), 108.25 (с, 2C), 67.44 (с, 1C), 65.42 (с, 1C), 41.43 (с, 1C), 29.29 (с, 1C), 28.72 (с, 1C), 25.25 (с, 2C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 671,23, C₃₈H₃₄N₆O₄S, масса найденная: ([M+H]) 671.25. **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₃₈H₃₄N₆O₄S M+H): 671,2362, масса найденная (M+H): 671,2430. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 291 (3952), 368 (2620), 388 (2836).

4.51.3. Синтез (Z)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил 2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата (72с)



Из 0.13 г (0.27 ммоль) 2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундекан-1-ола **11**, 0.092 г (0.35 ммоль) (Z)-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)уксусная кислоты **71**, 0.2 г (0.52 ммоль) HBTU и 0.12 мл (0.7 ммоль) DIPEA было получено 0.106 г (62%) (Z)-2-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил-2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **72с** в виде оранжевого порошка. **Спектр ЯМР ¹H** (400 МГц, CDCl₃, δ, м.д.): 11.58 (уш.с. 1H, NH), 8.74 (д, 2H, J = 3.97 Гц, 6,6''-тпуH), 8.64-8.71 (м, 5H, 3,3'',3',5'-тпуH, HPy), 7.85-7.92 (м, 4H, 4,4''-тпу, HAr), 7.74 (тд, 1H, J₁ = 7.72 Гц, J₂ = 1.74 Гц, HPy), 7.34-7.42 (м, 3H, HPy, 5,5''-тпуH), 7.23-7.26 (м, 1H, HPy), 7.03 (д, 2H, J = 8.74 Гц, HAr), 6.59 (с, 1H, -CH=), 4.68 (с, 2H, NCH₂), 4.18 (т, 2H, J = 6.66 Гц, OCH₂), 4.03 (т, 2H, J = 6.57 Гц, CH₂O), 1.78-1.87 (м, 4H, OCH₂CH₂CH₂), 1.62-1.70 (м, 2H, CH₂CH₂O), 1.24-1.53 (м, 12H, (CH₂)₆). **Спектр ЯМР ¹³C** (δ, м.д., CDCl₃): 176.78 (с, 1C), 166.26 (с, 1C), 163.02 (с, 1C), 159.77 (с, 1C), 155.71 (с, 2C), 155.18 (с, 2C), 153.07 (с, 1C), 149.56 (с, 1C), 149.31 (с, 2C), 136.69 (с, 1C), 130.57 (с, 1C), 129.87 (с, 2C), 128.09 (с, 1C), 126.09 (с, 1C), 123.44 (с, 1C), 122.67 (с, 2C), 121.01 (с, 2C), 120.58 (с, 1C), 117.84 (с, 2C), 114.45 (с, 2C), 110.24 (с, 1C), 108.18 (с, 2C), 71.23 (с, 1C), 66.64 (с, 1C), 41.41 (с, 1C), 29.29 (с, 1C), 29.11 (с, 1C), 29.03 (с, 1C), 28.97 (с, 1C), 28.85 (с, 1C), 28.73 (с, 1C), 28.04 (с, 1C), 25.63 (с, 1C), 25.34 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 751,31, C₄₃H₄₄N₆O₄S, масса найденная: ([M+H]) 741.35. **HRMS** (ESI, m/Z): масса рассчитанная (C₄₃H₄₄N₆O₄S M+H): 741,3145, масса найденная (M+H): 741,3220. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ, нм, (ε, л•моль⁻¹•см⁻¹)): 291 (1824), 366 (1148), 390 (1208).

4.52. Синтез (Z)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил 2-(2-(метилтио)-5-оксо-4-(пиридин-2-илметилден)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата (74)

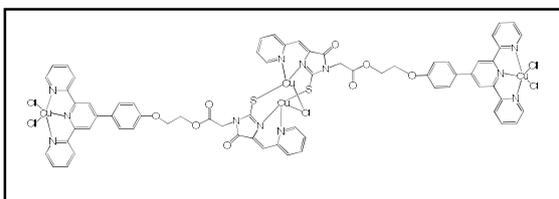


К раствору 0.11 г (0.81 ммоль) K_2CO_3 в 3 мл ДМФА добавляли 0.2 г (0.027 ммоль) (Z)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил 2-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **72c**, после чего при интенсивном перемешивании прикапывали 0.02 мл (0.027 ммоль) метилйодида. Полученную реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч, а затем выливали в ледяную баню. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и диэтиловым эфиром и сушили над сильным вакуумом. В результате было получено 0.18 г (88%) (Z)-11-(4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси)ундецил 2-(2-(метилтио)-(5-оксо-4-(пиридин-2-илметил)-2-тиоксоимидазолидин-1-ил)ацетата **74** в виде темно-желтого порошка. **Спектр ЯМР 1H** (400 МГц, $CDCl_3$, δ , м.д.): 8.80 (д, 1H, $J = 8.06$ Гц, НРу), 8.74 (дд, 2H, $J_1 = 4.08$ Гц, $J_2 = 0.91$ Гц, 6,6''-тпуН), 8.66-8.76 (м, 4H, 3,3'',3',5'-тпуН), 7.85-7.91 (м, 4H, 4,4''-тпу, НАr), 7.72-7.78 (м, 1H, НРу), 7.36 (ддд, $J_1 = 7.43$ Гц, $J_2 = 4.80$ Гц, $J_3 = 1.10$ Гц, НРу), 7.22 (ддд, 1H, $J_1 = 6.80$ Гц, $J_2 = 5.51$ Гц, $J_3 = 1.12$ Гц, НРу), 7.17 (с, 1H, -CH=), 4.37 (с, 2H, NCH_2), 4.18 (т, 2H, $J = 6.69$ Гц, OCH_2), 4.03 (т, 2H, $J = 6.55$ Гц, CH_2O), 2.77 (с, 3H, SCH_3), 1.78 - 1.86 (м, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$), 1.62-1.69 (м, 2H, CH_2CH_2O), 1.24-1.48 (м, 12H, $(CH_2)_6$). **Спектр ЯМР ^{13}C** (δ , м.д., $CDCl_3$): 168.71 (с, 1C), 166.40 (с, 1C), 161.77 (с, 1C), 159.69 (с, 1C), 155.97 (с, 2C), 155.39 (с, 2C), 154.21 (с, 1C), 152.25 (с, 1C), 149.49 (с, 2C), 148.37 (с, 1C), 139.48 (с, 1C), 136.44 (с, 1C), 130.03 (с, 1C), 129.23 (с, 2C), 128.07 (с, 1C), 126.73 (с, 1C), 123.98 (с, 1C), 122.81 (с, 2C), 120.95 (с, 1C), 117.80 (с, 2C), 114.42 (с, 2C), 111.23 (с, 1C), 109.15 (с, 2C), 67.69 (с, 1C), 65.81 (с, 1C), 41.15 (с, 1C), 29.67 (с, 5C), 29.06 (с, 1C), 28.01 (с, 1C), 25.63 (с, 1C), 25.33 (с, 1C), 12.70 (с, 1C). **LC-MS** (m/z): масса рассчитанная 755,34, $C_{44}H_{46}N_6O_4S$, масса найденная: ([M+H]) 755.40. **HRMS** (ESI, m/z): **УФ-спектр**: ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$)): 287 (6160), 367 (2568), 386 (1892).

4.53. Общая методика синтеза координационных соединений (**73**, **75**)

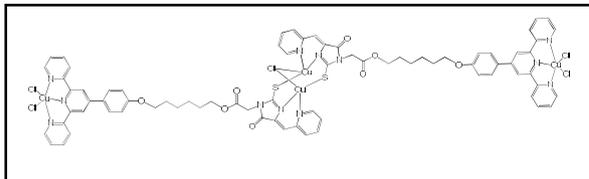
Лиганды **80**, **82** растворяли в 2 мл дихлорметана. Дигидрат хлорида меди (II) растворяли в 2 мл н-бутанола. К раствору лигандов **72**, **74** медленно прикапывали раствор соли меди (II) до образования двухфазной системы, избегая образования осадка. Реакционную смесь плотно закрывали и оставляли до образования кристаллического осадка при комнатной температуре. Полученные кристаллы отфильтровывали, промывали хлороформом и водой, затем тщательно сушили. В результате реакции были получены темно-зеленые кристаллы комплексов **73**, **75**.

4.53.1. Синтез координационного соединения (**73a**)



Из 0.02 г (0.032 ммоль) лиганда **72a** и 0.011 г (0.064 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,017 г (32%) комплекса **73a**. **Элементный анализ:** $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{Cl}_5\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 3\text{CH}_2\text{Cl}_2$: вычислено, %: С 44.56%; Н 2.95%; N 8.66%; обнаружено, %: С 44.62%, Н 2.79%, N 8.38%. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$)): 290 (4132), 359 (4968), 389 (3680), 433 (2448).

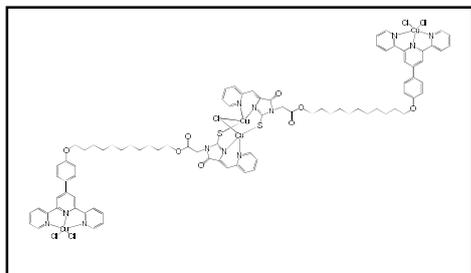
4.53.2. Синтез координационного соединения (73b)



Из 0.02 г (0.03 ммоль) лиганда **72b** и 0.01 г (0.06 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,019 г (40%) комплекса **73b**. **Элементный анализ:** $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{Cl}_5\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$:

вычислено, %: С 48.27%; Н 3.64%; N 8.78%; обнаружено, %: С 48.34%, Н 3.80%, N 8.61%. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$)): 289 (2520), 351 (2960), 387 (1976), 429 (836).

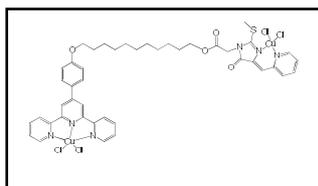
4.53.3. Синтез координационного соединения (73c)



Из 0.02 г (0.027 ммоль) лиганда **72c** и 0.009 г (0.054 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,015 г (31%) комплекса **73c**. **Элементный анализ:**

$\text{C}_{86}\text{H}_{86}\text{Cl}_5\text{Cu}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{S}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ вычислено, %: С 51.88%; Н 4.50%; N 8.34%; обнаружено, %: С 51.66%, Н 4.67%, N 8.35%. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$)): 290 (2320), 351 (3020), 366 (2876), 387 (2116), 436 (260).

4.53.4. Синтез координационного соединения (75)



Из 0.02 г (0.026 ммоль) лиганда **72** и 0.009 г (0.052 ммоль) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ было получено 0,013 г (49%) комплекса **75**. **Элементный анализ:** $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_4\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_4\text{S} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ вычислено, %: С 49.91%; Н 4.33%; N 7.94%; обнаружено, %: С 49.60%, Н 4.56%,

N 7.83%. **УФ-спектр:** ДМСО, (λ , нм, (ϵ , л \cdot моль $^{-1}$ \cdot см $^{-1}$)): 261 (3356), 287 (3140), 337 (3840), 347 (4116).

5. Заключение

На основании проведенного исследования можно сделать следующие выводы

1. Впервые предложены синтетические подходы к новым типам лигандов на основе терпиридинов, содержащих одну или две терминальные дисульфидные или тиацетатные группировки, связанные с фенилтерпиридиновым фрагментом полиметиленовыми, полиэтиленгликольными или триазолсодержащими линкерами.

2. Показано, что полученные фенилтерпиридины с двумя терминальными серосодержащими фрагментами и их комплексы с Rh(III) и Ru(II) способны адсорбироваться на поверхности золотых электродов с образованием ковалентной связи Au-S, причем время адсорбции лигандов с 3,5-дизамещенным бензольным фрагментом минимально, а 2,4-максимально. Для комплекса Rh(III) с 3,5-фенил-терпиридином **36c** продемонстрирована возможность получения на его основе зарядочувствительного наносенсора на основе одномолекулярного транзистора.

3. Разработаны и оптимизированы методы получения дитопных органических лигандов, содержащих комбинации координирующих фрагментов «терпиридин - 2-пиридилбензотиазол» и «терпиридин - 5-пиридилметилен-2-тиоимидазолон».

4. Установлено протекание комплексобразования дитопных лигандов, содержащих фенилтерпиридиновый и 2-пиридил-бензотиазольный фрагменты, с Cu(II) по терпиридиновому фрагменту без участия пиридилбензотиазола, с получением мооядерных медьсодержащих производных.

5. Показано, что в результате реакций терпиридин-содержащих 5-(2-пиридилметилен)-2-тиоимидазолонов с $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ могут быть получены как бис-лигандные тетраядерные комплексы, содержащие два иона меди Cu^{2+} и два иона типа « $\text{Cu}^{1.5+}\text{Cu}^{1.5+}$ », так и биядерные монолигандные комплексы Cu^{2+} .

6. Список литературы

1. Steed J. W., Turner D. R., Wallace K. Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry. *Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA* **2007** 320 p.
2. Atwood J. L., Steed J. W. Encyclopedia of Supramolecular Chemistry. *CRC Press*. **2004**, 1, 1186 p.
3. Kharisov B. I., Martínez P. E., Jimenez-Perez V. M., Kharissova O. V., Martinez B. N., Perez N., Recent advances on ditopic ligands. *J. Coord. Chem.* **2010**, 63(1), 1–25.
4. Kaes C., Katz A., Hosseini M. W. Bipyridine: the most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem. Rev.* **2000**, 100(10), 3553-3590.
5. Swavey S., Brewer K. Comprehensive Coordination Chemistry II. *Pergamon Press*. **2004**, 1, 135–157.
6. Trofimenko S. The coordination chemistry of pyrazole-derived ligands. *Chem. Rev.* **1972**, 72(5), 497-509.
7. Dumur F., Dumas E., Mayer C. R. Targets Heterocyclic Systems. *Italian Society of Chemistry*. **2007**, 11, 70-103.
8. Vos J. G., Kelly J. M., Ruthenium polypyridyl chemistry; from basic research to applications and back again. *Dalton Trans.* **2006**, (41), 4869-4883.
9. Glasson C. R. K., Lindoy L. V., Meehan G. V. Recent developments in the d-block metallo-supramolecular chemistry of polypyridyls. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252(8), 940-963.
10. Leong W. L., Vittal J. J. One-dimensional coordination polymers: complexity and diversity in structures, properties, and applications. *Chem. Rev.* **2011**, 111(2), 688-764.
11. Aakeroy C. B., Champness N. R., Janiak C., Recent advances in crystal engineering. *Cryst. Eng. Comm.* **2010**, 12(1), 22-43.
12. M. Torres-Werle, B. Heinrich, A. Maisee-Francois, S. Bellemin-Laponnaz. Synthesis of alternating metallocopolymers by chiral recognition. *Chirality*. **2019**, 31(11), 1–7.
13. Park J., Pasupathy A. N., Goldsmith J. I., Chang C., Yaish Y., Petta J. R., Rinkoski M., Sethna J. P., Abruña H. D., McEuen P. L., Ralph D. C. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **2002**, 417(6890), 722-725.
14. Summers L. A. The Phenanthrolines. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1978**, 22, 1-69.
15. Sammes P. G., Yahioğlu G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 327-334.
16. Luman C. R., Castellano F. N. Comprehensive Coordination Chemistry. *Elsevier*, Oxford, UK. **2003**, 1, 25-39.
17. G. Anderegg, Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und α , α' -Dipyridyl. *Helv. Chim. Acta.* **1963**, 46(6), 2397-2410.
18. Constable E. V. The coordination chemistry of 2,2':6',2''-terpyridine and higher oligopyridines. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1986**, 30, 69-121.
19. Chelucci G., Thummel R. P. Chiral 2,2'-Bipyridines, 1,10-Phenanthrolines, and 2,2':6',2''-Terpyridines: Syntheses and Applications in Asymmetric Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2002**, 102(9), 3129-3170.
20. Meyer T. J., Huynh M. H. V. The Remarkable Reactivity of High Oxidation State Ruthenium and Osmium Polypyridyl Complexes. *Inorg. Chem.* **2003**, 42(25), 8140-8160.
21. Manna B., Desai A. V., Ghosh S. K. Neutral N-donor ligand based flexible metalorganic frameworks. *Dalton Trans.* 2016, 45(10), 4060–4072.
22. Yoon J., Kim S. K., Singh N. T., Kim K. S. Imidazolium receptors for the recognition of anions. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 355–360.

23. David O., Maisonneuve S., Xie J. Generation of new fluorophore by Click chemistry: synthesis and properties of β -cyclodextrin substituted by 2-pyridyl triazole. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48(37), 6527–6530.
24. Ornelas C., Aranzaes J. R., Salmon L., Astruc D. «Click» Dendrimers: Synthesis, Redox Sensing of Pd(OAc)₂, and Remarkable Catalytic Hydrogenation Activity of Precise Pd Nanoparticles Stabilized by 1,2,3-Triazole-Containing Dendrimers. *J. Chem. Eur.* **2008**, 14(1), 50–64.
25. Hu Y.-Z., Xiang Q., Thummel R. P. Bi-1,10-phenanthrolines and Their Mononuclear Ru(II) Complexes. *Inorg. Chem.* **2002**, 41(24), 3423-3428.
26. Hung C.-Y., Wang T.-L., Shi Z., Thummel R. P., A Friedländer approach to novel 1,10-phenanthrolines and their use as ligands for Ru(II) and Cu(I). *Tetrahedron* **1994**, 50(36), 10685-10692.
27. Singh A. N., Thummel R. P. 1,5-Naphthyridine As a New Linker for the Construction of Bridging Ligands and Their Corresponding Ru(II) Complexes, *Inorg. Chem.* **2009**, 48(14), 6459–6470.
28. Bark T., Thummel R. P. [1,10]-Phenanthroline-2-yl Ketones and Their Coordination Chemistry, *Inorg. Chem.* **2005**, 44(24), 8733-8739.
29. Winter A., Newkome G. R., Schubert U. S., Catalytic Applications of Terpyridines and their Transition Metal Complexes. *ChemCatChem* **2011**, 3(9), 1384–1406.
30. Knight J. C., Prabakaran R., Edwards P. G., Amoroso A. J. Coordination of a new bis-terpyridine ligand with cupric perchlorate yielding a dinuclear M₂L species. *J. Mol. Struct.* **2011**, 989(1), 86–90.
31. Hwang S.-H., Wang P., Moorefield C. N., Godinez L. A., Manriquez J., Bustos E., Newkome G. R., Design, self-assembly, and photophysical properties of pentameric metallomacrocycles: [M₅(N-hexyl[1,2-bis(2,2':6',2''-terpyridin-4-yl)]carbazole)₅][M = Fe(II), Ru(II), and Zn(II)]. *Chem. Commun.* **2005**, 4672–4674.
32. Newkome G. R., Wang P., Moorefield C. N., Cho T. J., Mohapatra P. P., Li S., Hwang S.-H., Lukyanova O., Echegoyen L., Palagallo J. A., Iancu V., Hla S.-W., Nanoassembly of a Fractal Polymer: A Molecular «Sierpinski Hexagonal Gasket», *Science*, **2006**, 312, 1782–1785.
33. Chan Y.-T., Moorefield C. N., Soler M., Newkome G. R. Unexpected Isolation of a Pentameric Metallomacrocycle from the Fe(II)-Mediated Complexation of 120° Juxtaposed 2,2':6',2''-Terpyridine Ligands. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(6), 1768–1771.
34. Chan Y.-T., Li X., Moorefield C. N., Wesdemiotis C., Newkome G. R. Towards Larger Polygonal Architectures: Synthesis and Characterization of Iron(II)- and Ruthenium(II)-Bis(terpyridine) Metallomacrocycles. *Chem. Eur. J.* **2011**, 17(28), 7750–7754.
35. Schultz A., Cao Y., Huang M., Stephen Z., Cheng D., Li X., Moorefield C. N., Wesdemiotis C., Newkome G. R. Stable, trinuclear Zn(II)- and Cd(II)-metallocycles: TWIM-MS, photophysical properties, and nanofiber formation. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 11573–11575.
36. Schultz A., Li X., McCusker C. E., Moorefield C. N., Castellano F. N., Wesdemiotis C., Newkome G. R., Dondorff Rings: Synthesis, Isolation, and Properties of 60°-Directed Bisterpyridine-Based Folded Tetramers. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18(37), 11569-11572.
37. Dobrawa R., Lysetska M., Ballester P., Grune M., Wurthner F. Fluorescent Supramolecular Polymers: Metal Directed Self-Assembly of Perylene Bisimide Building Blocks. *Macromolecules* **2005**, 38, 1315–1325.
38. Wurthner, F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.

39. Gong Y., Zhang S., Geng Y., Niu C., Yin S., Zeng Q., Li M. Orthogonal Supramolecular Polymer Formation on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) Surfaces Characterized by Scanning Probe Microscopy, *Langmuir* **2015**, 31(42), 11525-11531.
40. Utsuno M., Toshimitsu F., Kume S., Nishihara H. Synthesis of an Anthraquinone-Bridged bis(terpyridine) Ligand and its Use in the Stepwise Fabrication of Complex Oligomer Wires on Gold. *Macromol. Symp.* **2008**, 270, 153–160.
41. Ohba Y., Kanaizuka K., Murata M., Nishihara N., Synthesis of A New Terpyridine Ligand Combined with Ruthenium(II) Complex and its Usage in the Stepwise Fabrication of Complex Polymer Wires on Gold *Macromol. Symp.* **2006**, 235, 31-38.
42. Sakamoto R., Katagiri S., Maeda H., Nishihara H. Bis(terpyridine) metal complex wires: Excellent long-range electron transfer ability and controllable intrawire redox conduction on silicon electrode. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257 1493–1506.
43. Peng P., Li Y., Song W., Yu X. Self-healing organogels and hydrogels constructed by self-assembled bis-terpyridine complex with selective metal ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Asp.* **2020**, 589, 124439.
44. Constable E. C., Housecroft C. E., Neuburger M., Schaffner S., Smith C. B. Formation of [2 + 2] diruthenium(II) metallomacrocycles from ligands containing 2,2':6,2'-terpyridine domains linked through flexible polyethyleneoxy spacers, *Dalton Trans.* **2005**, 2259 – 2267.
45. Gasnier A., Barbe J.-M., Bucher C., Duboc C., Moutet J.-C., Saint-Aman E., Terech P., Royal G. Soluble Heterometallic Coordination Polymers Based on a Bis-terpyridine-Functionalized Dioxocyclam Ligand *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2592–2599.
46. Yan M., Velu S. K. P., Royal G., Terech P. Metallosupramolecular thin films using a tritopic cyclam-based ligand, *J. Colloid and Interface Science* **2013**, 399, 6–12.
47. Qu L., Fan J., Ren Y., Xiong K., Yan M., Tuo X., Terech P., Royal G. Homo- and heterodinuclear coordination polymers based on a tritopic cyclam bis-terpyridine unit: Structure and rheological properties. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, 153, 54-62.
48. Han F. S., Higuchi M., Kurth D. G. Metallosupramolecular Polyelectrolytes Self-Assembled from Various Pyridine Ring-Substituted Bisterpyridines and Metal Ions: Photophysical, Electrochemical, and Electrochromic Properties, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 2073-2081.
49. Han, F. S., Higuchi M., Kurth D. G. Diverse Synthesis of Novel Bisterpyridines via Suzuki-Type Cross-Coupling. *Org. Lett.* **2007**, 9, 559-562.
50. Eryazici I. Moorefield C. N., Durmus S., Newkome G. R. Synthesis and Single-Crystal X-ray Characterization of 4,4'-Functionalized 4'-(4-Bromophenyl)-2,2':6',2'-terpyridines. *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1009-1014.
51. Schwarz G., Bodenthin Y., Geue T., Koetz J., Kurth D. G. Structure and Properties of Dynamic Rigid Rod-Like Metallo-Supramolecular Polyelectrolytes in Solution. *Macromolec.* **2010**, 43, 494-500.
52. Lombard J., Jose D. A., Castillo C. E., Pansu R., Chauvin J., Deronzier A., Collom M.-N. Alternated bimetallic [Ru-M] (M = Fe²⁺, Zn²⁺) coordination polymers based on [Ru(bpy)₃]²⁺ units connected to bis-terpyridine ligands: synthesis, electrochemistry and photophysics in solution or in thin film on electrodes. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9824–9835.
53. Qian Y., Yang H., Wang Y. A Novel Bis(terpyridine) with π -Conjugated Phenyl Viologen and Its Metallo-Supramolecular Polymers: Synthesis and Electrochromism, *Dyes and Pigments*, **2020**, 176, 108251.

54. Vasantha K., Basavarajaswamy G., Rai M. V., Boja P., Pai V. R., Shruthi N., Bhat M. Rapid 'one-pot' synthesis of a novel benzimidazole-5-carboxylate and its hydrazone derivatives as potential anti-inflammatory and antimicrobial agents. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, 25(7), 1420-1426.
55. Chen P.-J., Yang A., Gu Y.-F., Zhang X.-S., Shao K.-P., Xue D.-Q., He P., Jiang T.-F., Zhang Q.-R., Liu H.-M. Synthesis, in vitro antimicrobial and cytotoxic activities of novel pyrimidine–benzimidazol combinations. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, 24(12), 2741-2743.
56. Ansari K. F., Lal C. Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* **2009**, 44(10), 4028-4033.
57. Abboud Y., Abourriche A., Saffaj T., Berrada M., Charrouf M., Bennamara A., Cherqaoui A., Takky D. The inhibition of mild steel corrosion in acidic medium by 2,2'-bis(benzimidazole). *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252(23), 8178-8184.
58. Panja S., Debnath S., Ghosh K. Fluorophore inserted bisbenzimidazole clefts in selective sensing of Ag⁺ and Cu²⁺ ions. *J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry* **2017**, 348, 110–117.
59. Zhang J.-W., Gong C.-H., Hou L.-L., Tian A.-X., Wang X.-L. Aromatic carboxylate effect on dimensionality of three bis(benzimidazole)-based cobalt(II) coordination polymers: Syntheses, structures and properties. *J. Solid State Chem.* **2013**, 205, 104–109.
60. Li J. X., Li Y. F., Liu L. W., Cui G. H. Luminescence, electrochemical and photocatalytic properties of sub-micron nickel(II) and cobalt(II) coordination polymers synthesized by sonochemical process. *Ultrasonics – Sonochemistry* **2018**, 41, 196–205.
61. Zhao X. X., Qin Z. B., Li Y. H., Cui G. H. Synthesis, crystal structures and photocatalytic properties of two coordination polymers bearing a flexible 1,5-bis(benzimidazolyl)pentane ligand. *Polyhedron* **2018**, 146, 65-72.
62. Zhu H., Liu D., Li Y.-H., Cui G.-H. Syntheses, crystal structures, and photocatalytic properties of two zinc(II) coordination polymers based on dicarboxylates and flexible bis(benzimidazole) ligands. *Polyhedron* **2019**, 167, 44–50.
63. Qu Y.-H., Yang Y.-J., Dong G.-Y. Synthesis, structures, and photocatalytic properties of three new nickel (II) coordination polymers containing bis(benzimidazole) ligands with different coordination architectures. *Polyhedron* **2020**, 180, 114431.
64. Liua C., Xing Z., Liu L., Han Z.-B. Ultrasound-assisted synthesis of a benzimidazole-containing Zn(II) coordination polymer as highly effective Lewis acid catalyst for cycloaddition of epoxides with CO₂. *Inorg. Chem. Comm.* **2020**, 113, 107812.
65. Bouchouit M., Elhadi S. M., Ali M. K., Bouacida S., Merazig H., Chaouche N.K., Chibani A., Zouchoune B., Belfaitah A., Bouraioua A. Synthesis, X-ray structure, theoretical investigation, corrosion inhibition and antimicrobial activity of benzimidazole thioether and their metal complexes. *Polyhedron* **2016**, 119, 248-259.
66. Lopez-Sandoval H., Londono-Lemos M. E., Garza-Velasco R., Poblano-Melendez I., Granada-Macias P., Gracia-Mora I., Barba-Behrens N. Synthesis, structure and biological activities of cobalt(II) and zinc(II) coordination compounds with 2-benzimidazole derivatives, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 1267–1276.
67. Hartog R., Harvey M. R., Hummel J. J. A., Pol S. T., Mutikainen I., Albada G. A., Bouwman E. Co(II), Zn(II) and Cu(II) compounds with 1,4; 1,3 or 1,2-bis-(benzimidazole-1-yl-methylene)-benzene as a flexible spacer ligand: Synthesis, characterization and X-ray structures of some polynuclear species. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 376, 664–670.

68. Wu Y.-C., Jiang K., Luo S.-H., Cao L., Wu H.-Q., Wang Z.-Y. Novel dual-functional fluorescent sensors based on bis(5,6-dimethylbenzimidazole) derivatives for distinguishing of Ag⁺ and Fe³⁺ in semi-aqueous medium. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2019**, 206, 632-641.
69. Wu Y.-C., You J.-Y., Jiang K., Xie J.-C., Li S.-L., Cao D. R., Wang Z.-Y. Colorimetric and ratiometric fluorescent sensor for F⁻ based on benzimidazole-naphthalene conjugate: Reversible and reusable study and design of logic gate function, *Dyes Pigments* **2017**, 140, 47-55.
70. Xiong J.-F., Li J.-X., Mo G.-Z., Huo J.-P., Liu J.-Y., Chen X.-Y., Wang Z.-Y. Benzimidazole derivatives: selective fluorescent chemosensors for the picogram detection of picric acid. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 11619-11630.
71. Vaidyanathan V. G., Nair B. U. Synthesis, characterization and DNA binding studies of a ruthenium(II) complex. *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 91, 405-412.
72. Naskar S., Pakhira B., Mishra D., Mitra P., Chattopadhyay S. K., Naskar S. Synthesis, characterization and theoretical studies of the heteroleptic Ruthenium(II) complexes of 2,6-bis(benzimidazolyl)pyridine, *Polyhedron* **2015**, 100, 170-179.
73. Addison A. W., Burke P. J. Synthesis of Some Imidazole- and Pyrazole- Derived Chelating Agents. *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, 18(4), 803-805.
74. Kirpik H., Kose M. Transition metal complexes of a benzimidazole ligand containing two heptyl chains: Synthesis, crystal structures, photophysical and thermal properties. *J. Molecul. Struct.* **2020**, 1200, 127073.
75. Rajnáč C., Titiš J., Fuhr O., Ruben M., Boca R. Low spin Fe(II) complexes formed of monosubstituted 2,6-bis(2-benzimidazolyl)pyridine ligands. *Polyhedron*, **2017**, 123, 122-131.
76. Schmieder P., Denysenko D., Grzywa M., Baumgärtner B., Senkovska I., Kaskel S., Sastre G., Wüllend L., Volkmer D. CFA-1: the first chiral metal-organic framework containing Kuratowski-type secondary building units, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 10786-10797.
77. Schmieder P., Grzywa M., Denysenko D., Hambach M., Volkmer D. CFA-7: an interpenetrated metal-organic framework of the MFU-4 family. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 13060-13070.
78. Schmieder P., Denysenko D., Grzywa M., Magdysyuk O., Volkmer D. A structurally flexible triazolate-based metal-organic framework featuring coordinatively unsaturated copper (I) sites. *Dalton Trans.* **2016**, 45, 13853-13862.
79. Peresyapkina E. V., Lider E. V., Smolentsev A. I., Sanchiz J., Gil-Hernández B., Potapov A. S., Khlebnikov A. I., Kryuchkova N. A., Lavrenova L. G. Bis(benzotriazol-1-yl)methane as a linker in the assembly of new copper(II) coordination polymers: Synthesis, structure and investigations. *Polyhedron* **2012**, 48, 253-263.
80. Zhou X., Meng X., Cheng W., Hou H., Tang M., Fan Y. Crystal structural, electrochemical and computational studies of two Cu(II) complexes formed by benzotriazole derivatives. *Inorganica Chimica Acta* **2007**, 360, 3467-3474.
81. Richardson C., Steel P. J. Benzotriazole as a structural component in chelating and bridging heterocyclic ligands; ruthenium, palladium, copper and silver complexes. *Dalton Trans.* **2003**, 992-1000.
82. Borsting P., Steel P. J. Synthesis and X-ray Crystal Structures of Cobalt and Copper Complexes of 1,3-Bis(benzotriazolyl)propanes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 376-380.
83. Meng X., Li J., Hou H., Song Y., Fan Y., Zhu Y. Double helix chain frameworks constructed from bis-benzotriazole building blocks: syntheses, crystal structures and third-order nonlinear optical properties. *J. Mol. Struct.* **2008**, 891, 305-311.

84. Sasmal A., Shit S., Rizzoli C., Wang H., Desplanches C., Mitra S. Framework solids based on copper(II) halides (Cl/Br) and methylene-bridged bis(1-hydroxybenzotriazole): synthesis, crystal structures, magneto-structural correlation, and density functional theory (DFT) studies. *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 10148–10157.
85. Lu Y., Tang Y., Gao H., Zhang Z., Wang H. The synthesis, crystal structures and SOD activities of a new ligand (LSe) and Co(LSe)₂(SCN)₂ complex [LSe = selenium ether bis-(N-1-methyl-benzotriazole)]. *Appl. Organomet. Chem.* **2007**, 21, 211–217.
86. Kostakis G. E., Xydias P., Nordlander E., Plakatouras J. C. The first structural determination of a copper (II) complex containing the ligand [1-(4-((1H-benzo[d][1,2,3]triazol-2(3H)-yl)methyl)benzyl)-1H-benzo[d][1,2,3]triazole], *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 383, 327–331.
87. Loukopoulos E., Chilton N. F., Abdul-Sada A., Kostakis G. E. Exploring the coordination capabilities of a family of flexible benzotriazole-based ligands using cobalt(II) sources, *Cryst. Growth Des.* **2017**, 17, 2718–2729.
88. Kallitsakis M., Loukopoulos E., Abdul-Sada A., Tizzard G. J., Coles S. J., Kostakis G. E., Lykakis I. N. A copper-benzotriazole-based coordination polymer catalyzes the efficient one-pot synthesis of (N-substituted)-hydrazo-4-aryl-1,4-dihydropyridines from azines. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, 359, 138–145.
89. Molina P., Tárraga A., Oton F. Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, 10, 1711–1724.
90. Xu Z., Kim S. K., Yoon J. Revisit to imidazolium receptors for the recognition of anions: highlighted research during 2006–2009. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1457–1466.
91. Schulze B., Schubert U. S. Beyond click chemistry – supramolecular interactions of 1,2,3-triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 2522–2571.
92. Eryilmaza S., Celikoglu E. T., Idilc O., Inkayad E., Kozake Z., Misira E., Güle M. Derivatives of Pyridine and Thiazole Hybrid: Synthesis, DFT, Biological Evaluation via Antimicrobial and DNA Cleavage Activity. *Bioorg. Chem.* **2020**, 95, 103476.
93. Jain K. S. Editorial (Thematic Issue: New Developments in Medicinal Chemistry Highlighting Diverse Heterocyclic Ring Systems: Part I-Five Membered Ring Systems). *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, 16(26) 2839-2840.
94. Chhabria M. T., Patel S., Modi P., Brahmshatriya P. S. Thiazole: A Review on Chemistry, Synthesis and Therapeutic Importance of its Derivatives. *Curr. Top. Med. Chem.* **2016**, 16(26), 2841-2862.
95. Ecik E. T., Senkuytu E., Ibisoglu H., Zorlu Y., Cifteci G. Y. Synthesis and fluorescence properties of cyclophosphazenes containing thiazole or thiadiazole rings. *Polyhedron* **2017**, 135, 296–302.
96. Das D., Sikdar P., Bairagi M. Recent developments of 2-aminothiazoles in medicinal chemistry. *Eur. J. Med. Chem.* **2016**, 109, 89–98.
97. Voda I., Makhouloufi G., Lozan V., Shova S., Heering C., Janiak C. Mixed-ligand cobalt, nickel and zinc coordination polymers based on flexible 1,4-bis((1H-imidazol-1-yl)methyl)benzene and rigid carboxylate linkers. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 455 (I), 118-131.
98. Savchuka M. O., Litsisa O. O., Znovjyak K. O., Sliva T. Y., Kobylinskaya N. G., Shishkina S. V., Dyakonenko V. V., Amirkhanov V. M. Transition metal complexes of 2,6-bis(imidazol-2-yl)pyridine and its aliphatic derivative. *Polyhedron* **2017**, 133, 162-168.
99. Voss M. E., Beer C. M., Mitchell S. A., Blomgren P. A., Zhichkin P. E. A simple and convenient one-pot method for the preparation of heteroaryl-2-imidazoles from nitriles. *Tetrahedron* **2008**, 64, 645-651.

100. Das K., Datta A., Mendiratta S., Mane S. B., Massera C., Garribba E., Hung C.-H. A new Ni(II) coordination polymer formed by bulky bis(imidazole) and 4,4'-oxybis(benzoic acid): Topological and spectral elucidation. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, 469, 478–483.
101. Jayakumar S., Mahendiran D., Selvan D. A., Rahiman A. K. Bis(imidazol-1-yl)methane-based heteroscorpionate metal(II) complexes: Theoretical, antimicrobial, antioxidant, in vitro cytotoxicity and c-Met tyrosine kinase studies. *J. Molecul. Struct.* **2019**, 1196, 567-577.
102. Joseph M., Leigh T., Swain M. L. Synthesis of and Novel Reactions with Bis[imidazol-2-yl]nitromethane. *Synthesis* **1977**, 7, 459-461.
103. Escrivà E., Folgado J.-V., Sancho A., Ortíz R., Perelló L., Arellano C. R. Cooperative H-bonds, π - π and anion- π interactions as driving forces in the construction of novel Cu(II) bis(imidazol-2-yl) supramolecular 3D frameworks. *Polyhedron* **2019**, 171, 137–146.
104. Marchetti F., Masciocchi N., Albisetti A. F., Pettinari C., Pettinari R. Cobalt, nickel, copper and cadmium coordination polymers containing the bis(1,2,4-triazolyl)methane ligand. *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 373, 32–39.
105. Lobbia G. G., Bonati F., Cingolani A., Leonesi D., Lorenzotti A. Adducts Between Bis(1,2,4-Triazol-1-yl)Methane and Group 11, 12, or 14 Compounds. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1988**, 18, 535-550.
106. Gusev A. N., Shul'gin V. F., Beyjyev E., Alexandrov G. G., Eremenkox I. L., Linert W. Anion-triggered coordination mode of the new chelating ligand 1,3-bis[5-(2-pyrimidinyl)-1,2,4-triazol-3-yl]propane. *Polyhedron* **2015**, 85, 525–529.
107. Hohloch S., Schweinfurth D., Sommer M. G., Weisser F., Deibel N., Ehret F., Sarkar B. The redox series [Ru(bpy)₂(L)]_n, n=+3,+2,+1,0 with L = bipyridine, “click” derived pyridyl-triazole or bis-triazole: a combined structural, electrochemical, spectroelectrochemical and DFT investigation, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 4437–4450.
108. Schulze B., Friebe C., Hager M. D., Winter A., Hoogenboom R., Gørls H., Schubert U. S. 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**, 787–794.
109. Li Y., Huffmana J. C., Flood A. H. Can terdentate 2,6-bis(1,2,3-triazol-4-yl)pyridines form stable coordination compounds? *Chem. Commun.* **2007**, 2692–2694.
110. Schulze B., Friebe C., Hoepfner S., Pavlov G. M., Winter A., Hager M. D., Schubert U. S. Ruthenium(II) Metallo-Supramolecular Polymers of Click-Derived Tridentate Ditopic Ligands. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 597–602.
111. Bai S.-Q., Ke K. L., Young D. J., Hor T. S. A. Structure and photoluminescence of cubane-like [Cu₄I₄] cluster-based 1D-coordination polymer assembled with bis(triazole)pyridine ligand. *J. Organometall. Chem.* **2017**, 849-850, 137-141.
112. Sharma P. C., Bansal K. K., Sharma A., Sharma D., Deep A. Thiazole-containing compounds as therapeutic targets for cancer therapy, *Eur. J. Med. Chem.* **2020**, 188, 112016.
113. Frija L. M. T., Pombeiro A. J. L., Kopylovicha M. N. Coordination chemistry of thiazoles, isothiazoles and thiadiazoles, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308(I), 32-55.
114. Hantzsch A., Weber J. H. Ueber Verbindungen des Thiazols (Pyridins der Thiophenreihe). *Eur. J. Inorg. Chem.* **1887**, 20(2), 3118-3132.

115. Khavasi H. R., Abedi A., Amani V., Notash B., Safari N. Synthesis, characterization and crystal structure determination of zinc (II) and mercury (II) complexes with 2,2'-dimethyl-4,4'-bithiazole. *Polyhedron* **2008**, *27*, 1848–1854.
116. Abedi A., Amani V., Boca R., Dlhán L., Khavasi H. R., Safari N. Bis(isothiocyanato)iron(II) complexes with bithiazole ligands: Structure and magnetic studies. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *395*, 58–66.
117. Abedi A., Safari N., Amanib V., Khavasib H. R. Synthesis, characterization, mechanochromism and photochromism of $[\text{Fe}(\text{dm4bt})_3][\text{FeCl}_4]_2$ and $[\text{Fe}(\text{dm4bt})_3][\text{FeBr}_4]_2$, along with the investigation of steric influence on spin state. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6877–6885.
118. Kalidasan M., Forbes S., Mozharivskyj Y., Ahmadi M., Ahmadihosseini Z., Phillips R. M., Kollipara M. R. Mononuclear half-sandwich cyclic-p-perimeter platinum group metal complexes having bithiazole ligands: Synthesis, molecular and anticancer studies. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *421*, 349–358.
119. Prasad K. T., Therrien B., Rao K. M. Mono and dinuclear complexes of half-sandwich platinum group metals (Ru, Rh and Ir) bearing a flexible pyridyl-thiazole multidentate donor ligand. *J. Organometall. Chem.* **2010**, *695*, 226–234.
120. Tsang C.-S., Yee C.-C., Yiu S.-M., Wong W.-T., Kwonga H.-L. Single-, double- and triple-stranded helical metal complexes of chiral tetradentate pyridyl-thiazole ligands: Stereoselective synthesis, spectroscopic properties and structural characterization. *Polyhedron*, **2014**, *83*, 167–177.
121. Dillon C. T., Hambley T. W., Kennedy B. J., Lay P. A., Weder J. E., Zhou Q. Copper and zinc complexes as antiinflammatory drugs. *Met. Ions Biol. Syst.* **2004**, *41*, 253–277.
122. Rivero-Müller A., Vizcaya-Ruiz A. D., Plant N., Ruiz L., Dobrota M. Mixed chelate copper complex, Casiopeina IIgly, binds and degrades nucleic acids: A mechanism of cytotoxicity *Chemico-Biological Interactions* **2007**, *165*(3), 189–199.
123. Majouga A. G., Zvereva M. I., Rubtsova M. P., Skvortsov D. A., Mironov A. V., Azhibek D. M., Krasnovskaya O. O., Gerasimov V. M., Udina A. V., Vorozhtsov N. I. Beloglazkina E. K., Agron L., Mikhina L. V., Tretyakova A. V., Zyk N. V., Zefirov N. S., Kabanov A. V., Dontsova O. A. Mixed Valence Copper(I,II) Binuclear Complexes with Unexpected Structure: Synthesis, Biological Properties and Anticancer Activity. *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 6252–6258.
124. Tishchenko K. I., Beloglazkina E. K., Proskurnin M. A., Majouga A. G., Muratova M. E., Skvortsov D. A., Zyk N. V. Synthesis of (5Z,5'Z)-3,3'-(alkane- α,ω -diyl)bis[5-(2-pyridylmethylidene)-2-methylthio-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-ones] and their coordination compounds with copper(II). *Russ. Chem. Bull. In. Ed.* **2016**, *65*(5), 1254–1259.
125. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Yudin I. V., Zyk N. V., Moiseeva A. A., Butin K. P. Synthesis and electrochemistry of (5Z,5'Z)-2,2'-(alkane- α,ω -diyl)disulfanyldiyl-bis(5-(2-pyridylmethylene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-one) complexes with cobalt(II) chloride, *Russ. Chem. Bull. In. Ed.* **2005**, *54*(9), 2163–2168.
126. Beloglazkina E. K., Krasnovskaya O. O., Guk D. A., Tafenko V. A., Moiseeva A. A., Zyk N. V., Majouga A. G. Synthesis, Characterization, and Cytotoxicity of Binuclear Copper(II) Complexes with Tetradentate Nitrogen-Containing Ligands bis-5-(2-Pyridylmethylidene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-ones. *Polyhedron* **2018**, *148*, 129–137.
127. Tishchenko K., Beloglazkina E., Proskurnin M., Malinnikov V., Guk D., Muratova M., Krasnovskaya O., Udina A., Skvortsov D., Shafikov R., Ivanenkova Y., Aladinskiy V., Sorokin I., Gromov O., Majouga A. G., Zyk N. New copper(II) thiohydantoin complexes: Synthesis, characterization, and assessment of their interaction with bovine serum albumin and DNA, *J. Inorg. Biochem.* **2017**, *175*, 190–197.

128. Ohtani R., Shimayama K., Mishima A., Ohba M., Ishikawa R., Kawata S., Nakamura M., Lindoy L. F., Hayami S. Impact of halogen ions on the guest dependent spin crossover behaviour and porosity of Co(II) one-dimensional coordination polymers [CoX₂(4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine)] (X = Cl and Br). *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 7865-7869.
129. Feng D.-Q., Zhou X.-P., Zheng J., Chen G.-H., Huang X.-C., Li D. In situ selective N-alkylation of pendant pyridyl functionality in mixed-valence copper complexes with methanol and copper(II) bromide. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 4255–4261.
130. Wei H., Huang W., Qian J., Zhang C. Metalloligand-induced Synthesis of Two Cu(I)–M (M=Ni, Co) Heterobimetallic Coordination Polymers: Structures, Thermal and Luminescence Properties. *J. Cluster Science*. **2016**, 27, 1537–1552.
131. Constable E. C., Thompson A. M. W. C. Ligand reactivity in iron(II) complexes of 4'-(4''-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2947–2950.
132. Beves J. E., Bray D. J., Clegg J. K., Constable E. C., Housecroft C. E., Jolliffe K. A., Kepert C. J., Lindoy L. F., Neuburger M., Price D. J., Schaffner S., Schaper F. Expanding the 4,4'-bipyridine ligand: Structural variation in {M(pytpy)₂}²⁺ complexes (pytpy = 4'-(4-pyridyl)-2,2':6',2''-terpyridine, M = Fe, Ni, Ru) and assembly of the hydrogen-bonded, one-dimensional polymer. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, 361(9-10), 2582-2590.
133. Kim T. H., Shin Y. W., Jung J. H., Kim J. S., Kim J. Crystal-to-Crystal Transformation between Three Cu^I Coordination Polymers and Structural Evidence for Luminescence Thermochromism. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47(4), 685-688.
134. Sahana S., Mishra G., Sivakumar S., Bharadwaj P. K. 2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzothiazole (HBT)-terpyridine conjugate: A highly specific ICT based fluorescent probe for Zn²⁺ ions and its application in confocal cell imaging. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. **2018**, 351, 231-239.
135. Kon H., Nagata T. Syntheses of the Terpyridine-Bipyridine Linked Binary Ligands and Structural and Redox Properties of Their Cobalt Complexes. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 8593–8602.
136. Das S., Karmakar S., Mardanya S., Baitalik S., Synthesis, structural characterization, and multichannel anion and cation sensing studies of a bifunctional Ru(II) polypyridyl–imidazole based receptor. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 3767–3782.
137. Karmakar S., Nandi M., Mukherjee S., Baitalik S. Polypyridyl-imidazole based smart Ru(II) complex mimicking advanced Boolean and Fuzzy logic functions. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 454, 76-88.
138. Daly B., Ling J., Silva A. P. Current developments in fluorescent PET (photo-induced electron transfer) sensors and switches. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 4203–4211.
139. Ling J., Daly B., Silversen V. A. D., Silva A. P., Taking baby steps in molecularlogic-based computation. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8403–8409.
140. Karmakar S., Mardanya S., Das S., Baitalik S., Efficient deep-blue emitter and molecular-scale memory device based on dipyridyl-phenylimidazole-terpyridine assembly. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 6793–6805.
141. Andréasson J., Pischel U. Molecules with a sense of logic: a progress report. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1053–1069.
142. Kumar B., Kaloo M. A., Sekhar A. R., Sankar J. A selective fluoride sensor and a digital processor with “Write–Read–Erase–Read” behavior. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 16164–16168.
143. Kaloo M. A., Mishra R., Sankar J. Perylenebisimide-based multi-modal cyanide recognition: molecular logic gate deciphering magnetic memory units. *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 1640–1644.

144. Kumar A., Chhatwal M., Gupta R. D., Awasthi S. K. Chemically-driven “molecular logic circuit” based on osmium chromophore with a resettable multiplereadout. *RSC Adv.* **2015**, 5, 5217–5220.
145. Reid B. L., Stagni S., Malicka J. M., Cocchi M., Hanan G. S., Ogden M. I., Massi M., Lanthanoid β -triketonates: a new class of highly efficient NIR emitters for bright NIR-OLEDs. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11580–11582.
146. Sharma N., Reja S. I., Bhalla V., Kumar M. A new thiacalix[4]arene-fluoresceinbased probe for detection of CN⁻ and Cu²⁺ ions and construction of a sequentiallogic circuit. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 15929–15936.
147. Paul A., Bar M., Sourav Deb S. Baitalik S. Long-Lived Trimetallic Complexes of Fe(II), Ru(II), and Os(II) Based on a Heteroditopic Bipyridine–Terpyridine Bridge: Synthesis, Photophysics, and Electronic Energy Transfer. *Inorg. Chem.* **2019**, 58(15), 10065–10077.
148. Zhenga Z.-B., Duana Z.-M., Zhanga J.-X., Wang K.-Z. Chromogenic and fluorogenic sensing properties toward cations and anions by a terpyridine/phenylimidazo[4,5-f]phenanthroline hybrid. *Sensors and Actuators B.* **2012**, 169, 312–319.
149. Hamelin O., Pascal Guillo P., Loiseau F., Boissonnet M.-F., Menage S. A dyad as photocatalyst for light-driven sulfide oxygenation with water as the unique oxygen atom source. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7952–7954.
150. Maity D., Bhaumik C., Karmakar S., Baitalik S. 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**, 52, 7933–7946.
151. Maity D., Bhaumik C., Mardanya S., Karmakar S. Light Harvesting and Directional Energy Transfer in Long-Lived Homo- and Heterotrimetallic Complexes of Fe^{II}, Ru^{II}, and Os^{II}. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 13242–13252.
152. Viveke A. A., Alexander V. pH-responsive luminescence of a new trinuclear Ru(II) polypyridine complex, *RSC Adv.* **2014**, 4, 44269–44273.
153. Maity D., Mardanya S., Karmakar S., Baitalik S. pH-induced processes in wire-like multichromophoric homo- and heterotrimetallic complexes of Fe(II), Ru(II), and Os(II). *Dalton Trans.* **2015**, 44, 10048–10059.
154. Karmakar S., Mardanya S., Maity D., Baitalik S. Polypyridyl-imidazole based Os(II) complex as optical chemosensorfor anions and cations and multi-readout molecular logic gates andmemory device: Experimental and DFT/TDDFT study. *Sensors and Actuators B.* **2016**, 226, 388–402.
155. Hossain M. D., Zhang J., Pandey R. K., Sato T., Higuchi M. A Heterometallo-Supramolecular Polymer with Cu^I and Fe^{II} Ions Introduced Alternately. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3763–3770.
156. Manzhelii E. A., Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Zyk N. V. Novel ditopic organic ligands containing the terpyridine and 2-thiohydantoin fragments. *Russ.Chem. Bull. In. Ed.* **2013**, 62(12), 2631–2633.
157. Saczewski F., Dziemidowicz-Borys E., Bednarski P. J., Grunert R., Gdaniec M., Tabin P. Synthesis, crystal structure and biological activities of copper(II) complexes with chelating bidentate 2-substituted benzimidazole ligands. *J. Inorg. Biochem.* **2006**, 100, 1389–1398.
158. Ennis B. C., G. Holan G., E. L. Samuel E. L. 2-Trihalogenomethylbenzazoles. Reactions with Difunctional Nucleophiles. Formation of Heterocyclic Rings on the 2-Position of Benzazoles. *J. Chem. Soc. C.* **1967**, 33–39.
159. Haitao Yu H., Hirohisa Kawanishi H., Koshima H. Microwave-Assisted Synthesis Of Aryl And Heteroaryl Derivatives Of Benzimidazole. *Heterocycles* **2003**, 60(6), 1457 – 1460.

160. Zhan S.-J., Sun Y., Li S.-P., Tang G.-M., Wang Y.-T., Cui Y.-Z. Syntheses, crystal structures and luminescent properties of three metal coordination polymers based on aromatic carboxylic acids and 2-(pyridine-4-yl)-(1H)-benzoimidazole. *Polyhedron*, **2017**, 121, 252-263.
161. Devereux M., McCann M., O Shea D., Kelly R., Egan D., Deegan C., Kavanagh K., McKee V., Finn G. Synthesis, antimicrobial activity and chemotherapeutic potential of inorganic derivatives of 2-(4'-thiazolyl)benzimidazole (thiabendazole): X-ray crystal structures of [Cu(TBZH)₂Cl]Cl·H₂O·EtOH and TBZH₂NO₃ (TBZH^{1/4}thiabendazole). *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1023–1031.
162. Huan D.-H., Liu Y.-G., Dong G.-Y., Wang S.-C. Three cobalt(II) coordination polymers constructed from flexible bis(thiabendazole) and dicarboxylate linkers: crystal structures, fluorescence, and photocatalytic properties. *Transition Metal Chemistry* **2016**, 41, 447–457.
163. Shi Y.-S., Hao Z.-C., Han C., Cui G.-H. Synthesis, crystal structures, and luminescence sensing properties of two metal complexes containing bis(thiabendazole) moieties. *J. Molecul. Struct.* **2020**, 1201, 127218.
164. Zhang M., Zhang S., Hao P., Jie S., Sun W.-H., Li P., Lu X. Nickel Complexes Bearing 2-(Benzimidazol-2-yl)-1,10-phenanthrolines: Synthesis, Characterization and Their Catalytic Behavior Toward Ethylene Oligomerization. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3816–3826.
165. Richardson C., Steel P. J. Benzotriazole as a structural component in chelating and bridging heterocyclic ligands; ruthenium, palladium, copper and silver complexes. *Dalton Trans.* **2003**, 5, 992-1000.
166. Wu Q., Pan L., Du G., Zhang C., Wang D. Preparation of Pyridyltriazole Ruthenium Complexes as Effective Catalysts for the Selective Alkylation and One-Pot C-H Hydroxylation of 2-Oxindole with Alcohols and Mechanism Exploration. *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 2668-2675.
167. Wang F., Wu X.-Y., Zhao Z.-G., Zhang Q.-S., Xie Y.-M., Yu R., Lu C.-Z. Zinc and cadmium complexes of pyridyl-benzotriazole: Syntheses, structures and supramolecular interaction. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, 363, 1320–1324.
168. Katritzky A. R., Wu J. A simple, Versatile Synthetic Route to N-1-Aryl, Heteroaryl, Acylmethyl, Carboxymethyl and Alkyl-benzotriazoles via Regiospecific or Highly Regioselective Substitution of Benzotriazole. *Synthesis*. **1994**, 597-600.
169. Meng X., Zhu X., Qi Y., Hou H., Fan Y. Syntheses, structures and thermal stabilities of eight 1-((benzotriazol-yl)methyl)-1H-1,3-imidazole complexes based on different anions. *J. Molecul. Struct.* **2009**, 934, 28–36.
170. Duan L., Liu S., Zhou W., Meng X. Syntheses, Crystal Structures, and Fluorescent Properties of Three Complexes Based on 1-((Benzotriazol-1-yl)methyl)-1-H-1,3-imidazole. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* **2010**, 40, 319–327.
171. Zhou X., Li W., Jin G., Zhao D., Zhu X., Meng X., Hou H. Syntheses and crystal structures of four 1-D or 2-D coordination polymers based on 1-((benzotriazol-1-yl)methyl)-1H-1,3-imidazole, *J. Molecul. Struct.* **2011**, 995, 148–156.
172. Katritzky A. R., Drewniak-Deyrap M., Lan X., Brunner F. Preparation, Lithiation and Transformation of N-(Benzotriazole-1-ylmethyl) Heterocycles. *J. Heterocyclic Chem.* **1989**, 26, 829-836.
173. Zhao J., Li S., Zhao D., Chen S., Hu J. Metal And Structure Tuned In Vitro Antitumor Activity Of Benzimidazole-Based Copper And Zinc Complexes. *J. Coord. Chem.* **2013**, 66(9), 1650–1660.
174. Zhao J., Guo Y., Hu J., Yu H., Zhi S., Zhang J. Potential anticancer activity of benzimidazole-based mono/dinuclear Zn(II) complexes towards human carcinoma cells. *Polyhedron* **2015**, 102, 163-172.

175. Hu J., Guo Y., Zhao J., Zhang J. In vitro antitumor activity of novel benzimidazole-based Cu(II) complexes. *Bioorg. Med. Chem.* **2017**, *25*, 5733–5742.
176. Zhao J., Yu H.-B., Zhi S.-C., Mao R.-N., Hu J.-Y., Wang X.-X. Synthesis, chemical nuclease activity, and in vitro cytotoxicity of benzimidazole based Cu(II)/Co(II) complexes. *Chinese Chem. Lett.* **2017**, *28*, 1539–1546.
177. Carlson L. J., Welby J., Zebrowski K. A., Wilk M. M., Giroux R., Ciancio N., Tanski J. M., Bradley A., Tyler L. A. Spectroscopic differences between heterocyclic benzothiazoline, -thiazole and imine containing ligands and comparison of the Co and Cu pyridine benzothiazole and imine complexes, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 159–166.
178. Elagab H. A., Alt H. G. Titanium, zirconium and vanadium complexes of 2-(benzimidazolyl, benzothiazolyl, and benzoxazolyl) pyridine as catalyst precursors for ethylene polymerization. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *431*, 266–275.
179. Yang Z., Hu R., Li X., Wang X., Gu R., Han S. One-pot copper-catalyzed synthesis of 2-substituted benzothiazoles from 2-iodoanilines, benzyl chlorides and elemental sulfur. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 2366–2369.
180. Lewis A., McDonald M., Scharbach S., Hamaway S., Plooster M., Peters K., Fox K. M., Cassimeris L., Tanski J. M., Tyler L. A. The Chemical Biology of Cu(II) Complexes with Imidazole or Thiazole Containing Ligands: Synthesis, Crystal Structures and Comparative Biological Activity, *J. Inorg. Biochem.* **2016**, *157*, 52–61.
181. Yang Y., Bian J.-Y., Li Y.-H., Guan H.-C., Tang Y.-R., Chen Y.-L., Yue S.-M. Construction of six complexes from 2-(2-pyridyl)benzothiazole and polycarboxylic acids: Synthesis, crystal structures and DNA-binding properties. *J. Molecul. Struct.* **2020**, 1202, 127219.
182. Omondi R. O., Jaganyi D., Ojwach S. O., Fatokun A. A. (Pyridyl)benzazole ruthenium(III) complexes: kinetics of ligand substitution reaction and potential cytotoxic properties. *Inorganica Chimica Acta* **2018**, *482*, 213–220.
183. Havrylyuk D., Heidary D. K., Nease L., Parkin S., Glazer E. C. Photochemical Properties and Structure-Activity Relationships of Ru(II) Complexes with Pyridyl-benzazole Ligands as Promising Anticancer Agents. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *27*, 1687–1694.
184. Beloglazkina E. K., Yudin I. V., Mazhuga A. G., Moiseeva A. A., Zatonskii S. V., Zyk N. V. Synthesis and electrochemical study of 3- and 4-(2-pyridyl)-1,3-benzothiazole complexes with transition metals (Co^{II}, Ni^{II}, and Cu^{II}). Molecular structure of bis{(4-(2-pyridyl)-1,3-benzothiazole)copper(II)} tetraacetate, *Rus. Chem. Bull.* **2008**, *57*(3), 577–584.
185. Kurzajewska M., Kwiatek D., Kubicki M., Brzezinski B., Hnatejko Z. New complexes of 2-(4-pyridyl)-1,3-benzothiazole with metal ions; synthesis, structural and spectral studies. *Polyhedron* **2018**, *148*, 1–8.
186. Naskar K., Sil S., Sahu N., Dutta B., Slawin A. M. Z., Ray P. P., Sinha C. Enhancement of Electrical Conductivity due to Structural Distortion from Linear to Nonlinear Dicarboxylato-Bridged Zn(II) 1D-Coordination Polymers. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19*, 2632–2641.
187. Boca M., Boca R., Kickelbick G., Linert W., Svoboda I., Fuess H. Novel complexes of 2,6-bis(benzthiazol-2-yl)pyridine. *Inorganica Chimica Acta.* **2002**, *338*, 36–50.
188. Chakraborty I., Pinto M., Stenger-Smith J., Martinez-Gonzalez J., Mascharak P. K. Synthesis, structures and antibacterial properties of Cu(II) and Ag(I) complexes derived from 2,6-bis(benzothiazole)-pyridine. *Polyhedron*, **2019**, *172*, 1–7.

189. Dehbanipour Z., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor – Baltork I. Copper(II) bis – thiazole complex immobilized on silica nanoparticles: Preparation, characterization and its application as a highly efficient catalyst for click synthesis of 1,2,3-triazoles. *Polyhedron* **2017**, 138, 21-30.
190. Dehbanipour Z., Moghadam M., Tangestaninejad S., Mirkhani V., Mohammadpoor – Baltork I. Chloromethylated polystyrene supported copper (II) bis–thiazole complex: Preparation, characterization and its application as a heterogeneous catalyst for chemoselective and homoselective synthesis of aryl azides. *Appl. Organometal. Chem.* **2018**, 32, e4436.
191. Shorokhov V. V., Presnov D. E., Amitonov S. V., Pashkin Yu. A., Krupenin V. A. Single-electron tunneling through an individual arsenic dopant in silicon *Nanoscale* **2017**, 9(2), 613-620.
192. Dagesyan S. A., Shorokhov V. V., Presnov D. E., Soldatov E. S., Trifonov A. S., Krupenin V.A. Sequential reduction of the silicon single-electron transistor structure to atomic scale. *Nanotechnology* **2017**, 28, 225-304.
193. Gale P. A., Howe E. N. W., Wu X. Anion Receptor Chemistry. *Chem.* **2016**, 1, 351-422.
194. Saleem M., Lee K. H., Optical sensor: a promising strategy for environmental and biomedical monitoring of ionic species. *RSC Adv.* **2015**, 5(88), 72150–72287.
195. Mital M., Ziora Z. Biological applications of Ru(II) polypyridyl complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 375, 434-458.
196. Xiang H., Cheng J., Ma X., Zhou X., Chruma J. Near-infrared phosphorescence: materials and applications, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 6128–6185.
197. Zhao J, Ji S., Wu W., Guo H., Sun J., Sun H., Liu Y., Li Q., Huang L. Transition metal complexes with strong absorption of visible light and long-lived triplet excited states: from molecular design to applications, *RSC Adv.* **2012**, 2, 1712–1728.
198. Liu Z., He W., Guo Z. Metal coordination in photoluminescent sensing, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 1568–1600.
199. Ramdass A., Sathish V., Babu E., Velayudham M., Thanasekaran P., Rajagopal S. Recent developments on optical and electrochemical sensing of copper(II) ion based on transition metal complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2017**, 343, 278–307.
200. Pourmand N. Karhanek M., Persson H. H. J., Webb C. D., Lee T. H., Zahradníková A., Davis R. W. Direct electrical detection of DNA synthesis. *PNAS*, **2006**, 103(17), 6466-6470.
201. Bashkirov V. I., Grigoryev A. V., Gutorov M. A., Ilyichev E. A., Kolesov V. V., Krutovsky K. V., Manturov A. O., «Method of tagless single molecular DNA sequencing and device for its implementation» The patent № 2679494/11.02.2019.
202. Pekola J., Saira O., Maisi V., Kemppinen A., Mottonen M., Pashkin Y., Averin D., Single-electron current sources: Toward a refined definition of the ampere. *Rev. Mod. Phys.* **2013**, 85(4), 1421-1432.
203. Gaydamachenko V. R., Beloglazkina E. K., Petrov R. A., Dagesyan S. A., Sapkov I. V., Soldatov E. S. A Coulomb Blockade in a Nanostructure Based on Single Intramolecular Charge Center *Moscow University Physics Bulletin*, **2018**, 73(2), 193-198.
204. Song C., Ye Z., Wang G., Yuan J., Guan Y. A Lanthanide - Complex - Based Ratiometric Luminescent Probe Specific for Peroxynitrite, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16(22), 6464 – 6472.
205. Beley M., Collin J.-P. Electrochemical regeneration of nicotinamide cofactor using a polypyrrole rhodium bis-terpyridine modified electrode, *J. Mol. Catal.* **1993**, 79, 133-140.

206. Han S.-Y., Kim Y.-A. Recent development of peptide coupling reagents in organic synthesis, *Tetrahedron* **2004**, 60(11), 2447-2467.
207. Pineux F., Federico S., Klotz K.-N., Kachler S., Michiels C., Sturlese M., Prato M., S. Giampiero, Moro S., Bonifazi D. Targeting G Protein-Coupled Receptors with Magnetic Carbon Nanotubes: The Case of the A3 Adenosine Receptor, *ChemMedChem*. **2020**, 15, 1909–1920
208. Bora T., Singh M. M. Some dimethyl sulphoxide and sulphide complexes of ruthenium. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, 38(10), 1815–1820.
209. Bratsos I., Alessio E., Ringenberg M. E., Rauchfuss T. B. Ruthenium Complexes. *Inorg. Synth.* **2010**, 35, 148-152.
210. James B. R., Morris R. H. Sulfur-bonded sulfoxide complexes of rhodium(III) and rhodium(I). *Can. J. Chem.* **1980**, 58(4), 399-408.
211. Wolpher H., Sinha S., Pan J., Johansson A., Lundqvist M. J., Persson P., Lomoth R., Bergquist J., Sun L., Sundström V., Åkermark B., Polívka T. Synthesis and Electron Transfer Studies of Ruthenium–Terpyridine-Based Dyads Attached to Nanostructured TiO₂. *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 638-651.
212. Yoshikawa N., Yamabe S., Kanehisa N., Kai Y., Takashima H., Tsukahara K. Syntheses, characterization, and DFT investigation of new mononuclear acetonitrile- and chloro-ruthenium(II) terpyridine complexes, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 4585–4593.
213. Zhang Y.-M., Wu S.-H., Yao C.-J., Nie H.-J., Zhong Y.-W. A bis(terpyridine)ruthenium complex with three redox-active amine sites: electrochemical, optical, and computational studies, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 11387–11395.
214. Bhaumik C., Das S., Maity D., Baitalik S. 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**, 41, 2427-2438.
215. Kimura M., Masuo J., Tohata Y., Obuchi K., Masaki N., Murakami T. N., Koumura N., Hara K., Fukui A., Yamanaka R., Mori S.. Improvement of TiO₂/dye/electrolyte interface conditions by positional change of alkyl chains in modified panchromatic Ru complex dyes. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1028 – 1034.
216. Breivogel A., Hempel K., Heinze K. Dinuclear bis(terpyridine)ruthenium(II) complexes by amide coupling of ruthenium amino acids: Synthesis and properties, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 152–162.
217. Paul J., Spey S., Adams H., Thomas J. A. Synthesis and structure of rhodium complexes containing extended terpyridyl ligands, *Inorg. Chim. Act.* **2004**, 357, 2827–2832.
218. Wolpher H., Sinha S., Pan J., Johansson A., Lundqvist M, Persson P., Lomoth R., Bergquist J., Sun L., Sundstrom V., Åkermark B., Polivka T. Synthesis and Electron Transfer Studies of Ruthenium–Terpyridine-Based Dyads Attached to Nanostructured TiO₂, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 638-651.
219. Mikel C., Potvin P. G. Synthesis and enhanced photosensitization ability of a 4-carboxy-2,2':6',2''-terpyridine complex of ruthenium(II) *Polyhedron* **2002**, 21, 49-54.
220. Paul J., Spey S., Adams H., Thomas J. A. Synthesis and structure of rhodium complexes containing extended terpyridyl ligands *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 2827-2832.
221. Sovan S., Sounik S., Ritankar M., Roy M., Dighe R. R., Chakravarty A. R. Photo-activated cytotoxicity of a pyrenyl-terpyridine copper(II) complex in HeLa cells *Polyhedron* **2010**, 29, 3251 – 3256.
222. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Manzhelii E. A., Moiseeva A. A., Lin'kova Y. V., Zyk N. V., Mononuclear ruthenium(II) and rhodium(III) complexes with S-[4-(2,2':6',2''-terpyridin-4'-

- yl)phenoxy]butyl ethanethioate and 4'-[4-(1,2-dithiolane-3-yl)butylcarboxy]phenyl]-2,2':6',2''-terpyridine: Synthesis, electrochemistry, antibacterial activity and catalytical application *Polyhedron* **2015**, 85, 800-808.
223. Beloglazkina E. K., Manzheliy E. A., Moiseeva A. A., Maloshitskaya O. A., Zyk N. V., Skvortsov D. A., Osterman I. A., Sergiev P. V., Dontsova O. A., Ivanenkov Y. A., Veselov M. S., Majouga A. G. Synthesis, characterisation, cytotoxicity and antibacterial activity of ruthenium(II) and rhodium(III) complexes with sulfur-containing terpyridines *Polyhedron*, **2016**, 107, 27-37.
224. Ulman A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533-1554.
225. Romashkina R. B., Majouga A. G., Beloglazkina E. K., Pichugina D. A., Askerka M. S., Moiseeva A. A., Rakhimov R. D., Zyk N. V. Sulfur-containing terpyridine derivatives: synthesis, coordination properties, and adsorption on the gold surface *Russ. Chem. Bull.* **2012**, 61, 2265-2281.
226. Gong Y., Zhang S., Geng Y., Niu C., Yin S., Zeng Q., Li M., Orthogonal Supramolecular Polymer Formation on Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) Surfaces Characterized by Scanning Probe Microscopy *Langmuir* **2015**, 31, 11525.
227. Tanaka Y., Kiguchi M., Akita M., Inorganic and Organometallic Molecular Wires for Single-Molecule Devices *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4741-4749.
228. Davidson J., Liang D., Milan B., Mao R., Nichols R., Higgins S., Yufit D., Beeby A., Low P. Synthesis, Electrochemistry, and Single-Molecule Conductance of Bimetallic 2,3,5,6-Tetra(pyridine-2-yl)pyrazine-Based Complexes *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5487-5494.
229. Chappell S., Brooke C., Nichols R., L. K. Cook, Halcrow M., Ulstrup J., Higgins S. Evidence for a hopping mechanism in metal/single molecule/metal junctions involving conjugated metal-terpyridyl complexes; potential-dependent conductances of complexes $[M(\text{pyterpy})_2]^{2+}$ ($M = \text{Co}$ and Fe ; $\text{pyterpy} = 4'-(\text{pyridin-4-yl})-2,2':6',2''\text{-terpyridine}$) in ionic liquid *Faraday Discuss.* **2016**, 193, 113-131.
230. Liang W., Shores M. P., Bockrath M., Long J. R., Park H., Kondo resonance in a single-molecule transistor *Nature* **2002**, 417, 725-729.
231. Lombard J., Jose D. A., Castillo C. E., Pansu R., Chauvin J., Deronzier A., Collomb M.-N. Alternated bimetallic $[\text{Ru}-M]$ ($M = \text{Fe}^{2+}$, Zn^{2+}) coordination polymers based on $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ units connected to bis-terpyridine ligands: synthesis, electrochemistry and photophysics in solution or in thin film on electrodes *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 9824-9835.
232. Karmakar S., Maity D., Mardanya S., Baitalik S. Pyrene and imidazole functionalized luminescent bimetallic Ru(II) terpyridine complexes as efficient optical chemosensors for cyanide in aqueous, organic and solid media *Dalton Trans.* **2015**, 44, 18607-18623.
233. Cao Q., Li Y., Freisinger E., Qin P., Sigel R., Mao Z.-W. G-quadruplex DNA targeted metal complexes acting as potential anticancer drugs, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, 4, 10-32.
234. Elie B. T., Fernandez-Gallardo J., Curado N., Cornejo M. A., Ramose J., Contel M. Bimetallic titanocene-gold phosphane complexes inhibit invasion, metastasis, and angiogenesis-associated signaling molecules in renal cancer, *Eur. J. Med. Chem.* **2019**, 161, 310-322.
235. Askari B., Rudbari H. A., Micale N., Schirmeister T., Mageri A., Navarr M., Anticancer study of heterobimetallic platinum(II)-ruthenium(II) and platinum(II)-rhodium(III) complexes with bridging dithioamide ligand *J. Organomet. Chem.* **2019**, 900, 120918.
236. Suzuki N., Yoneyama S., Shiba K., Hasegawa T., Masuyama Y. Synthesis of O,N,OP multidentate ligands and the formation of early-late heterobimetallic complexes *Inorg. Chim. Acta* **2018**, 471, 355-363.

237. Lolage S., Pawal S., Chavan S. Heterobimetallic acetylido bridged Cu(I)/Ru(II)-halide/pseudohalide hybrid complexes: Synthesis, structural characterization, luminescence and electrochemical studies, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, 691, 73–81.
238. Pezük L., Sen B., Hahn F., Türkmen H. Heterobimetallic Complexes Bridged by Imidazol{[4,5-f][1,10]-phenanthroline}-2-ylidene: Synthesis and Catalytic Activity in Tandem Reactions *Organometallics* **2019**, 38, 593–601.
239. Haas R. M., Hern Z., Sproules S. S., Hess C. R. An Unsymmetric Ligand Framework for Noncoupled Homo- and Heterobimetallic Complexes *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 14738–14742.
240. Jae-Ho Jo., Nem S.; Donghyuk K.; Se Min C., Anurag M., Hyunuk K., Se Chan K., Ki-Wan C. Coordination-Driven Self-Assembly Using Ditopic Pyridyl-Pyrazolyl Donor and p-Cymene Ru(II) Acceptors: [2]-Catenane Synthesis and Anticancer Activities, *Inorg. Chem.* **2017**, 56, 8430 – 8438.
241. Singh N., Jang S., Jae-Ho Jo, Kim D. H., Park D. W., Kim I.-H., Kim H., Kang S. C., Chi K.-W. Coordination-Driven Self-Assembly and Anticancer Potency Studies of Ruthenium–Cobalt-Based Heterometallic Rectangles, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 1–9
242. Milutinovic M. M., Canovic P. P., Stevanovic D., Masnikosa R., Vranes M., Tot A., Zaric M. M., B. S. Markovic M. M., Marjanovic, Vucicevic L., Savic M., Jakovljevic V., Trajkovic V., Volarevic V., Kanjevac T., Simovic A. R. Newly Synthesized Heteronuclear Ruthenium(II)/Ferrocene Complexes Suppress the Growth of Mammary Carcinoma in 4T1-Treated BALB/c Mice by Promoting Activation of Antitumor Immunity, *Organometallics* **2018**, 37, 4250–4266
243. Kalinowska-Lis U., Szablowska-Gadomska I., Lisowska K., Ochocki J., Malecki M., Felczak A. Cytotoxic and Antimicrobial Properties of Copper(II) Complexes of Pyridine and Benzimidazole Derivatives, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 993–998.
244. Carreira-Barrala I., Riopedre-Fernández M., de Blasa A., Mosquerac J., Vázquez M. E., Platas-Iglesias P., Esteban-Gómez D. Ditopic binuclear copper(II) complexes for DNA cleavage, *J. Inorg. Biochem.* **2020**, 205, 110995.
245. Farkas E., Enyedy E. A., Micera G., Garribba E. Coordination modes of hydroxamic acids in copper(II), nickel(II) and zinc(II) mixed-ligand complexes in aqueous solution, *Polyhedron* **2000**, 19, 1727-1736.
246. Chrzanowska M., Katafias A., Kozakiewicz A., Eldik R. Steric and electronic tuning of the reactivity of [Ru^{II}(terpy)(N[^]N)Cl]Cl complexes, *Inorg. Chim. Acta* **2020**, 504, 119449.
247. Pritam V., Usha F., Laxmeshwar N. B. Potentiometric Studies in Solution of some Transitional Metal Ion and Rare Earth Metal Ion Complexes of 5-Benzal-3-methyl-2-thiohydantoin(5-benzal-3-methyl-4-imidazolinone-2-thioxo), *J. Indian Chem. Soc.* **1985**, 62, 502 – 503.
248. Beloglazkina E. K., Barskaya E. S., Majouga A. G., Zyk N. V., The first tris(imidazolylbenzothiazole) copper(II) complex, *Mendeleev. Comm.* **2015**, 25, 148-149.
249. Barskaya E. S., Rzhetskiy A. V., Moiseeva A. A., Tafenko V. A., Zyk N. V., Beloglazkina E. K. Binuclear copper(II) complex with 2-imidazolylbenzothiazole and bridged chloride ligands *Mendeleev. Comm.* **2019**, 29, 444-446.
250. Sovan S., Sounik S., Ritankar M., Roy M., Dighe R. R., Chakravarty A. R. Photo-activated cytotoxicity of a pyrenyl-terpyridine copper(II) complex in HeLa cells *Polyhedron* **2010**, 29(17), 3251–3256.
251. Majouga A. G., Beloglazkina E. K., Moiseeva A. A., Shilova O. V., Manzheliy E. A., Lebedeva M. A., Davies E. S., Khlobystov A. N., Zyk N. V. Cleavage of the C–S bond with the formation of a binuclear

- copper complex with 2-thiolato-3-phenyl-5-(pyridine-2-ylmethylene)-3,5-dihydro-4H-imidazole-4-one. A new mimic of the active site of N₂O reductase. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 6290-6293.
252. Majouga A. G., Beloglazkina E. K., Yudina A. V., Mironov A. V., Zyk N. V. Oxidative dehydrogenation of 5-(pyridine-2-yl-methyl)-2-thioxo-4-imidazolidinones in complexation reaction with copper(II) chloride *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, 51, 114-117.
253. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Yudin I. V., Frolova N. A., Zyk N. V., Dolzhikova V. D., Moiseeva A. A., Rakhimov R. D., Butin K. P. 5-(Pyridylmethylidene)-substituted 2-thiohydantoin and their complexes with CuII, NiII, and CoII: Synthesis, electrochemical study, and adsorption on the cystamine-modified gold surface *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2006**, 55, 1015-1027.
254. Khodair A. I. Glycosylation of 2-thiohydantoin derivatives. Synthesis of some novel S-alkylated and S-glucosylatedhydantoin. *Carbohydr. Res.* **2001**, 331(4), 445-453.
255. Majouga A. G., Beloglazkina E. K., Vatsadze S. Z., Frolova N. A., Zyk N. V. Synthesis of isomeric 3-phenyl-5-(pyridylmethylene)-2-thiohydantoin and their S-methylated derivatives. Molecular and crystal structures of (5Z)-3-phenyl-5-(pyridin-2-ylmethylene)-2-thiohydantoin and (5Z)-2-methylthio-3-phenyl-5-(pyridin-2-ylmethylene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-one. *Russ. Chem. Bull.* **2004**, 53, 2850-2855.
256. Shah A., Nosheen E., Munir S., Badshah A., Qureshi R., Rehman Z. U., Muhammad N., Hussain H. Characterization and DNA binding studies of unexplored imidazolidines by electronic absorption spectroscopy and cyclic voltammetry. *J. Photochem. Photobiol. B.* **2013**, 120, 90-97.
257. Halper S. R., Malachowski M. R., Delaney H. M., Cohen S. M. Heteroleptic Copper Dipyrromethene Complexes: Synthesis, Structure, and Coordination Polymers. *Inorg. Chem.* **2004**, 43(4), 1242-1249.
258. Pogozhev D., Baudron S. A., Hosseini M. W. Assembly of Heteroleptic Copper Complexes with Silver Salts: From Discrete Trinuclear Complexes to Infinite Networks. *Inorg. Chem.* **2010**, 49(1), 331-338.
259. Telfer S. G., McLeana T. M., Waterlanda M. R. Exciton coupling in coordination compounds. *Dalton Trans.* **2011**, 40, 3097-3108.
260. Beloglazkina E. K., Majouga A.G., Mironov A. V., Yudina A. V., Kuznetsova O. Yu., Zyk N. V., Conversion of 2-thiohydantoin and their derivatives to the corresponding hydantoin in the processes of complexation reactions with copper(II) chloride dehydrate. *Polyhedron* **2014**, 76, 45-50.
261. Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A. E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragána F., Alvarez S., Covalent radii revisited. *Dalton Trans.* **2008**, 2832-2838.
262. Gu S., Du J., Huang J., Xia H., Yang L., Xu W., Lu C. Bi- and trinuclearcopper(I) complexes of 1,2,3-triazole-tethered NHC ligands: synthesis, structure, and catalytic properties. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, 12, 863-873.
263. Harkins S.B., Mankad N. P., Miller A. J. M., Szilagyí R. K., Peters J. C. Probing the Electronic Structures of [Cu₂(μ-XR₂)]ⁿ⁺ Diamond Cores as a Function of the Bridging X Atom (X = N or P) and Charge (n = 0, 1, 2). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3478-3485.
264. McMoran E. P., Powell D. R., Perez F., Rowe G. T., Yang L. Synthesis and Characterization of Copper Complexes with CuICuI, Cu_{1.5}Cu_{1.5}m and Cu^ICu^{II} Core Structures Supported by a Flexible Dipyritylamide Ligand. *Inorg Chem.* **2016**, 55(21), 11462-11472.
265. Guk D. A., Krasnovskaya O. O., Fedorov Y. V., Gerasimov V. M., Skvortsov D. A., Moiseeva A. A., Mironov A. V., Beloglazkina E. K., Zyk N. V., Majouga A. G. Novel 2-aminoimidazole-4-one complexes of copper(II) and cobalt(II): Synthesis, structural characterization and cytotoxicity *Arabian J. Chem.* **2019**, 12, 835-846

266. Guk D. A., Krasnovskaya O. O., Zyk N. V., Beloglazkina E. K. Convenient Synthesis of 2-Thioimidazolone/Menadione Conjugates via a Two-Step Sequence Starting with Direct Amination of Menadione *SynOpen* **2020**, 4, 38–43.
267. Salimova I. O., Berezina A. V., Barskaya E. S., Abramovich M. S., Lyssenko K. A., Zyk N. V., Beloglazkina E. K. Syntheses of terpyridine-pyridylbenzothiazole linked ditopic ligands and their copper(II) complexes *Polyhedron* **2020**, 179, 114403
268. Majouga A. G., Beloglazkina E. K., Yudina A. V., Mironov A. V., Zyk N. V. Oxidative dehydrogenation of 5-(pyridine-2-yl-methyl)-2-thioxo-4-imidazolidinones in complexation reaction with copper(II) chloride *Inorg. Chem. Comm.* **2015**, 51, 114-117
269. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Mironov A. V., Yudina A. V., Moiseeva A. A., Lebedeva M. A., Khlobystov A. N., Zyk N. V. Synthesis, X-ray crystallography and electrochemistry of three novel copper complexes with imidazole-containing hydantoin and thiohydantoins *Polyhedron* **2013**, 63, 15-20.
270. Beloglazkina E. K., Yudina A. V., Pasanaev E. A., Salimova I. O., Tafeenko V. A., Mironov V. A., Moiseeva A. A., Pergushov V. I., Zyk N. V., Majouga A. G. Binuclear Copper Complexes with $Cu^I Cu^I$ and $Cu^{+1.5} Cu^{+1.5}$ Core Structures Formed in the Reactions of 3-(2-Methylbutyl)-5-Pyridylmethylene-2-Thiohydantoin with Copper(II) Acetylacetonate and Copper(II) Chloride *Inorg. Chem. Comm.* **2019**, 99, 31-35.
271. Guk D., Naumov A., Krasnovskaya O., Tafeenko V., Moiseeva A., Pergushov V., Melnikov M., Zyk N., Majouga A., Beloglazkina E. Three types of copper derivatives formed by $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ interaction with (Z)-3-aryl-2-(methylthio)-5-(pyridine-2-ylmethylene)-3,5-dihydro-4H-imidazol-4-ones *Dalton Trans.* **2020**, 41, 14528-14535
272. Beloglazkina E. K., Majouga A. G., Moiseeva A. A., Tsepkov M. G., Zyk N. V. 5-[2-(Methylthio)ethyl]-3-phenyl-2-thioxoimidazolidin-4-one and its complexes with transition metals (Co^{II} , Ni^{II} , and Cu^{II}). Synthesis and electrochemical investigation *Russ. Chem. Bull.* 2007, 56, 351-355.
273. Cuartero M., Acres R. G., Bradley J., Jarolimova Z., Wang L., Bakker E., Crespo G. A., De Marco R. Electrochemical mechanism of ferrocene-based redox molecules in thin film membrane electrodes *Electrochim. Acta*, **2017**, 238, 357–367.
274. Li X.-F., Wang X., Wu Y.-Y., Zhao X.-W., Li H.-Y., Li Y.-M. Four coordination polymers based on 4'-(4-carboxyphenyl)-2,2':6',2"-terpyridine: Syntheses, structures and properties *J. Solid State (Chem.)*, **2019**, 269, 118-124