

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

На правах рукописи

ТОКАРЕВ СЕРГЕЙ ДМИТРИЕВИЧ

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОЦЕССЫ
ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗО[4,5-*F*][1,10]ФЕНАНТРОЛИНА И ИХ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

02.00.03 – органическая химия

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:

д.х.н. проф. Федорова Ольга Анатольевна

д.х.н. Федоров Юрий Викторович

Москва – 2019

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	3
1. ВВЕДЕНИЕ.....	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.	9
2.1. Арил-замещенные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролины: синтез и свойства.....	9
2.1.1. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина.	9
2.1.2. Оптические и сенсорные свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина.	11
2.1.3. Взаимодействие производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина с биологическими системами.....	21
2.1.4. Другие применения производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина.	23
2.2. Металлокомплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с переходными металлами.....	24
2.2.1. Оптические свойства в растворе металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов.	24
2.2.2. Координационные полимеры и MOF на основе металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов.	27
2.2.3. Взаимодействие металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с ДНК.....	31
2.2.4. Комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с 5d-металлами.	34
2.2.5. Комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с лантанидами.	37
2.3. Металлокомплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с рутением (II).....	40
2.3.1. Синтез, фотофизические и электрохимические свойства.	40
2.3.2. Кислотно-основные свойства и pH-сенсоры.	44
2.3.3. Фотосенсибилизация полупроводников.	46
2.3.4. Фотодинамическая терапия и сенсорные свойства на кислород.....	50
2.3.5. Взаимодействие с ДНК.	55
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.	62
3.1. Синтез.....	65
3.1.1. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-10	65
3.1.2. Синтез тиофен-содержащих производных 11-16.....	67
3.1.3. Синтез рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 17-22.....	71
3.2. Оптические свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-8.	73
3.3. Оптические, электрохимические и проводящие свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 9, 10 и битиофен-содержащей серии 11-16.	75
3.3.1. Оптические и электрохимические свойства серии 9-16.....	75
3.3.2. Перенос заряда в полимерном слое, модифицированном 9-16	78

3.3.3. Улучшение характеристик светимости полимерных светодиодов, допированных тиофен-содержащими красителями.	80
3.4. Изучение комплексообразования лигандов 1-3, 5 с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2}	83
3.5. Изучение внутримолекулярного переноса электрона в комплексах лигандов 1-4, 6 с катионом меди (II).....	91
3.5.1. Изучение комплексообразования	91
3.5.2. Автовосстановление Cu(II) - Cu(I) в составе комплекса.	94
3.5.3. Электрохимические исследования	100
3.6. Исследование рутениевых (II) комплексов 17-22	104
3.6.1. Оптические и фотофизические свойства Ru(II) комплексов 17-22.....	104
3.6.2. Электрохимические свойства и перенос электрона на полупроводниковую матрицу Ru(II) комплексов 17-20.....	108
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	121
4.1. Реагенты, методы анализа и очистки веществ	121
4.2. Синтез.....	122
4.2.1. Синтез прекурсоров	122
4.2.2. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-10	124
4.2.3. Синтез тиофен-содержащих производных 11-16.....	130
2,2'-((1E,1'E)-[2,2'-бифтиофен]-5,5'-диилбис(этен-2,1-диил))бис(3-метилбензо[d]тиазол-3-иум) (16)	132
4.2.4. Синтез рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 17-22.....	133
4.3. Исследование свойств полученных соединений и их комплексов.	137
5. ВЫВОДЫ	142
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	143
7. ПРИЛОЖЕНИЕ	167

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

TPD – материал с дырочной проводимостью (N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine)

ITO (indium-tin oxide) – смешанный оксид индия и олова

TICT (twisted intramolecular charge transfer) – процесс внутримолекулярного переноса заряда, происходящий с изменением геометрии молекулы

MOF (metal-organic framework) – металл-органические каркасные полимерные структуры

IC_{50} (half maximal inhibitory concentration) – показатель эффективности лиганда при ингибирующем биохимическом или биологическом взаимодействии.

MLCT (metal to ligand charge transfer) – перенос заряда с металла на лиганд

LMCT (ligand to metal charge transfer) – перенос заряда с лиганда на металл

LCT (ligand charge transfer) – внутри- или межлигандный перенос заряда

IL (intraligand) – внутрилигандный процесс

LC (ligand centered) – лиганд-центрированное электронное состояние металлокомплекса

MC (metal centered) – металл-центрированное электронное состояние металлокомплекса

СВЧ – сверхвысокие частоты

Вру – 2,2'-бипиридин

Phen – 1,10-фенантролин

ФДТ – фотодинамическая терапия

Э.с.е. – электростатическая единица, единица измерения гиперполяризуемости.

PF-EP (poly [9,9-bis(6'-diethoxyphosphorylhexyl)fluorine]) – проводящий полимер, обладающий как дырочной, так и электронной проводимостью

MIS-CELIV (charge extraction by linearly increasing voltage with metal-insulator-semiconductor diode structures) – Метод измерения проводимости органических веществ в составе композитного устройства.

PLED (polymer light-emitting diode) – полимерный светодиод.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние три десятилетия чрезвычайно актуальными являются исследования органических соединений в приложении к задачам электроники, оптики и сенсорного определения различных веществ. Традиционными активными компонентами для данных областей являются неорганические материалы. Устройства на их основе долговечны, отличаются быстродействием, однако имеют недостаточно хорошие механические свойства, высокую стоимость производства. На основе органических соединений возможно создание сверхтонких и сверхлегких устройств на гибких и прозрачных подложках, а развитие методологии лабораторного и промышленного органического синтеза приводит к все большему разрыву в стоимости создания неорганических и органических материалов. Таким образом, к настоящему времени очевидны преимущества перехода от неорганических фото- и электроактивных материалов к органическим. Во многих упомянутых областях науки и техники применение неорганических компонент обусловлено в первую очередь меньшей эффективностью органических аналогов или низкой продолжительностью бесперебойной работы под нагрузкой. В данной ситуации усилия многих научных групп сконцентрированы на поиске перспективных структурных органических элементов и соединений и установлении зависимостей структура–желаемое свойство.

Среди большого разнообразия свойств органических веществ можно выделить несколько ключевых для задач электроники и оптики: подвижность электронов на уровне полупроводников, донорно-акцепторный характер структуры, интенсивное поглощение в видимой области, электрохимическая активность в доступной области потенциалов. Данные требования ограничивают круг перспективных соединений, лучшие результаты демонстрируют конденсированные гетероциклические соединения, с большим количеством гетероатомов. Крупные π -сопряженные фрагменты обеспечивают возможность самопроизвольной межмолекулярной организации, а в сочетании с донорными и акцепторными заместителями и гетероатомами – высокую степень делокализации электронов и низкую энергию электронных переходов. Для сенсорного определения дополнительно требуется структурный фрагмент, обеспечивающий селективное связывание с аналитом. Добавление к органическому компоненту катиона металла позволяет тонко настраивать свойства будущего материала.

Обозначенным требованиям удовлетворяют производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Как будет показано в литературном обзоре, структурные и синтетические особенности данного класса соединений делают его удобной платформой для получения веществ с необходимыми электрохимическими и оптическими свойствами, а фрагмент 1,10-фенантролина прочно связывается с большим набором переходных и тяжелых металлов. Интерес многих научных групп направлен на синтез новых производных имидазо[4,5-

f][1,10]фенантролинов и изучение их физико-химических характеристик. Открывающийся набор применений и возможностей настройки оптоэлектронных свойств, особенно при получении металлокомплексов, так широк, что задача полного исследования этого класса соединений далека от завершения. В связи с этим, представляется актуальной разработка новых производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов и их комплексов с металлами с учетом полученных ранее результатов, синтез, изучение их физико-химических свойств и расширение знаний о зависимости «структура-свойство».

Цель работы

Целью данной работы является синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, содержащих арильные и гетарильные фрагменты, их комплексов с катионами различных по природе металлов, изучение оптических, электрохимических характеристик и фотоиндуцированных внутримолекулярных процессов лигандов и их комплексов, анализ возможности применения лигандов и их комплексов в качестве сенситизаторов проводимости органических и неорганических полупроводников.

Научная новизна.

Получены ранее неизвестные производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина симметричного и несимметричного строения, среди них ряд соединений содержит положительно заряженный фрагмент пиридиния, соединенный с ионофорной частью молекулы тиофен-содержащим мостиком. Предложены условия синтеза и получен ряд тиофен-содержащих красителей донорно-акцепторного строения.

Предложены условия образования комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , определен их состав, проведена оценка их термодинамической устойчивости.

Впервые изучено самопроизвольное восстановление $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплекса с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы арильного фрагмента лиганда на центральный катион Cu(II) , сопровождающийся восстановлением $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, получена система, стабилизирующая одновременно Cu(I) и Cu(II) .

Синтезированы тиофен-содержащие красители, в том числе и имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащие, которые при добавке в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах улучшает светоизлучающие характеристики.

Предложены Ru(II) комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, демонстрирующие фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую матрицу,

что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Показано, что такие гибридные материалы способны эффективно выступать активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

Практическая ценность

Показано, что введение полученных тιοфен-содержащих красителей донорно-акцепторного строения в полимерный слой повышает его проводимость, а использование полученных композитов в качестве транспортного слоя полимерного светодиода улучшает характеристики светимости устройства.

Информация о структурных и электрохимических условиях протекания самопроизвольного восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплексов с органическими лигандами представляет ценность с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические каталитические структуры и их окислительно-восстановительные свойства.

Полученные гибридные материалы на основе комплексов Ru(II) являются эффективными чувствительными элементами газовых сенсоров, работающих без термического нагрева при облучении видимым светом. Использование таких композитов снизит энергопотребление и габаритные размеры сенсорного устройства.

Личный вклад автора

Автор диссертации участвовал в анализе литературных данных, обсуждении задач, решаемых в диссертационной работе, подготовке и проведении экспериментов, разработке методик синтеза новых соединений, интерпретации полученных результатов и их обобщении, формулировке основных научных выводов, а также в написании научных публикаций и представлении докладов по теме диссертации на конференциях различного уровня.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 14-03-93105, 15-03-03045, 16-33-00785, 18-33-00715, РНФ № 17-73-30036.

Автор выражает особую благодарность к.х.н. Луковской Е.В., к.х.н. Бобылевой А.А., к.х.н. Сотниковой Ю.А., к.х.н. Шепелю Н.Э., к.х.н. Хорошутину А.В., д.х.н. Анисимову А.В., д-ру Г. Йонушаускасу и студентке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова Яльцевой П.А. за участие в постановке экспериментов и обсуждении полученных результатов на разных этапах работы; д.х.н. Румянцевой М.Н., магистранту Факультета наук о материалах Насриддинову А.Ф. и д.х.н. Гаськову А.М. за получение гибридных материалов и проведение газового анализа; к.х.н. Лыпенко Д.А., д.х.н. Мальцеву Е.И. и д.ф.-м.н. Тамееву А.Р. за исследования проводимости.

Апробация работы.

По материалам диссертации опубликовано 6 статей, 3 в журналах, рекомендованных ВАК, 3 в журнале РИНЦ. Основные результаты работы были представлены на следующих

конференциях: 14th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC2019) (Лечче, Италия, 2019), 5th EuChemS Inorganic Chemistry Conference (EICC-5) (Москва, Россия, 2019); Открытый конкурс-конференция научно-исследовательских работ по химии элементоорганических соединений и полимеров ИНЭОС OPEN CUP (Москва, Россия, 2018); V Всероссийская конференция с международным участием по органической химии (Владикавказ, Россия, 2018), 1st Russian-Chinese Workshop on Organic and Supramolecular Chemistry (Казань, Россия, 2018), IV и V Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, Россия, 2015, 2017); I Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Биомедицина, материалы и технологии XXI века» (Казань, Россия, 2015), International Congress on Heterocyclic Chemistry «Kost-2015» (Москва, Россия, 2015); XI, XII, XIV Международный конгресс молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, Россия, 2015, 2016, 2018).

Структура работы.

Диссертационная работа общим объемом 207 страниц состоит из введения, обзора литературы, обсуждения полученных результатов, экспериментальной части, выводов и приложения, содержит 52 схемы, 18 таблиц и 147 рисунков. Список литературы включает 254 наименования.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

Настоящий литературный обзор посвящен рассмотрению способов получения и физико-химических свойств производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов. Обсуждаемый класс соединений привлекал внимание исследователей на протяжении последних 30 лет, в результате на сегодняшний день опубликовано большое количество оригинальных работ и аналитических обзоров, в которых систематически обсуждаются отдельные аспекты производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и особенно их комплексов с металлами. Благодаря своим оптоэлектронным свойствам, данный класс соединений привлекает интерес широкого круга ученых из областей органической, неорганической, биологической и медицинской химии. Производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов нашли применение в качестве фотоактивных материалов, люминесцентных датчиков, компонентов OLED, для нелинейно-оптических приложений и т.д. [1-6]. Их биологическая и медицинская актуальность обусловлена способностью проникать в клетку, интеркалировать в ДНК и влиять на ее функцию в здоровых и раковых клетках [7-10]. Фрагмент 1,10-фенантролина является универсальной координационной платформой для получения широкого класса металлокомплексов, чьи перспективные свойства обуславливают применение таких соединений. Среди металлов особенно выделяется Ru (II). Исследование его координационных соединений составляет большую часть работ, посвященных металлокомплексам производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов. [11-15].

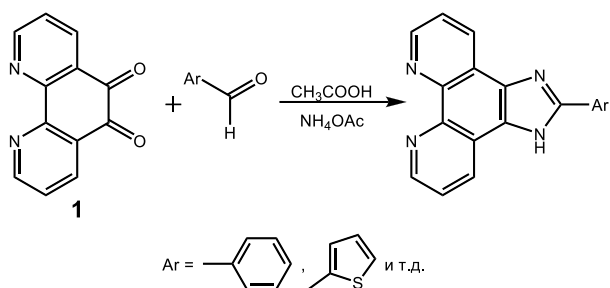
Настоящий обзор не ставит перед собой задачу полного охвата всех исследованных особенностей синтеза и свойств производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их огромного количества металлокомплексов, но, скорее, имеет целью выделить самые значимые примеры и перечислить важные характеристики производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов. Литературный обзор включает три раздела. Первый посвящен синтезу, физико-химическим свойствам и примерам применения арил-замещенных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов. Во втором разделе представлены комплексы с различными металлами за исключением Ru(II). В третьем разделе обсуждаются физико-химические свойства и обусловленные ими применения полипиридиновых и полифенантролиновых рутениевых (II) комплексов с производными имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов в качестве основных лигандов.

2.1. Арил-замещенные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролины: синтез и свойства.

2.1.1. Синтез производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина.

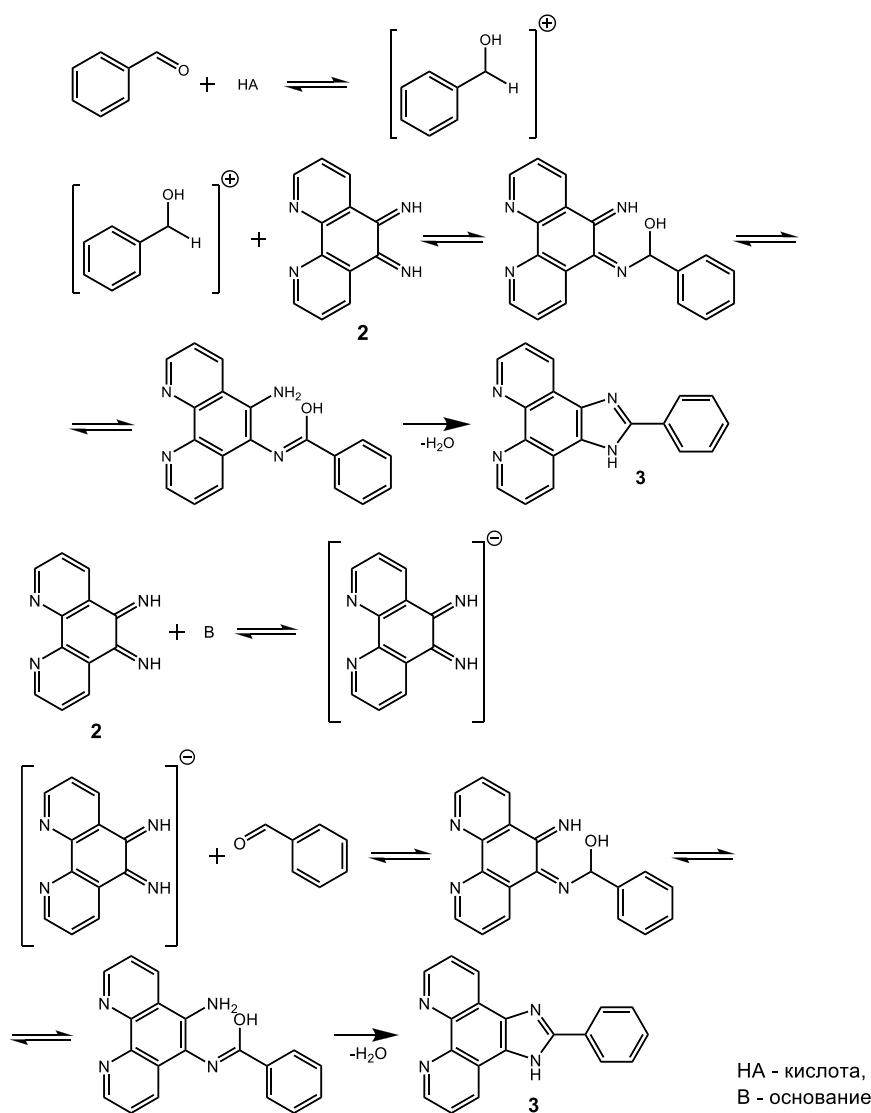
Впервые общую методику синтеза 2-замещенных имидазофенантролинов описали авторы работы [16]. Она включает кипячение 1,10-фенантролин-5,6-диола **1**, соответствующего альдегида и ацетата аммония в соотношении 1:1:20 в ледяной уксусной кислоте (схема 1).

Схема 1



Реакционную смесь кипятят несколько часов, затем нейтрализуют и отфильтровывают осадок. После перекристаллизации удастся выделить чистый продукт реакции с выходом 80-90%. Авторы установили, что интермедиатом в данной реакции является 1,10-фенантролин-5,6-диимин **2**, который в дальнейшем вступает в альдольную конденсацию с ароматическим альдегидом. Возможен как кислотный, так и основной катализ данной реакции. Механизм представлен на схеме 2.

Схема 2

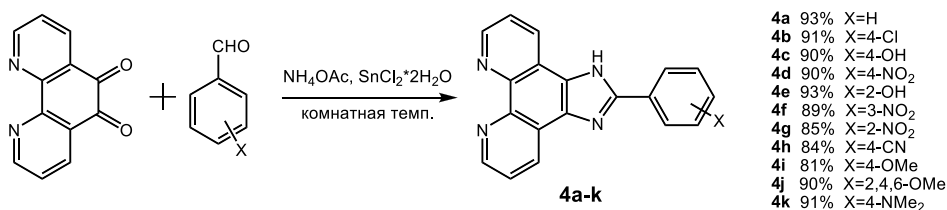


В настоящее время большая часть производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов синтезируется именно по этой методике. Бензольное кольцо формильной компоненты реакции может быть заменено гетероциклом с заместителями различной природы, что позволяет создавать большой набор различных 2-замещенных производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов.

В 2012 г. группа китайских ученых предложила модификацию стандартной методики. Авторы использовали микроволновое облучение для ускорения реакции замыкания имидазольного цикла. Первая работа [17] по микроволновому синтезу производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов опубликована на китайском языке. Однако в дальнейших работах этой и других групп методика описана на английском языке. [18-20]. Реакцию проводят в реакторе из боросиликатного стекла в приборе для микроволнового синтеза Monowave 400/200. Растворитель – ледяная уксусная кислота и набор реагентов остаются неизменными. Авторам удалось добиться выхода 2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **3** 89% при облучении СВЧ в течение 20 мин. при 100°C при соотношении 1,10-фенантролин-5,6-дион : бензальдегид : ацетат аммония = 1:1.5:30. Таким образом, выход реакции сравним со стандартным методом, однако время реакции значительно меньше. При замене боросиликатного реактора на карбидкремниевый выход реакции снижается.

Существует несколько альтернативных методов синтеза производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с применением катализаторов. Так, авторы [21] сообщают об использовании хлорида олова. Реакция проводилась при соотношении 1,10-фенантролин-5,6-диона, ароматического альдегида, ацетата аммония и SnCl₂·2H₂O в соотношении 1:1:5:0.15 без растворителя, при комнатной температуре по схеме 3.

Схема 3

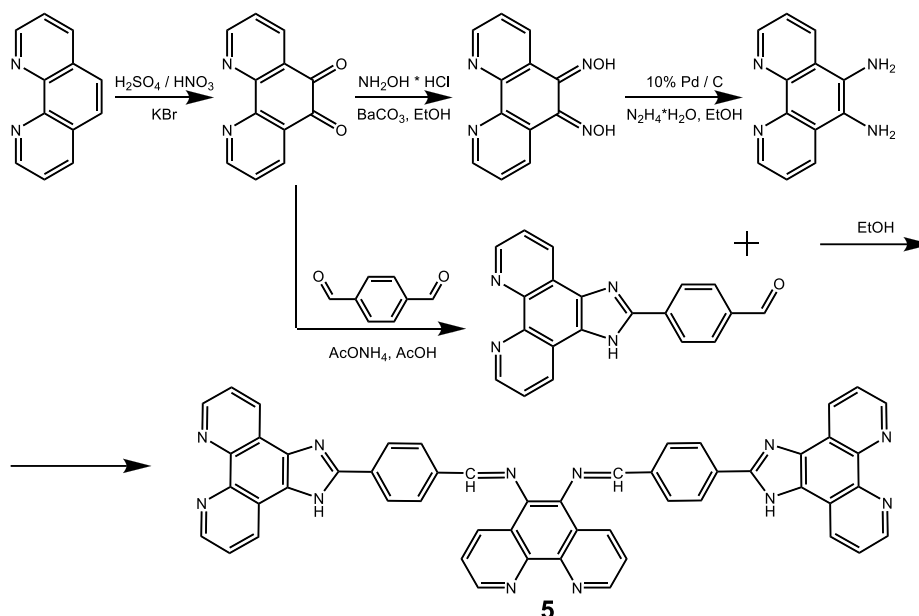


После окончания реакции, которую контролировали с помощью ТСХ, реакционную смесь заливали водой, выпавший в осадок продукт очищали колоночной хроматографией. В другой работе аналогичным способом применяют тригидрат гексацианоферрата(II) калия в качестве катализатора. [22]

2.1.2. Оптические и сенсорные свойства производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина.

Предложенный в 40-х годах XX века способ синтеза 2-замещенных имидазофенантролинов остается актуальным в силу простоты методики и высоких выходов продуктов. Так, в работе [23] описан синтез нового производного имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **5** по следующей схеме:

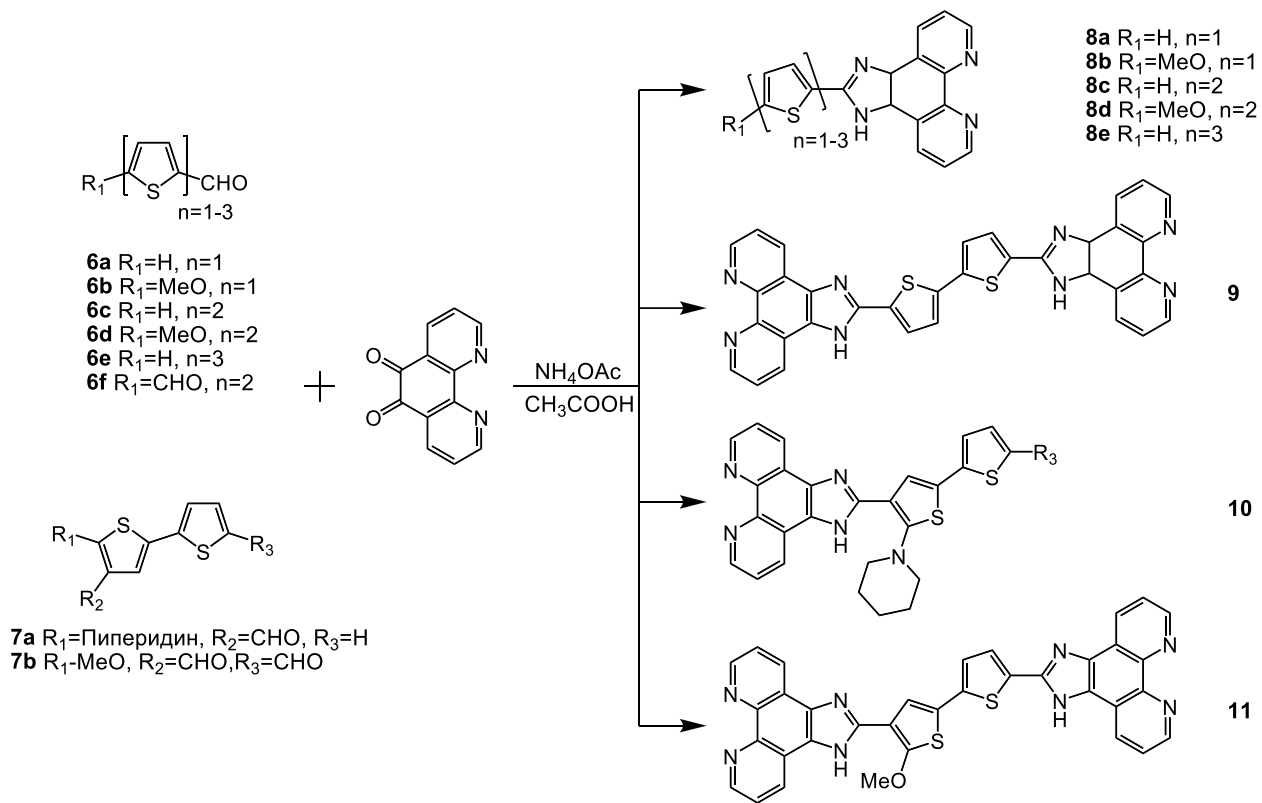
Схема 4



Максимум поглощения синтезированного вещества в твердой фазе приходится на УФ-область спектра 387 нм. При этом длинная сопряженная цепь π -связей обеспечила эффективную конверсию возбуждающего излучения во флуоресценцию с двумя максимумами при 535 и 588 нм. Стоксов сдвиг составил 148 и 201 нм соответственно, что значительно превышает значения этого параметра для большинства известных производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов. Оптимизация структуры методом функционала плотности показала, что молекула не планарная, состоит из трех плоских частей, соединенных гибкими C-N кратными связями. По мнению авторов, такая структура делает соединение 5 перспективным кандидатом для интеркаляции в молекулы ДНК.

Производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов изучаются в качестве нелинейно-оптических материалов. Многие производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов представляют собой легко синтезируемые материалы, прозрачные в видимом свете, они обладают высокой термической и химической стабильностью. Высокие же значения гиперполяризуемости (β) обеспечивает построение молекулы в виде структуры: донор – π -сопряженный мостик – акцептор. [24] Группа Батисты [25] синтезировала серию гетероциклических хромофоров сходного строения. Все соединения обладают π -сопряженной олиготифеновой системой, связанной с фрагментом имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина.

Схема 5



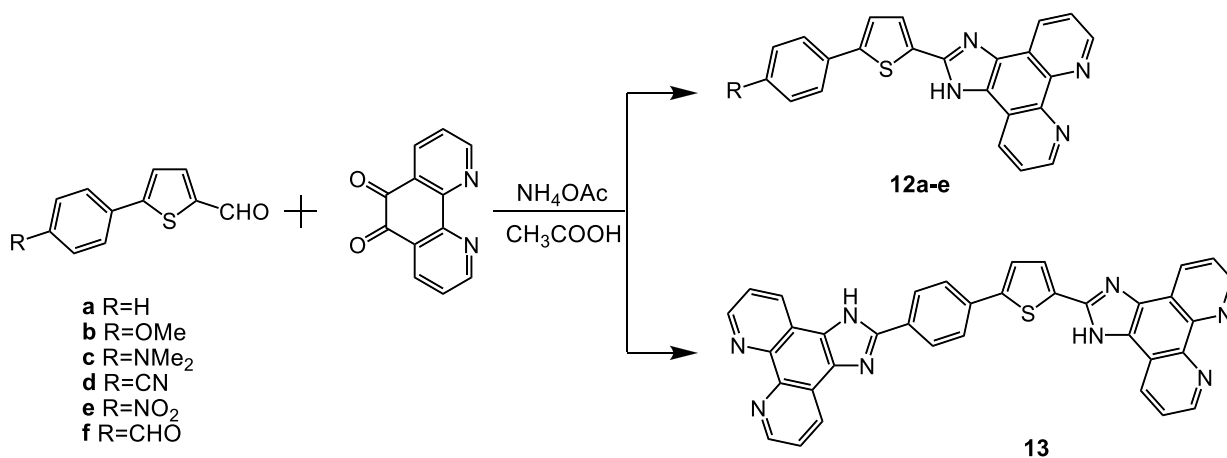
Авторы изучили сольватохромное поведение красителей **8a-e**, **9**. Показано, что положение длинноволнового максимума поглощения в УФ-видимой области батохромно сдвигается при увеличении полярности растворителя. Данная полоса соответствует внутримолекулярному переносу заряда в возбужденном состоянии, которое тем лучше стабилизировано в растворе, чем выше полярность растворителя. Удлинение сопряженной тиофеновой цепи в ряду **8a-8c-8e** также вызывает сдвиг максимума поглощения в красную область, что хорошо согласуется с литературными данными [26]

Высокая термическая стабильность – важное свойство для возможного технологического применения органических молекул. Все полученные в работе хромофоры плавилась без разложения при температурах выше 320°C.

Также были изучены нелинейно-оптические свойства полученных красителей, в частности измерены значения гиперполяризуемости β в диоксане при облучении лазером с длиной волны 1064 нм относительно раствора п-нитроанилина. Полученные значения β недостаточно высокие для того, чтобы данные соединения представляли интерес для практического применения. Однако в результате исследований возможно сделать некоторые выводы о зависимости нелинейно-оптических свойств от структуры органического красителя. Так, усиление донорных свойств заместителя в тиюфеновом ядре приводит как к батохромному сдвигу длинноволнового максимума поглощения, так и к увеличению значений константы β ($46 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. для **8c** и $170 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. для **8d**).

Теми же авторами в работе [27] были получены шесть новых имидазофенантролин-содержащих красителей, построенных по донорно-акцепторному признаку по стандартной методике согласно схеме 6.

Схема 6

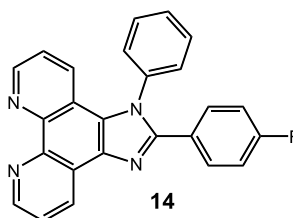


Как и ожидалось из предыдущих работ данных авторов, усиление донорных свойств заместителя и удлинение сопряженной цепи приводят к смещению максимума поглощения в красную область спектра, а также к усилению нелинейно-оптических свойств. Также данные соединения демонстрируют ярко выраженные сольватохромные свойства. Так, положение максимума поглощения соединения **12e** смещается с 399 нм до 416 нм при переходе от этанола к ДМСО.

Сравнение оптических характеристик соединений **8d** (из предыдущей статьи) и **12b** показало, что замена бензольного кольца на тиюфеновый фрагмент приводит к батохромному сдвигу максимума поглощения и усилению нелинейно-оптических свойств (с 370 нм и $\beta = 145 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. для **8d** до 393 нм и $\beta = 170 \cdot 10^{-30}$ э.с.е. для **12b**).

Индийские ученые в работе [28] сообщают о синтезе и расчётных нелинейно-оптических свойствах соединения **14** (схема 7).

Схема 7.

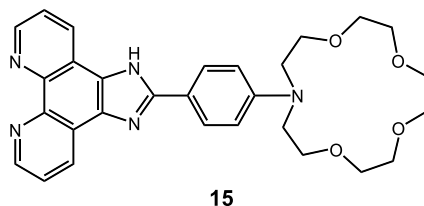


При возбуждении **14** происходит перенос заряда с донорного имидазольного кольца на фторбензольный фрагмент. Положение длинноволнового максимума поглощения **14** батохромно смещается при увеличении полярности растворителя, поскольку в более полярных растворителях облегчается электронный переход из менее полярного основного состояния молекулы **14** в стабилизированное сольватацией возбужденное состояние. В программе Гауссиан-03 с

применением B3LYP-функционала были рассчитаны теоретические значения дипольного момента (3.7019 Дебая), поляризуемости α ($-2.4155 \cdot 10^{-24}$ э.с.е.) и гиперполяризуемости β ($59.6571 \cdot 10^{-32}$ э.с.е.), из чего авторы заключают о перспективности данного соединения в качестве нелинейно-оптического материала.

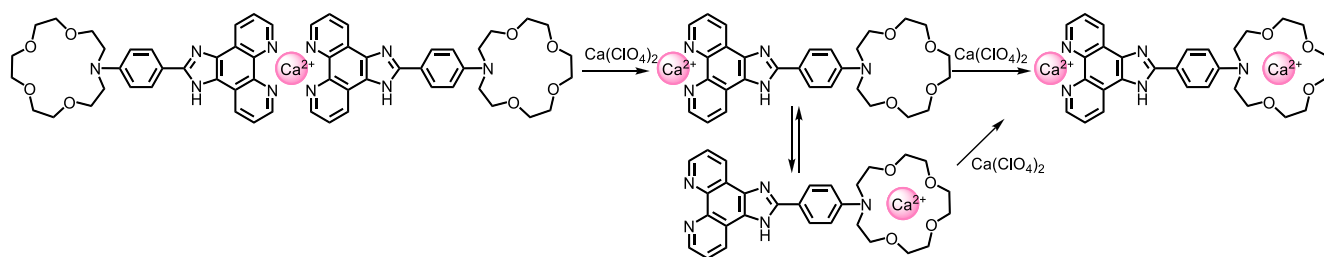
В работе [29] проведено исследование производного имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **15** (схема 8), обладающего двумя сайтами связывания разной природы. Синтез осуществлялся по стандартной методике, выход составил 46%:

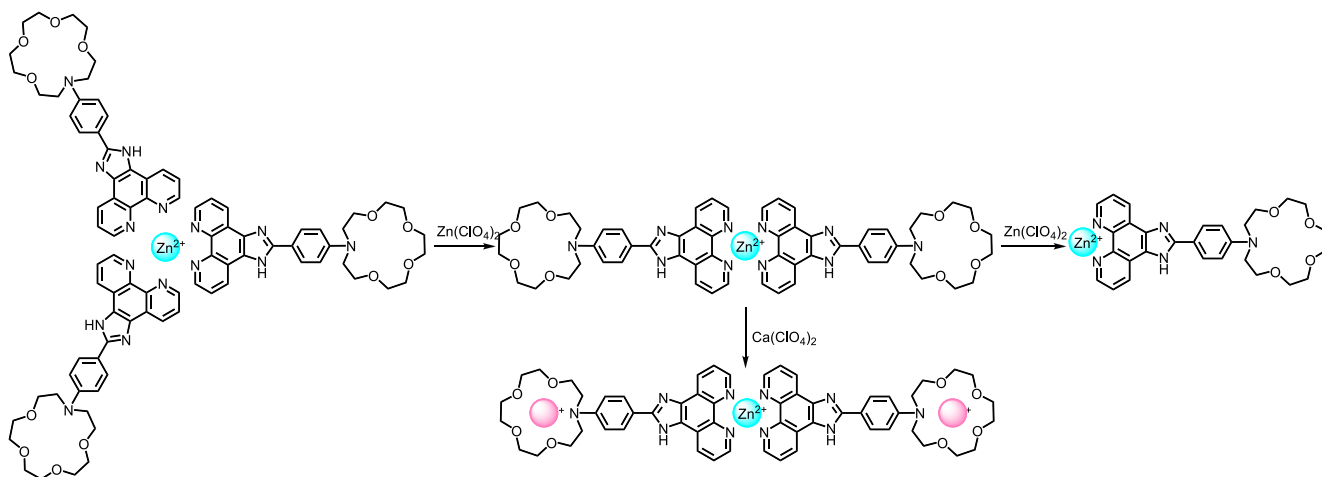
Схема 8



Природа координирующих центров **15** такова, что возможно отследить взаимодействие каждого из них с катионом металла по отдельности. Так, координация по фенантролиновому фрагменту приведет к батохромному сдвигу полосы поглощения, в то время как связывание катиона по макроциклическому фрагменту вызовет синее смещение полосы. Данное соединение может координировать три протона. Методами спектрофотометрического и ЯМР ^1H титрования авторы установили, что фрагмент фенантролина первым координирует катион H^+ , затем протонируется атом азота имидазола и последним атом азота краун-эфира. При добавлении катиона цинка (II) в раствор лиганда **15** наблюдается последовательное образование комплексов $\text{15}_3\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{15}_2\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{15Zn}^{2+}$ (схема 9), причем Zn^{2+} координируется исключительно по фенантролиновому фрагменту молекулы. Взаимодействие с катионом Ca^{2+} протекает с последовательным образованием комплексов $\text{15}_2\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{15Ca}^{2+} \rightarrow \text{15}(\text{Ca}^{2+})_2$, при этом кальций координируется по обоим возможным фрагментам связывания. Учитывая полученные данные по взаимодействию катионов с **15**, авторам удалось в растворе получить комплекс $\text{15}_2\text{Zn}^{2+}$ и затем последовательно занять оба краун-эфирных фрагмента катионами кальция с образованием комплекса $\text{Zn15}_2\text{Ca}_2$. Образование комплекса контролировалось спектрофотометрическим методом и ЯМР-измерениями эффективного гидродинамического объема.

Схема 9

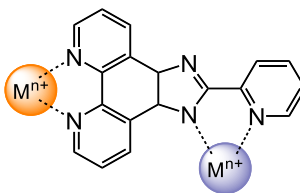




Производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина изучаются в качестве сенсорных молекул по отношению к широкому набору металлов. Так, в работе [30] сообщают о флуоресцентном сенсоре **16** на катион Co^{2+} . Полученное соединение обладает двумя центрами координации: атомы азота фенантролина и атомы азота имидазола и пиридинового фрагмента (схема 10).

Схема 10

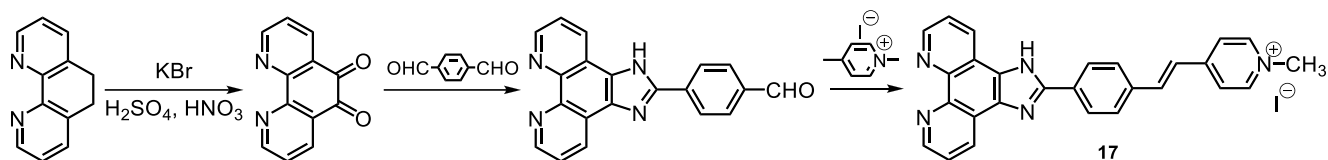
16



Авторы исследовали оптические свойства полученного соединения, а также процесс комплексообразования с различными металлами (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}). Так, максимум спектра поглощения соединения **16** в растворе ДМФА находится при 327 нм, добавление растворов металлов вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения в область 350 нм, при этом интенсивность поглощения падает. Одновременно с падением интенсивности поглощения происходит тушение флуоресценции. Наибольшие изменения в оптических спектрах наблюдаются при комплексообразовании с катионом Co^{2+} : так тушение флуоресценции при добавлении 10 эквивалентов Co^{2+} составляет 81% против 6-31% для других катионов. Это позволяет авторам утверждать, что полученное производное имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **16** является эффективным и селективным сенсором по отношению к катиону Co^{2+} в растворах ДМФА. Добавление многократного избытка ЭДТА к раствору **16** и Co^{2+} приводит к восстановлению оптических свойств сенсорной молекулы, что демонстрирует обратимость работы молекулярного сенсора.

В работе [31] сообщается о создании эффективного сенсора на катион Hg^{2+} , который работает в том числе и в водных растворах. Авторы синтезировали новое производное имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **17** по схеме 11:

Схема 11



Соединение **17** демонстрирует максимум поглощения в области 386-409 нм в различных растворителях (вода, ДМФА, ацетонитрил, этанол, ацетон), значительный Стоксов сдвиг (≥ 167 нм), высокий квантовый выход 83.35% в ацетонитриле и относительно низкие квантовые выходы (8.69-21.48%) в остальных растворителях. Такое поведение объясняется эффектом CN- группы, наличие которой делает затруднительным конкурентный флуоресценции внутримолекулярный процесс ТИСТ. Было изучено комплексообразование соединения **17** с набором катионов металлов: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , Hg^{2+} , K^+ , Mg^{2+} в воде. Взаимодействие с Cu^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} вызывает гипсохромный сдвиг максимума флуоресценции с 575 до 513 нм, в то время как Zn^{2+} , Fe^{2+} и Hg^{2+} вызывают разгорание флуоресценции без заметного смещения максимума. При добавлении 10-кратного избытка катиона металла наибольшее увеличение интенсивности в 7 раз наблюдается в случае Hg^{2+} и в 1.5-2.5 раза при взаимодействии с Zn^{2+} , Fe^{2+} . Константа связывания с катионом ртути (II) составила $7.37 \cdot 10^4$ л/моль.

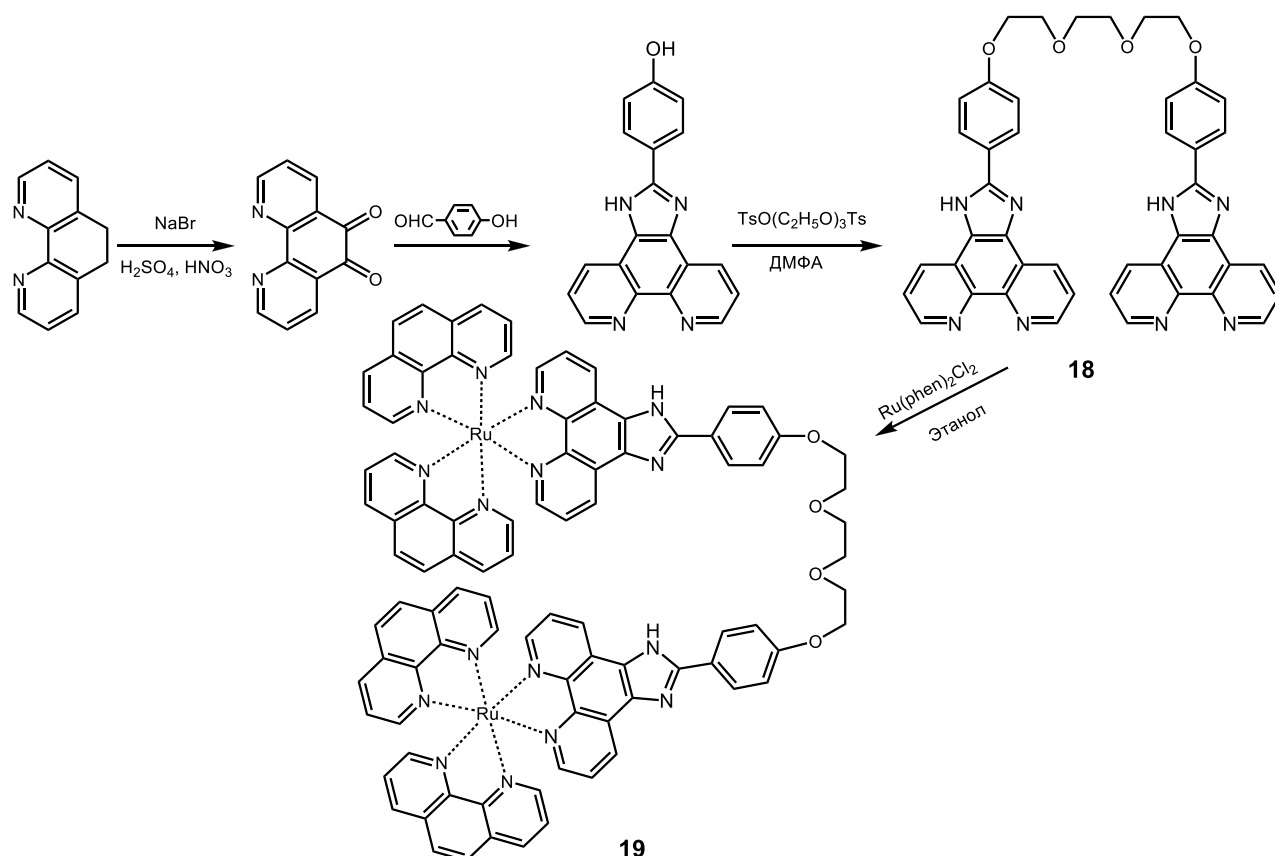
Соединение **17** было протестировано в качестве флуоресцентного сенсора на Hg^{2+} в воде. Авторы провели сравнение точности измерения стандартного метода (измеритель паров ртути) и флуоресцентного определения с помощью полученного соединения, результаты представлены в таблице 1. Концентрации Hg^{2+} в реальных образцах, полученные разработанным методом, хорошо согласуются со значениями стандартного способа определения. Рассчитанный предел обнаружения составил $5.02 \cdot 10^{-10}$ моль/л, что значительно ниже других известных сенсоров на основе красителей. Таким образом, представленное соединение **17** является перспективным, готовым к использованию органическим сенсором на катион ртути (II).

Таблица 1. Сравнение методов определения концентрации Hg^{2+} в воде.

Образец	Hg^{2+} добавлено (мг/л)	Hg^{2+} найдено разработанным методом (мг/л)	Hg^{2+} найдено стандартным методом (мг/л)
Речная вода	1	1.023	1.030
	2	2.008	2.012
	5	5.015	5.010
Водопроводная вода	1	0.992	1.005
	2	2.018	1.995
	5	4.986	5.011

В работе [32] сравнивают эффективность производного имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов **18** и его биядерного комплекса с рутением (II) **19** в качестве сенсоров на катионы щелочных и щелочноземельных металлов (схема 12). Структура лиганда **18** содержит два компонента: оксиэтиленовые фрагменты, связывающие катионы металлов и имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролиновые остатки, которые отвечают за изменение оптических свойств при комплексообразовании.

Схема 12



Максимум поглощения лиганда **18** приходится на 281 нм, испускание характеризуется квантовым выходом 0.7% с максимумом при 440 нм. Добавление в раствор лиганда **18** в ДМФА катионов щелочных и щелочно-земельных металлов вызывает изменения флуоресцентных свойств лиганда (рис. 1). Атомы кислорода у бензольного кольца выступают в качестве доноров при взаимодействии с катионом металла, что снижает их донорную функцию в молекуле лиганда, и превращает их в «акцептор» в сравнении с аминогруппой в имидазольном кольце. Возбуждение светом такого комплекса приводит к внутрилигандному переносу заряда, что отражается в батохромном смещении полосы испускания, различном в зависимости от размера и заряда катиона. Наибольшие изменения, заметные невооруженным глазом, наблюдаются для катиона Mg²⁺ (рис. 1). Авторы предполагают, что размер этого катиона таков, что координация с ним вызывает максимальное сближение фрагментов имидазофенантролина, что ведет к образованию внутримолекулярного эксимера комплекса **18**:Mg²⁺.

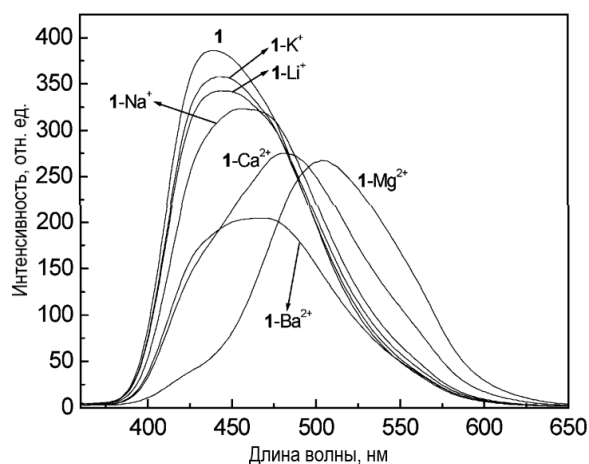
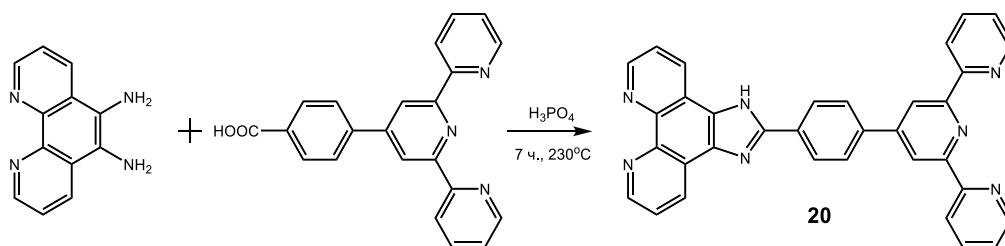


Рисунок 1. Слева: спектры испускания **18** в отсутствие катионов металлов и в присутствии 100-кратных избытков. $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм. Справа: Флуоресценция растворов лиганда с катионами металлов, слева направо: **18**, **18**+Li⁺, **18**+Na⁺, **18**+K⁺, **18**+Mg²⁺, **18**+Ca²⁺, **18**+Ba²⁺.

Координация рутениевого комплекса **19** с катионами щелочных и щелочно-земельных металлов приводит к слабому (максимум в 1.3 раза для Mg²⁺) разгоранию флуоресценции, однако никаких сдвигов полос не наблюдается. Таким образом, комплекс **19** не демонстрирует заметных сенсорных свойств, в то время как лиганд **18** может быть использован для определения катиона Mg²⁺.

Производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина могут проявлять сенсорные свойства по отношению и к катионам, и к анионам. Соединение **20** [33], полученное по схеме 13, может быть использовано для селективного распознавания как F⁻, так и Fe²⁺ или Zn²⁺ и Cd²⁺ при использовании различных методов.

Схема 13



В спектре поглощения лиганда **20** в растворе ацетонитрил : ДМФА (43:1) наблюдаются две полосы при 282 и 339 нм, соответствующие $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам. При добавлении в раствор избытка аниона F⁻ происходит bathochromic смещение длинноволнового максимума поглощения на 33 нм с двумя изобестическими точками при 315 и 361 нм, новая полоса при 372 нм обладает широким плечом вплоть до 480 нм (рис. 2). Такие изменения делают возможным определение F⁻ невооруженным глазом, поскольку окраска раствора изменяется от бесцветной к желтой.

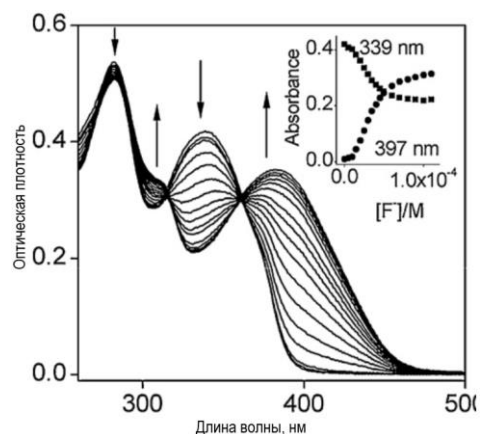


Рисунок 2. Изменения в спектре поглощения лиганда **20** ($c = 10^{-5}$ М) в растворе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ДМФА}$ (43:1 об.) при добавлении аниона F^- (0 - $0.11 \cdot 10^{-3}$ М). На вставке: изменения оптических плотностей при 339 и 397 нм в зависимости от концентрации аниона фтора.

Добавление в раствор лиганда **20** других анионов (Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , AcO^- и H_2PO_4^-) вызывает незначительные изменения в спектре поглощения, также как и в спектре флуоресценции. В то же время, взаимодействие с F^- эффективно тушит флуоресценцию (интенсивность падает на 77% в присутствии 10 экв. F^-). Расчет по уравнению Бенеси-Хильдебранда показал, что стехиометрия комплекса **20**: $\text{F}^- = 1:2$.

Также, были проведены оптические исследования сенсорных свойств лиганда **20** в растворе ацетонитрил : ДМФА (43:1) по отношению к широкому набору катионов металлов (рис. 3). Так, взаимодействие с избытком одного из катионов Na^+ , Ba^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ не вызывает заметных изменений в спектрах поглощения и флуоресценции. Добавки Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} эффективно тушат флуоресценцию вплоть до 100%. Однако только катион Fe^{2+} вызывает значительные изменения в спектре поглощения, благодаря появлению полосы переноса заряда с металла на лиганд при 575 нм, при этом окраска раствора меняется от бесцветной к фиолетовой. Стехиометрия образующегося комплекса **20**: $\text{Fe}^{2+} = 1:1$. Взаимодействие с Fe^{3+} не приводит к появлению цветной окраски, что делает **20** перспективным с точки зрения определения образцов железа в различных степенях окисления.

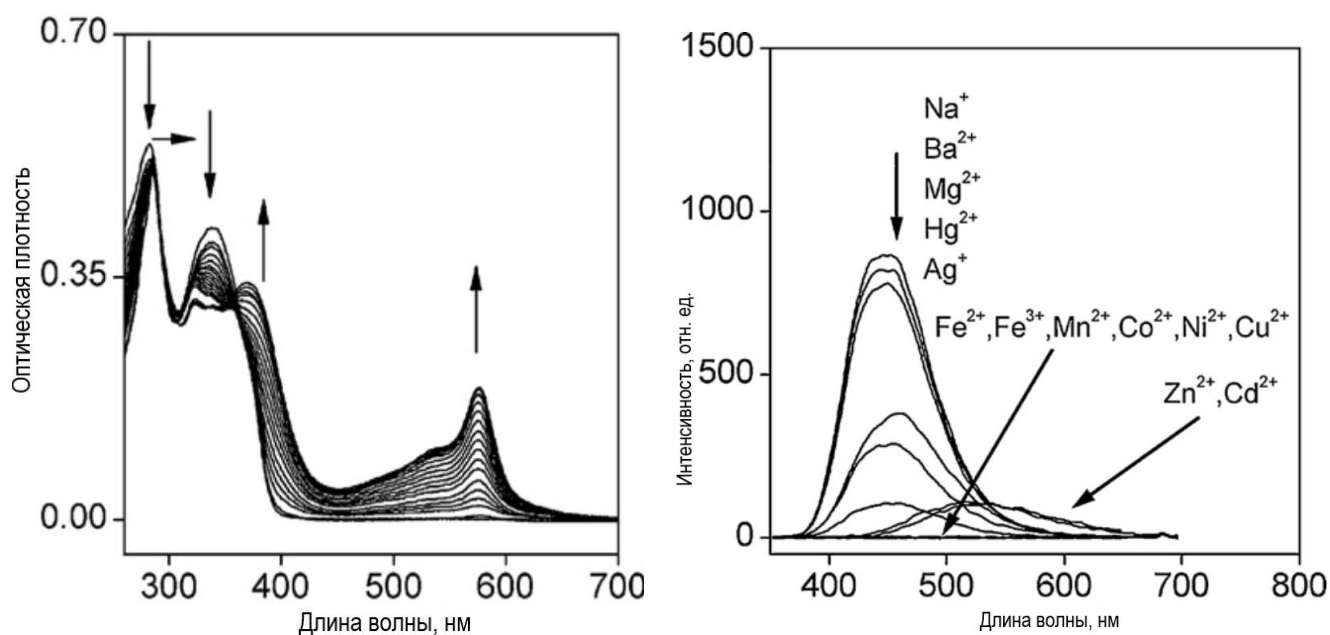


Рисунок 3. Слева: изменения в спектре поглощения лиганда **20** ($c = 10^{-5}$ М) в растворе $\text{CH}_3\text{CN}/\text{ДМФА}$ (43:1 об.) при добавлении Fe^{2+} ($0 - 1.2 \cdot 10^{-5}$ М). Справа: изменения в спектрах флуоресценции **20** ($c = 10^{-5}$ М) при добавлении различных металлов ($c = 10^{-5}$ М, $\lambda_{\text{возб}} = 341$ нм).

Координация **20** с Zn^{2+} и Cd^{2+} вызывает относительно небольшой сдвиг длинноволновой полосы поглощения на величину около 10 нм, однако отражается в батохромном сдвиге максимума флуоресценции на 88 и 76 нм соответственно. Таким образом, лиганд **20** может быть одновременно флуоресцентным сенсором по отношению к биологически активным катионам Zn^{2+} и Cd^{2+} и колориметрическим сенсором на Fe^{2+} .

2.1.3. Взаимодействие производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина с биологическими системами.

Производные имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина изучаются также в качестве активных компонентов противоопухолевых препаратов. Известно, что благодаря протяженной π -сопряженной системе такие соединения эффективно связываются со спиралью ДНК, а также способны стабилизировать биомолекулу в структуре G-квадруплекса посредством π - π стекинга, таким образом ингибируя онкогенную активность, что приводит к смерти раковой клетки. [34-35] G-квадруплексы – это последовательности нуклеиновых кислот в составе ДНК или РНК, обогащенные гуанином, способные за счет водородных связей образовывать четырехцепочечную спираль (рис. 4). Четыре гуаниновых основания из разных цепей образуют плоскую структуру, удерживаемую парными водородными взаимодействиями.

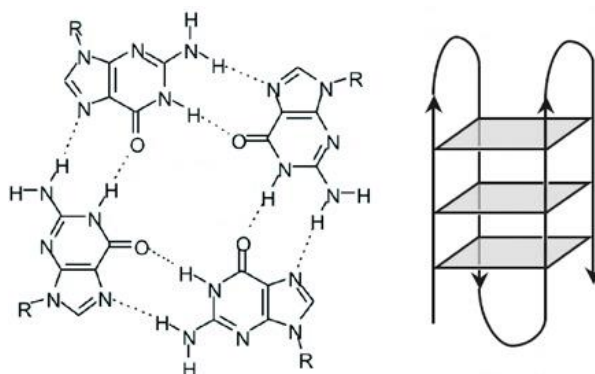
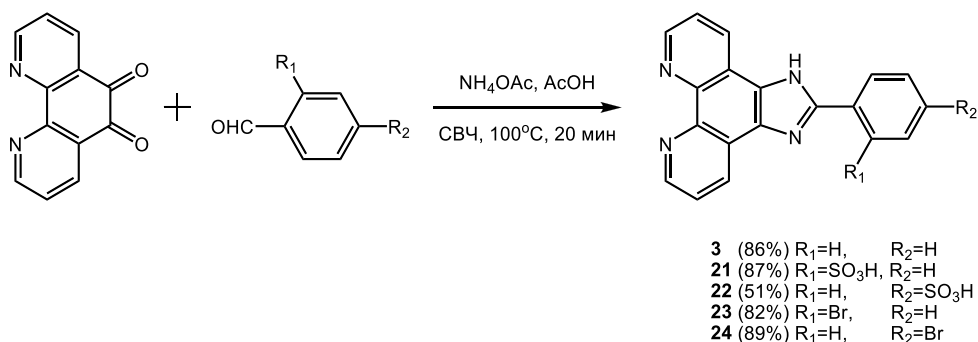


Рисунок 4. Структура G-квадруплекса

Многие промоторные регионы человеческой ДНК способны образовывать G-квадруплексы, причем, приняв такую структуру, они перестают участвовать в транскрипции. В этом состоит одна из стратегий действия противоопухолевых лекарств – стабилизация участков ДНК, кодирующих различные онкогенные молекулы, в виде неактивных G-квадруплексов.

Авторы работы [36] применили модифицированные условия получения производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина. **3**, **21-24**. Для ускорения реакции было использовано микроволновое излучение, выход реакции составил 51-80% (схема 14). Время реакции 20 минут.

Схема 14



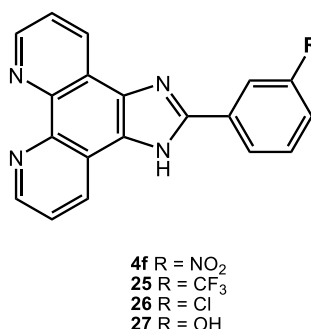
Все полученные соединения продемонстрировали противоопухолевую активность по отношению к злокачественным клеточным линиям MDA-MB-231, MCF-7 и Hela. Особенно выделяется соединение **24**, его концентрация полумаксимального ингибирования (IC_{50}) по отношению к MDA-MB-231 составила 3.6 мкмоль/л, что в 10 раз ниже аналогичного значения для модельного препарата цисплатин. Спектры поглощения и кругового дихроизма **25** в присутствии ДНК, а также моделирование методом молекулярного докинга показали, что краситель связывается с G-квадруплексом ДНК, кодирующим биосинтез протоонкогенного белка *c-myc*, посредством интеркаляции. Тем самым блокируется репликация данного белка и реализуется противоопухолевое действие красителя.

Тот же коллектив авторов в работе [37] сообщает об эффективном противоопухолевом действии соединения **22** по отношению к клеткам рака печени (SMMC-7721) и пищевода (Еса-109), значения IC_{50} составили 2.8 и 11.0 мкмоль/л соответственно при эффективности цисплатина

35.7 и 31.3 мкмоль/л соответственно. При этом концентрация полумаксимального ингибирования **22** по отношению к здоровым клеткам печени HL7702 составила 5.6 мкмоль/л, у цисплатина 2.3 мкмоль/л. Таким образом краситель **22** является не только более эффективным, чем цисплатин, но и более безопасным в применении.

В работе [38] сообщают о противоопухолевой активности имидазофенантролинов **4f**, **25-27** с различными по природе заместителями в бензольном кольце (схема 15), соединения также синтезированы микроволновым методом.

Схема 15.



Была изучена биологическая активность полученных производных по отношению к клеточным линиям A549, SMMC7721 и SW620 раковых заболеваний человека и линии здоровых клеток. Наилучшие результаты продемонстрировало соединение **4f**, значение IC₅₀ по отношению к раковой линии A549 составило 15,03 мкмоль/л при значении 27,26 мкмоль/л для здоровых клеток. Авторы показали, что **4f** распределяется в митохондриях, связывается с ДНК, стабилизируя участок транскрипции белка bcl-2 в виде G-квадруплекса. Данный белок подавляет апоптоз клеток и избыточно производится в раковых линиях. Блокирование его трансляции в раковых клетках вызывает их смерть.

2.1.4. Другие применения производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина.

В работе [39] сообщается об антикоррозийном действии 2-мезитил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **28** (рис. 5) на низкоуглеродистую сталь в 0.5 М растворе серной кислоты. Ингибиторное действие на процесс коррозии стали оказывают органические молекулы, способные замещать сорбированную на поверхности воду, тем самым уменьшая скорость образования активных частиц FeOH⁺_{адс}, данный процесс является лимитирующим. Согласно исследованиям других типов соединений, эффективные органические ингибиторы коррозии должны иметь широкое плоское строение с большим количеством π-электронов, включение гетероциклических атомов азота также повышает сродство молекулы к поверхности, тем самым повышая устойчивость образца к кислотам. Для оценки скорости коррозии авторы использовали гравиметрический метод. Образцы стали выдерживали в 0.5 М растворах серной кислоты с различными концентрациями **28** в течение 10 ч, результаты представлены на рис. 5. Потеря веса

образца во времени уменьшается с увеличением концентрации **28**, наилучшая эффективность ингибирования 87% достигается для 10^{-5} М раствора. Устойчивость образцов к коррозии падает с ростом температуры. Методами статистической физики авторы подтвердили спонтанность процесса адсорбции **28** на поверхности стали в растворе кислоты.

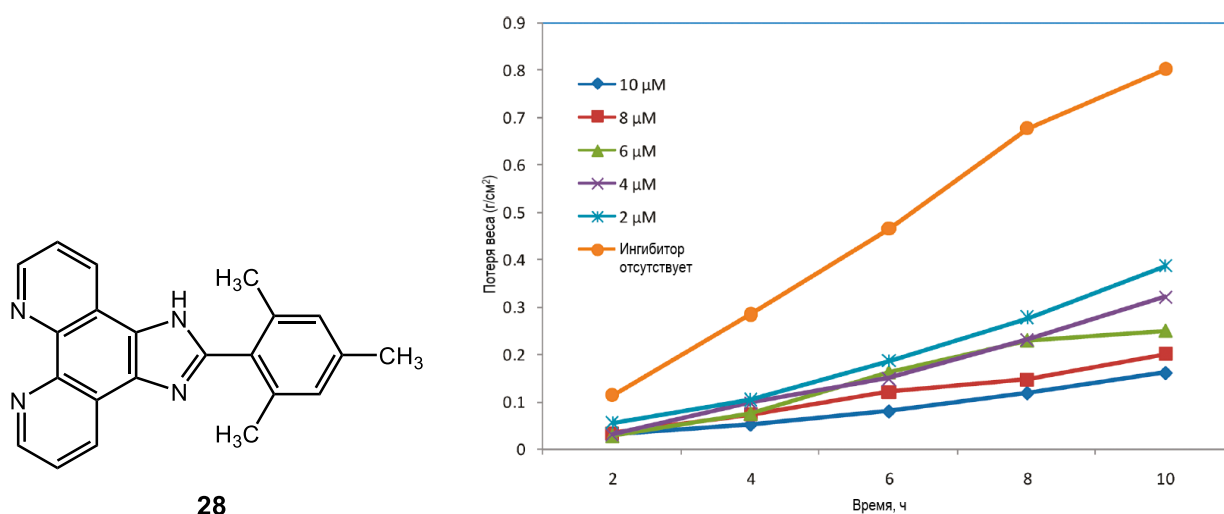


Рисунок 5. Слева: структура производного **28**. Справа: потеря веса образцов стали в 0.5 М растворе H₂SO₄ в отсутствие и присутствии различных концентраций **28** при 303 К.

В другой работе тех же авторов [40] сообщается об антикоррозионном действии 2-(6-метилпиридин-2-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **29**. Максимальная эффективность ингибирования составила 72%, что ниже, чем для соединения **28**. Возможная причина – меньший термодинамический эффект при адсорбции **29** на поверхность стали.

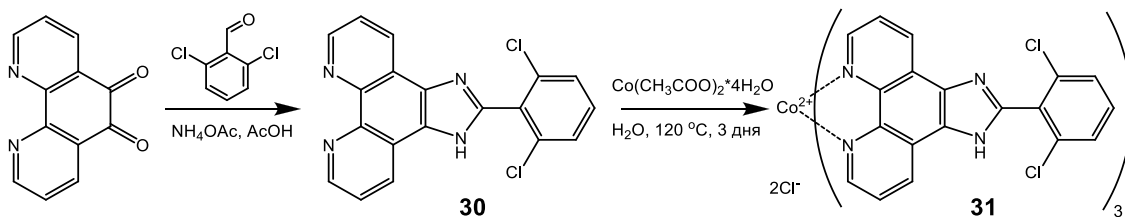
2.2. Металлокомплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с переходными металлами.

Производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов являются классическими хелатирующими лигандами для широкого круга катионов металлов, они отличаются широкой сопряженной гетероароматической системой, что обуславливает сильное поглощение в ближней УФ- и иногда видимой области и заметную эмиссию в видимом спектре. Образующиеся комплексы способны участвовать в процессах переноса заряда и энергии. Координация имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с различными металлами позволяет получать системы для практически полезных устройств и материалов.

2.2.1. Оптические свойства в растворе металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов.

В статье [41] представлен синтез и исследование свойств нового комплекса Со (II) **31** с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащим лигандом **30**. Комплекс получали по следующей схеме:

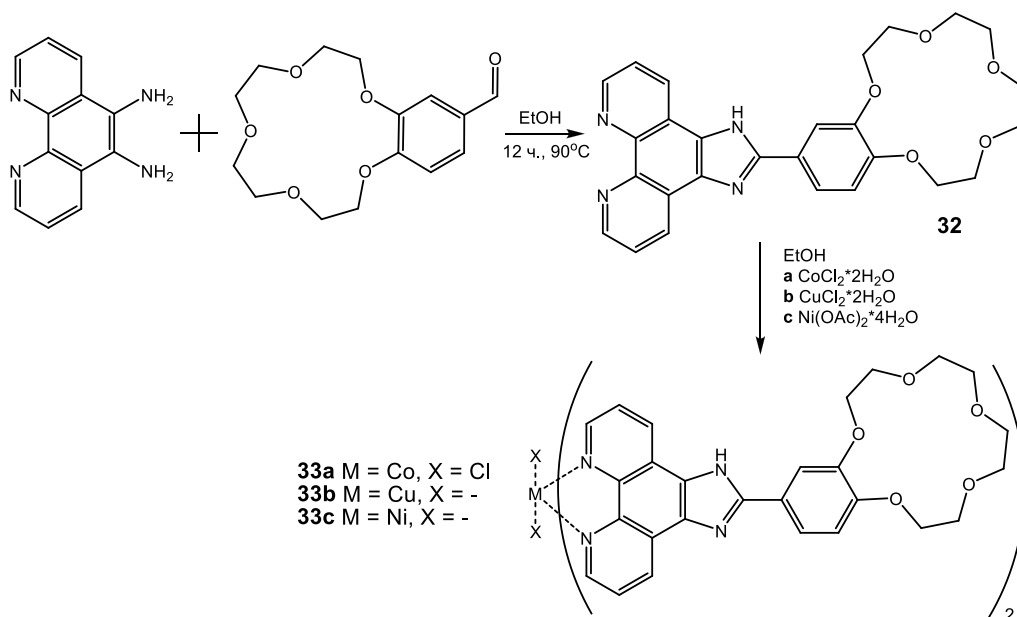
Схема 16



В спектре поглощения в УФ-видимой области у лиганда **30** наблюдается несколько характерных для имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов максимумов поглощения при 240-280 нм и широкая полоса около 355 нм в растворе метанола. Взаимодействие с металлом вызывает батохромный сдвиг всех полос поглощения на 13-20 нм, что говорит о комплексообразовании с участием атомов азота 1,10-фенантролина, состав комплекса лиганд:металл = 3:1. Методами функционала плотности B3LYP и PBE1PBE были получены теоретический спектр поглощения в УФ-видимой области и ИК-спектр, которые хорошо совпали с экспериментальными. Для оценки перспективности использования комплекса **31** в качестве нелинейно-оптического материала теми же методами были рассчитаны значения константы гиперполяризуемости второго порядка, которые составили $-1.5551344 \cdot 10^{-33}$ э.с.е. для B3LYP и $-1.3323259 \cdot 10^{-33}$ э.с.е. для PBE1PBE.

Эрден и коллеги [42] синтезировали металлокомплексы **33a-c** нового производного имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, содержащего краун-эфирный фрагмент **32**. Лиганд был получен по модифицированной методике, затем его вводили в реакцию с солями металлов в этаноле при кипячении в течение 3 ч. (схема 17)

Схема 17



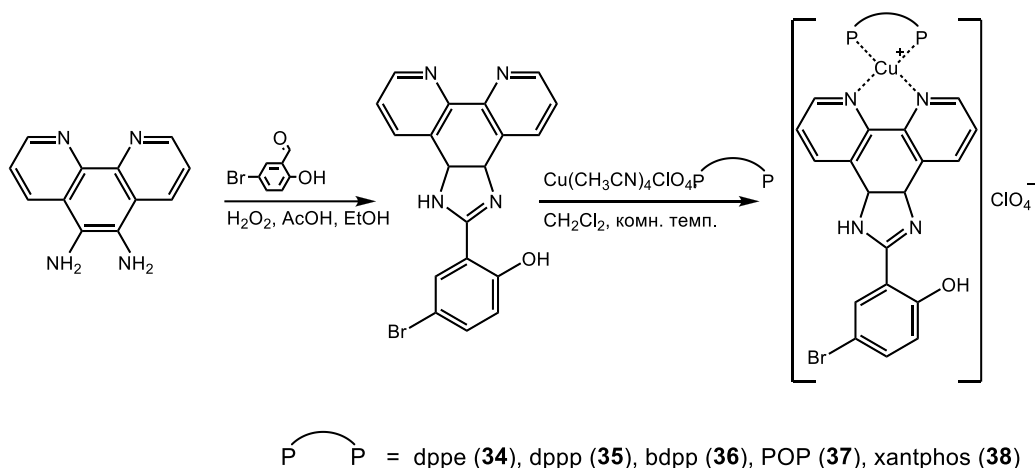
В результате комплексообразования в ИК-спектрах в сторону меньших волновых чисел изменилось положение полос, соответствующих колебаниям атомов азота 1,10-фенантролина, при этом полосы при 1610 и 3484 см⁻¹, соответствующие колебаниям N-H и C=N в имидазольном

фрагменте остались неизменными. Данные элементного анализа и литературные данные также подтверждают вывод авторов о координации металлов по 1,10-фенантролиновому фрагменту лиганда. В данных условиях синтеза комплексов катион кобальта (II) формирует вокруг себя 6-координированное окружение, в котором экваториальная плоскость сформирована двумя копланарными молекулами лиганда, а аксиальные положения заняты Cl⁻. Никелевый и медный центры принимают четырех-координированные состояния.

Комплексообразование вызывает ожидаемый bathochromный сдвиг полос в спектрах поглощения в УФ-видимой области. Лиганд и его комплексы в растворах метанола, ДМСО и хлороформа демонстрируют флуоресценцию при 450, 455 и 435 нм соответственно. Взаимодействие с катионом металла вызывает тушение флуоресценции, наиболее выраженное для катиона Co (II).

Коллектив авторов [43] синтезировал и изучил оптические свойства ряда новых гетеролептических металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Комплексы, состоящие из 4-бromo-2-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)фенола, хелатообразующего дифосфинового лиганда и катиона Cu (I) были получены по следующей схеме:

Схема 18



Хелатообразующие дифосфиновые лиганды подобраны таким образом, чтобы составить серию комплексов **34**→**38** с постепенно увеличивающейся жесткостью данного лиганда (dppe – 1,2-бис(дифенилфосфино)этан, dppp – 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан, bdpp – 1,2-бис(дифенилфосфино)бензол, POP – бис[(2-дифенилфосфино)фениловый] эфир, xantphos – 9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфино)-9H-ксантен).

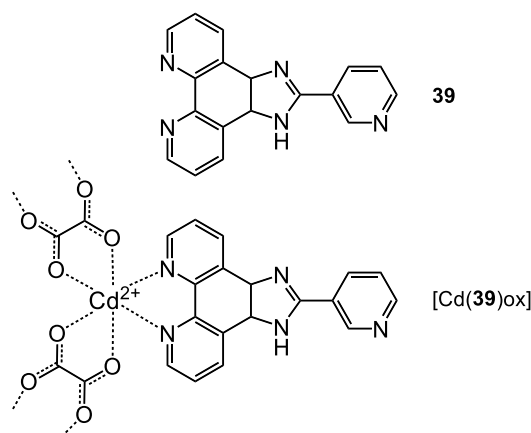
В спектрах поглощения комплексов наблюдаются одинаковые полосы при 230, 280, 340 и 352 нм, соответствующие внутрилигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам и изменяющаяся полоса переноса заряда с металла на лиганд в области 411-431 нм. Коэффициент молярного поглощения в УФ области растет с увеличением жесткости и степени сопряжения дифосфинового лиганда в ряду **34-38**. Также, замена гибких лигандов dppe и dppp в комплексах **34** и **35** на более жесткие в

соединениях **36**, **37** и **38** приводит к росту квантового выхода люминесценции в твердом состоянии с менее чем 1 % для **34** и **35**, до 26,2% для **38**. Одновременно с этим растет время жизни люминесценции с 4.55 до 17.70 мкс для **34** и **38** соответственно. В разбавленных растворах дихлорметана комплексы **34-38** демонстрируют нулевую или крайне слабую люминесценцию, однако наблюдается разгорание излучения при добавлении «плохого» растворителя – гексана. Максимум интенсивности излучения приходится на 85% и 90% объемной доли гексана в дихлорметане для **37** и **38** соответственно.

2.2.2. Координационные полимеры и MOF на основе металлокомплексов имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов.

В работе [44] представлен синтез двух новых координационных полимеров Cd (II) на основе нового имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролино-содержащего лиганда **39** (схема 19), вспомогательного лиганда (щавелевой кислоты – ox) и карбоната или нитрата кадмия (II).

Схема 19

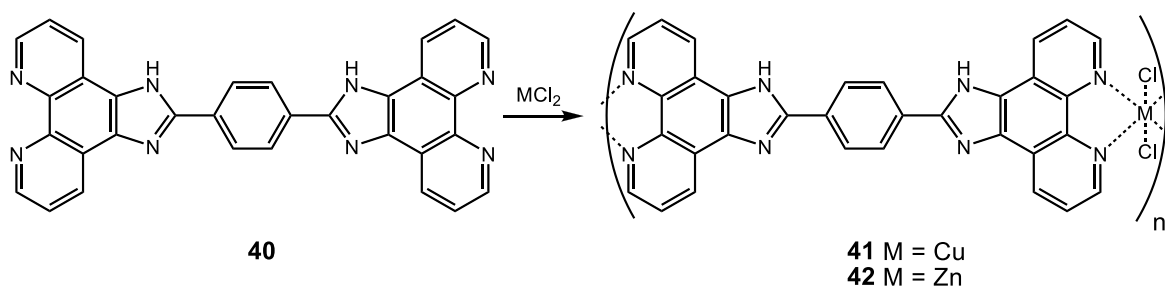


Полученные полимеры продемонстрировали различные кристаллографические свойства и состав. Так, полимер, полученный из CdCO_3 , имеет состав $[\text{Cd}(\mathbf{39})(\text{ox})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и представляет собой одномерную зигзагообразную цепочку, в то время как полимер, синтезированный из $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ имеет состав $[\text{Cd}_2(\mathbf{39})_2(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})][\text{Cd}(\mathbf{39})(\text{ox})] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ и формирует гребенчатую структуру из двух линейных полимеров различного состава. Лиганд **39**, а также оба полученных полимера в твердом состоянии демонстрируют широкую полосу при 390 нм в спектре люминесценции при возбуждении 245 нм. При этом интенсивность излучения полимеров в максимуме превышает таковую для лиганда в 1,5-2 раза в одинаковых условиях измерения. Жесткая структура полимера способствует снижению потерь энергии возбужденного состояния за счет безизлучательных способов релаксации и ведет к разгоранию люминесценции.

Авторы статьи [45] приводят синтез новых металлокомплексов **41** и **42** полимерного строения на основе бис(1,10-фенантролин)-содержащего лиганда **40**. Лиганд получен по стандартной методике кипячения двукратного избытка 1,10-фенантролин-5,6-диона с

терефталевым альдегидом в присутствии ацетата аммония в ледяной уксусной кислоте. Для получения комплексов лиганд добавляли к растворам $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или ZnCl_2 в метаноле, смесь перемешивали при 60 °С в течение суток. Поскольку лиганд не растворяется в метаноле, его вводили в реакцию в растворе ДМСО.

Схема 20



Методами гель-проникающей хроматографии и элементного анализа было установлено, что для обоих комплексов степень полимеризации составляет 7, то есть формула комплексов $[(\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8)_7(\text{MCl}_2)_8]$ (M = Cu(II), Zn(II)). Комплексообразование приводит к сдвигу длинноволновой полосы поглощения в синюю область в спектрах поглощения (375, 338 и 370 нм для **40**, **41** и **42** соответственно). Такое поведение нехарактерно для металлокомплексов имидазофенантролинов и объясняется полимерным строением. Координация с двумя катионами металлов по обоим концам молекулы приводит к асимметрии электронной плотности в кольце и уменьшению степени симметрии лиганда.

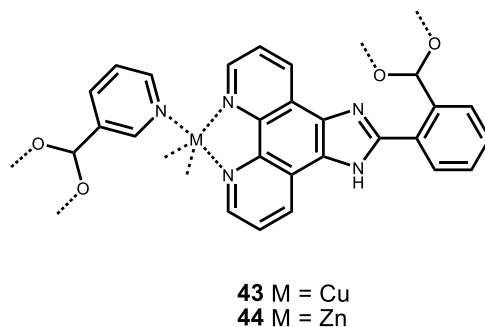
При этом спектр люминесценции комплексов сдвинут в красную область относительно лиганда как в растворе ДМСО (422, 423 со значительным расширением длинноволнового плеча и 434 нм для **40**, **41** и **42** соответственно), так и в твердом состоянии (483, 526 и 517 нм для **40**, **41** и **42** соответственно). Анализ термической стабильности показал, что полимеры плавятся без разложения при температуре выше 300 °С, температура стеклования 232 и 256 °С для **41** и **42** соответственно, а деградация начинается при температуре выше 340 °С. Такие характеристики делают данные соединения перспективными компонентами полимерных аналогов OLED.

В последние десятилетия множество научных групп направляет свои усилия на синтез и исследование металл-органических каркасных структур (MOF – metal-organic framework). Такие соединения в зависимости от выбора металла и лигандов могут быть использованы для разделения и адсорбции газов, катализа, молекулярного распознавания, нелинейной оптики и т.д. [46]. Производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов являются превосходными лигандами для построения трехмерных металл-органических супрамолекулярных ансамблей благодаря их возможности координировать большое число металлов по фрагменту 1,10-фенантролина, широкой плоской сопряженной электронной системе, склонной к π - π взаимодействиям, а также

легкости введения в молекулу дополнительных групп связывания, например карбоксильной группы. [47]

Координационные полимеры на основе имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов проявляют свойства гетерогенных металл-содержащих фотокатализаторов. В работе [48] гидротермическим методом были получены два координационных полимера **43**, **44** на основе 2-(2-карбоксифенил)имидазо[4,5-*f*][1,10]-фенантролина и пиридин-3-карбоновой кислоты с катионами цинка и меди (II) (схема 21).

Схема 21



Авторы охарактеризовали полученные соединения с помощью элементного анализа, УФ- и ИК-спектроскопии. По данным рентгеновской дифракции полимеры построены в виде двухцепочечных структур, дополнительно связанных π - π взаимодействиями в трехмерную супрамолекулярную сеть. Полученные сополимеры исследовали в качестве фотокатализаторов деградации ряда красителей (метиленовый синий, метилоранж и родамин Б) в водных растворах. Оба комплекса поглощают свет ближней УФ- и видимой областей спектра, для облучения использовали ксеноновую лампу 500 В. Сополимеры **43**, **44** продемонстрировали высокую каталитическую активность, во всех случаях красители разлагались более чем на 60% за 190 минут облучения, что является высоким показателем для аналогичных катализаторов.

Другая группа китайских ученых синтезировала и исследовала координационный полимер **45** производного имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, терефталевой кислоты и катиона Co^{2+} (рис. 6). [49]

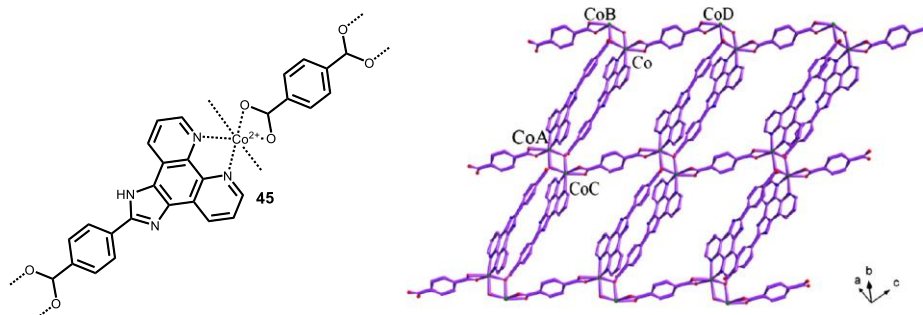


Рисунок 6. Слева: схематичное строение координационного полимера **45**. Справа: двумерная кристаллическая структура **45**.

Структура полимера исследована методами порошковой и монокристаллической рентгеновской дифракции. Данное соединение также демонстрирует фотокаталитические свойства по отношению к модельным органическим загрязнениям воды. При облучении вольфрамовой лампой растворов красителей в присутствии полимера **45** за 5 ч удается разложить 67.59% оранжа Ж, 67.52% родамина Б, 62.75% метиленового синего, 33.29% метилового фиолетового. Исследование поверхности после проведения фотокатализа не выявило изменений, авторы заключают, что данное соединение может быть использовано для разложения органических загрязнений в воде под действием солнечного света.

Использованные в данной работе лиганды являются универсальными для создания металлоорганических каркасных структур. Ранее группа китайских ученых синтезировала и изучила строение координационного полимера цинка (II) с тем же набором лигандов [50].

В другой работе сообщается о получении координационного полимера с катионом марганца на основании того же лиганда 2-(4-карбоксифенил)имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина **46** без дополнительных лигандов (рис.7). [51]

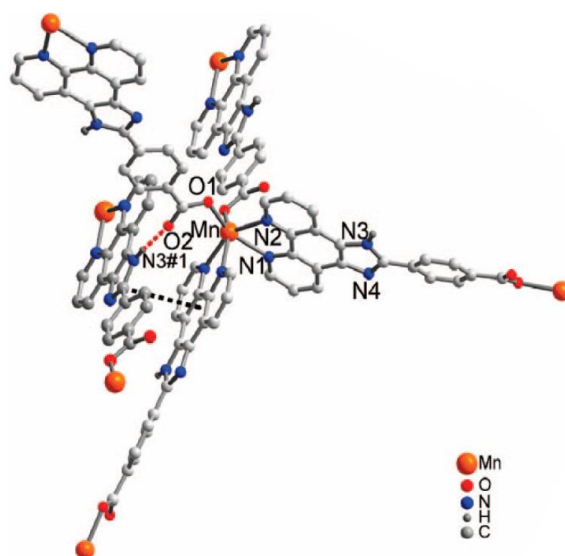


Рисунок 7. Модель связывания лиганда и координационное окружение катиона Mn^{2+} , π - π -стекинг (черная прерывистая линия) и водородные связи (красная прерывистая линия).

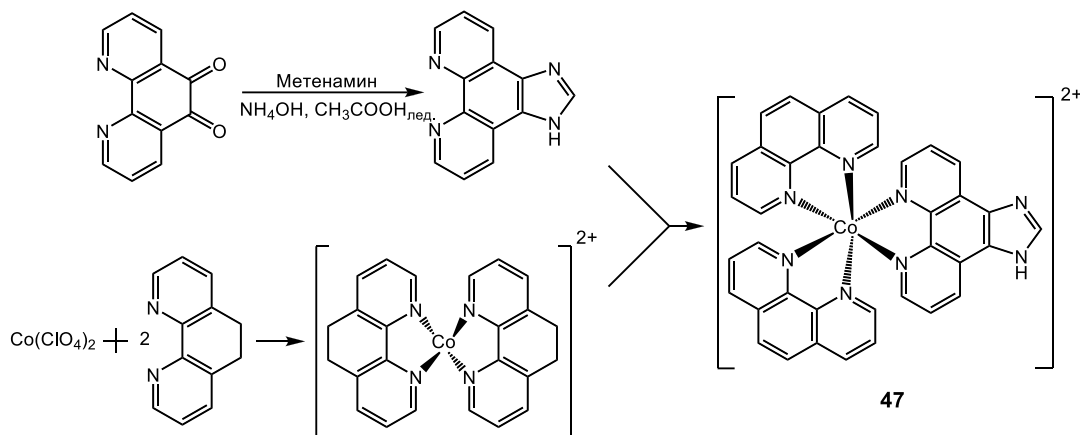
Представленный полимер демонстрирует значение гиперполяризуемости β $65 \cdot 10^{-30}$ э.с.е., при этом эффективность генерации второй гармоники в три раза выше, чем у дигидроортофосфата калия, который применяется в реальных системах. Также полимер интенсивно флуоресцирует при возбуждении 415 нм с максимумом испускания 588 нм и временем жизни около 9 нс. Авторы относят данное испускание к внутрилигандным переходам, поскольку положение и форма пика аналогичны флуоресценции лиганда, увеличение интенсивности достигается жесткостью полимерной структуры. Также о хороших нелинейно-

оптических характеристиках металлоорганических каркасных структур на основе катиона цинка (II) и 2-(2-карбоксифенил)имидазо[4,5-f][1,10]-фенантролина **46** сообщается в работе [52].

2.2.3. Взаимодействие металлокомплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с ДНК.

В работе [53] сообщается о синтезе гетеролептического комплекса имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **47** с кобальтом (II) (схема 22)

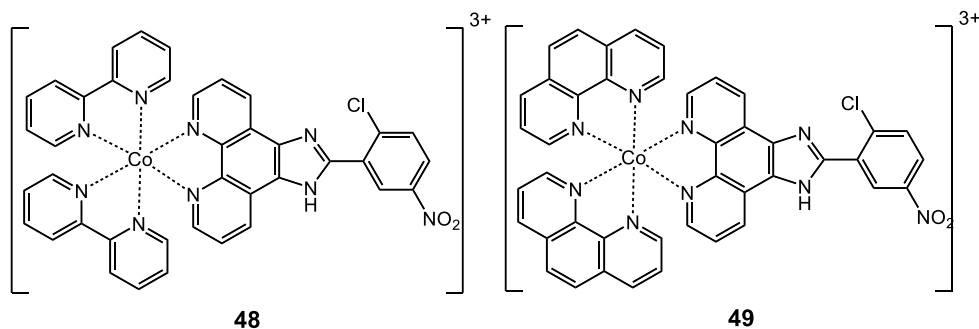
Схема 22



Комплекс **47** связывается с ДНК лосося путем интеркаляции в соотношении 1:1, константа связывания, полученная методом цикловольтамперометрии, составила $3.74 \cdot 10^5$ л моль⁻¹. На основе данного комплекса был получен сенсор на ДНК ВИЧ. Для этого на поверхности стеклоуглеродного электрода ковалентно иммобилизовали одноцепочечный фрагмент ДНК ВИЧ. Гибридизацию данного фрагмента с комплементарным фрагментом в растворе удалось зафиксировать электрохимически с помощью комплекса **47**. Диапазон линейности метода составил $1.6 \cdot 10^{-10}$ – $6.2 \cdot 10^{-9}$ моль, предел обнаружения 27 пмоль.

Способность комплексов переходных металлов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов прочно связываться с фрагментами ДНК используют для создания лекарств. Так, в работе [54] получены два гетеролептических комплекса **48** и **49** (схема 23) и изучена их способность к фоторасщеплению ДНК.

Схема 23

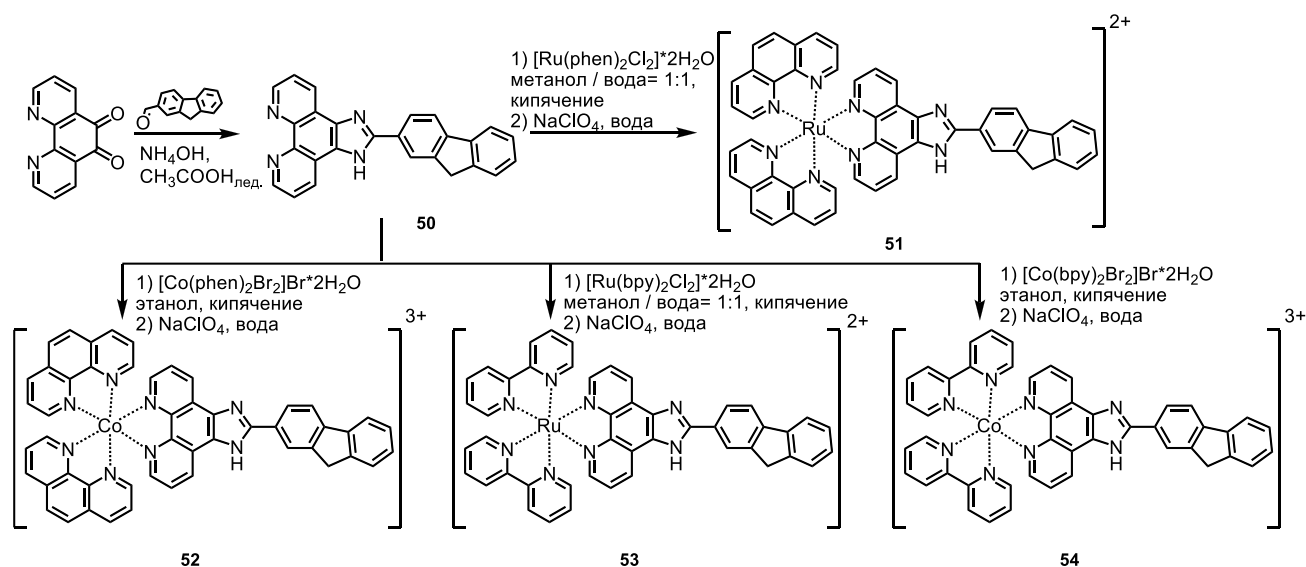


Оба комплекса поглощают в УФ-области с максимумами при 305, 288 и 221 нм для **48** и 280 и 216 для **49**. Авторы показали, что оба комплекса взаимодействуют с ДНК путем интеркаляции,

константы связывания составили $5.0 \cdot 10^4$ л моль⁻¹ и $1.6 \cdot 10^5$ л моль⁻¹ для **48** и **49** соответственно. Введение заместителей в фенильное кольцо снизило прочность связывания комплексов с ДНК по сравнению с аналогами, содержащими незамещенный 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин **3** за счет снижения планарности молекулы [55]. Облучение плазмиды ДНК pBR322 светом 302 нм в присутствии комплексов приводит к фоторасщеплению биомолекулы, наилучшие результаты продемонстрировал комплекс **48**. Авторы предполагают, что активной частицей является не синглетный кислород, как ожидалось, а гидроксил-радикал, поскольку процесс фоторазрушения ДНК ингибируется в присутствии поглотителей гидроксил-радикала (маннитол, формиат натрия и ДМСО).

Гипотеза о высокой роли планарности металлокомплексов при связывании с ДНК подтвердилась в работе [56]. Авторы выделили в виде перхлоратов 4 комплекса на основе нового лиганда 2-(2-флуоронил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **50** по схеме 24.

Схема 24



Все комплексы демонстрируют полосы поглощения в видимой области, которые авторы относят к MLCT-процессам, полосы при 350 нм и меньше соответствуют внутрелигандным переходам в комплексах. Соединения **51-54** связываются с ДНК тимуса теленка, процесс был исследован оптическими методами (рис. 8). Полученные значения констант связывания приведены в таблице 2.

Таблица 2. Сравнение комплексов при связывании с ДНК

Комплекс	Гипохромизм, %	$\Delta\lambda$, нм	K_b по данным поглощения	K_b по данным люминесценции
51	13.3	13	$1.8 \cdot 10^6$	$5.2 \cdot 10^6$
52	10.4	6	$9.2 \cdot 10^5$	$9.7 \cdot 10^5$
53	9.9	5	$8.05 \cdot 10^5$	$8.6 \cdot 10^5$
54	7.3	3	$1.8 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^5$

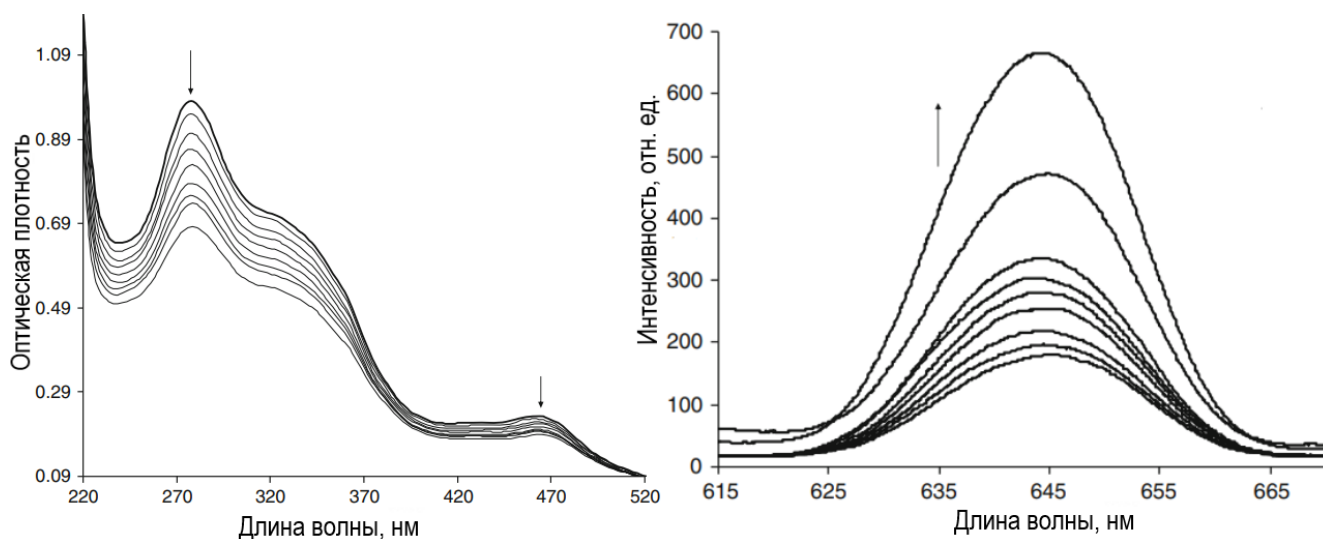


Рисунок 8. Изменения спектров поглощения (слева) и спектров люминесценции (справа) **51** в трис-буфере при добавлении ДНК тимуса теленка. $[51] = 10^{-5}$ моль л⁻¹, $[ДНК] = 0 - 12.6 \cdot 10^{-5}$ моль л⁻¹. Стрелки показывают изменения при увеличении концентрации ДНК.

Абсорбционное и флуоресцентное титрования показали, что сродство комплексов к фрагменту ДНК падает в ряду **51**>**52**>**53**>**54**. Константа связывания зависит от планарности интеркалирующего лиганда. Поскольку он одинаков во всех комплексах (лиганд **50**), различия в K_b вызваны типом остальных лигандов (бипиридин или фенантролин) и природой центрального металла. Бипиридин менее планарный и гидрофобный по сравнению с фенантролином, поэтому сродство к ДНК комплекса **52** ниже по сравнению с **51**. Также известно, что комплексы Ru^{2+} связываются с ДНК прочнее, чем Co^{3+} комплексы. Влияние центрального металла объясняется особенностями строения их комплексов. Ru^{2+} имеет более делокализованную 4d-орбиталь, по сравнению с 3d (Co^{3+}). Это делает интеркалирующий лиганд более электронодефицитным в комплексах $Ru(II)$, чем в комплексах $Co(III)$ и, следовательно, комплексы $Ru(II)$ связываются сильнее, чем $Co(III)$. Также, все комплексы оказались способны к фотодеструкции связанного фрагмента ДНК при облучении светом с длиной волны 302 нм и обладают антибактериальной активностью по отношению как к грамположительным, так и к грамотрицательным патогенным бактериям. К сожалению, показатели ингибирующей активности не превосходили таковые для

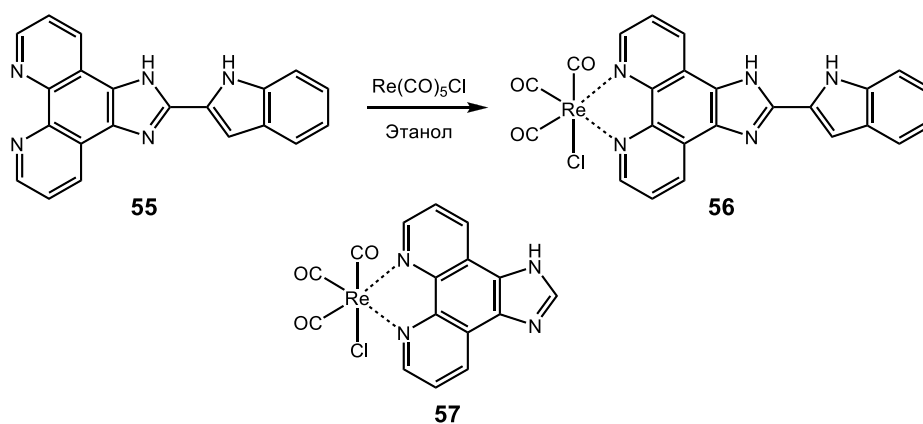
стандартных антибиотиков. Эффективность соединений в качестве антибиотиков убывает в таком же порядке, что и сродство к ДНК: **51**>**52**>**53**>**54**.

2.2.4. Комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с 5d-металлами.

Комплексы переходных 5d металлов привлекают внимание ученых благодаря своим уникальным фотофизическим и фотохимическим свойствам. Одним из наиболее часто изучаемых металлов этой группы является рений, его металлокомплексы демонстрируют широкое разнообразие электронной структуры и фотофизического поведения благодаря восьми возможным степеням окисления от Re (0) до Re (VII). 1,10-Фенантролин и его производные являются классическими хелатирующими бидентатными лигандами для комплексов рения (I) и платины (II) благодаря жесткой планарной гидрофобной гетероароматической системе лиганда, в которую возможно легко вводить заместители с различными электронными свойствами, изменяя тем самым фотоэлектрические свойства комплексов. [57-60]. Включение фрагмента имидазола расширяет сопряженную структуру, добавляет вакантные позиции для введения донорных или акцепторных групп.

В работе [61] сообщают о синтезе нового комплекса рения (I) **56**, присутствующий в нем лиганд **55** был получен по стандартной методике.

Схема 25



В спектре поглощения комплекса **56** наблюдается интенсивная полоса с максимумом 278 нм внутрилигандного π - π^* перехода и широкая слабая полоса при 447 нм, соответствующая MLCT-процессу (рис. 9). Интересно отметить, что внутрилигандный переход в комплексе **56** гипсохромно смещен относительно аналогичного в модельном комплексе **57** на 28 нм. Авторы связывают это с большей делокализацией π системы **55**, что увеличивает энергию π - π^* перехода. При этом полоса поглощения MLCT-перехода **56** смещена в красную область относительно **57** благодаря уменьшению разницы ВЗМО-НСМО. Кроме того, полоса испускания **56** гипсохромно смещена относительно **57** на 72 нм.

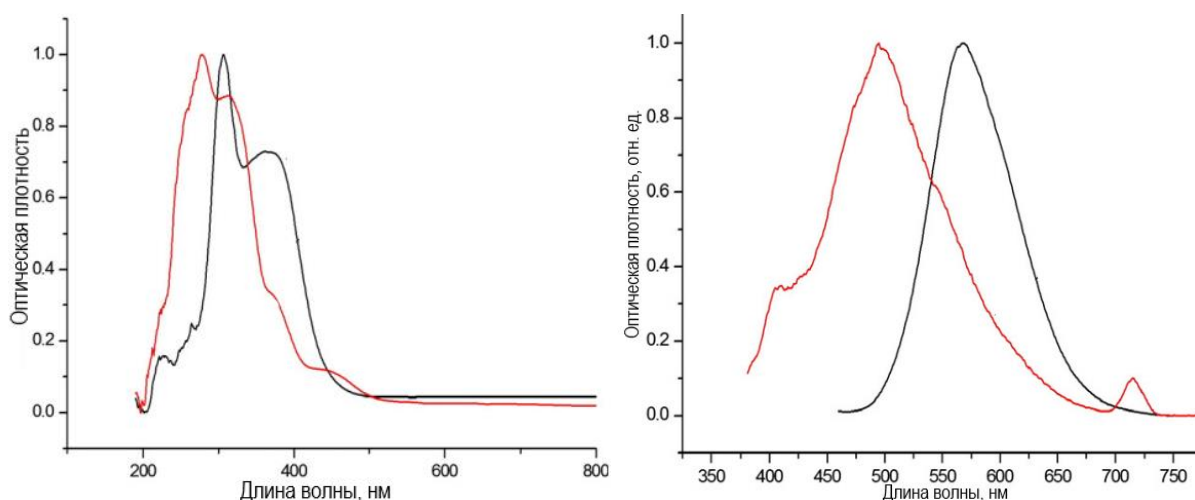
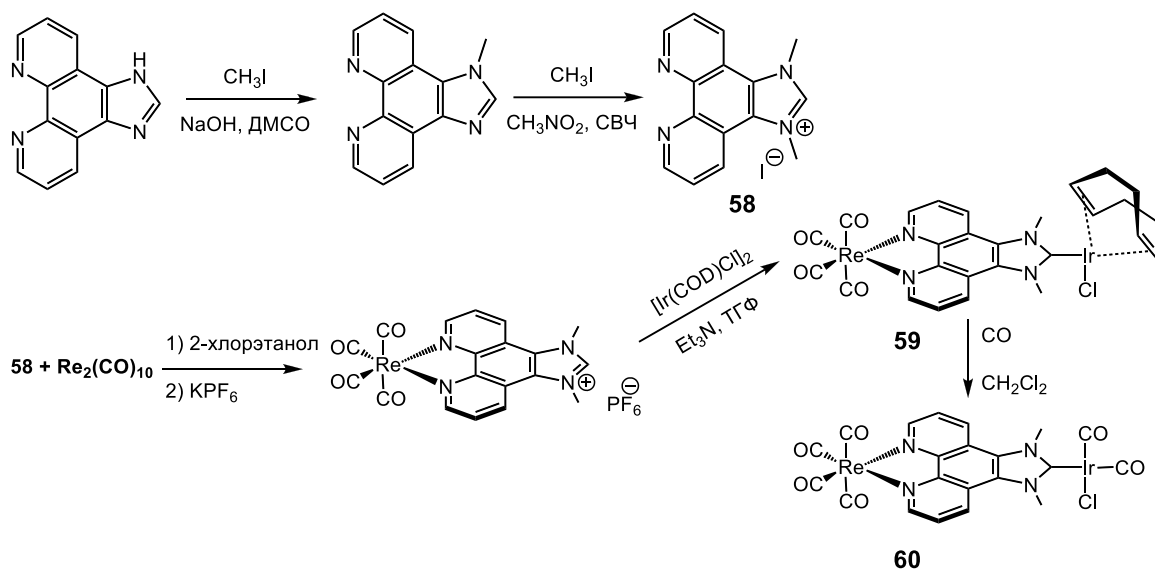


Рисунок 9. Слева: нормализованные спектры поглощения **56** (красная линия) и **57** (черная линия) в ДМСО. Справа: нормализованные спектры люминесценции **56** (красная линия) и **57** (черная линия) в ДМСО

Из электрохимических данных были рассчитаны энергии ВЗМО-НСМО комплекса **56**, которые составили -5.49 и -3.48 eV соответственно. Результаты расчета структуры методом функционала плотности согласуются с данными значениями. Расчётный спектр поглощения показал, что полоса MLCT соответствует чистому ВЗМО→НСМО переходу, в то время как полоса при 278 нм получена наложением нескольких переходов с глубоких уровней ВЗМО-4, ВЗМО-6, ВЗМО-8 на НСМО и НСМО+1. К сожалению, авторы не объяснили синий сдвиг эмиссии относительно модельного комплекса.

Группа корейских ученых сообщает о синтезе оптического сенсора на монооксид углерода, который представляет собой биметаллический Re(I)–Ir(I) гетеролептический комплекс **59** производного имидазофенантролина **58** [62]. Комплекс **59** и его аналог **60** получены по схеме 26:

Схема 26

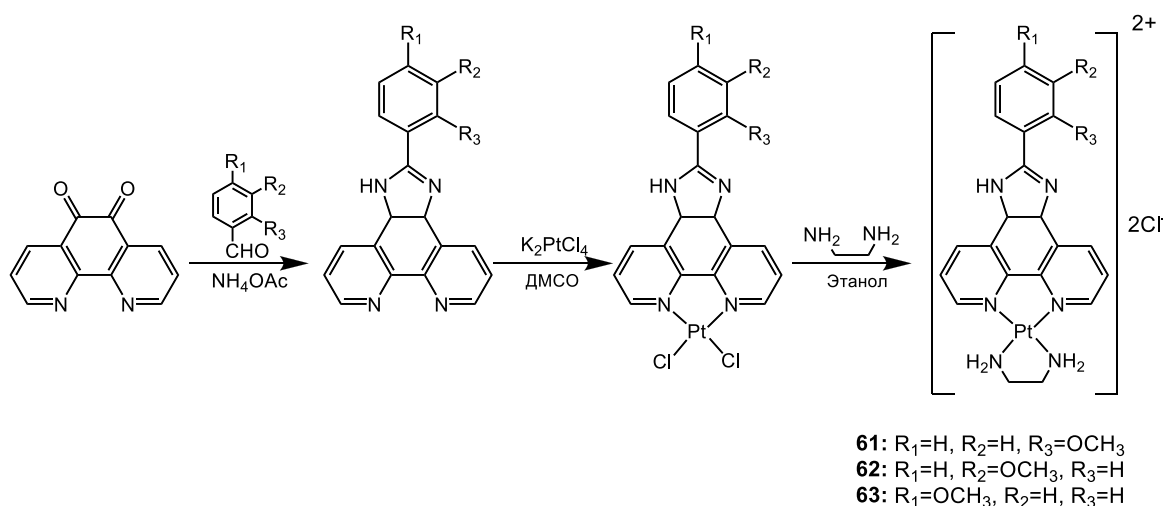


Как показали авторы в своей предыдущей работе [63], оптические свойства подобных комплексов продиктованы в основном катионом центрального металла – Re^+ или Ru^{2+} . Изменение электронного окружения сенсорного катиона Ir^+ при связывании с различными вспомогательными лигандами передается через дибутил-замещенный аналог лиганда **58** на центральный катион. При этом немного изменяются такие параметры, как люминесценция и время эмиссии, что и может служить сенсорным сигналом.

Комплексы **59** и **60** демонстрируют по две широкие полосы поглощения в УФ- (358 и 373 нм для **59** и **60** соответственно) и видимой области (414 и 409 нм для **59** и **60** соответственно), первые соответствуют внутрелигандному $\pi\text{-}\pi^*$ переходу, а вторые – MLCT процессу. Комплекс **59** демонстрирует слабое испускание с максимумом около 562 нм, авторам не удалось рассчитать квантовый выход в силу малой интенсивности люминесценции. Люминесценция комплекса **60** с максимумом 582 нм более интенсивна и осуществляется с $^3\text{MLCT}$ состояния, кв. выход 0.023%. Авторы показали, что пробулькивание газовой смеси $\text{CO}:\text{N}_2 = 1:1000$ через раствор комплекса **59** в ДМСО ($C_{59}=2.5 \cdot 10^{-5}$) приводит к полной конверсии **59** в **60** за 45 минут, что отражается в разгорании люминесценции при 582 нм. Таким образом, комплекс **59** может служить необратимым люминесцентным индикатором на монооксид углерода.

В работе [64] представлен синтез и исследование цитотоксических свойств новых платиновых комплексов 2-замещенных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов **61-63**.

Схема 27



Авторы показали, что полученные комплексы **61-63** обладают значительной ингибирующей активностью по отношению к раковым линиям SPC-A-2, MGC80-3, BEL-7404, HeLa и HL-7702, которая значительно превосходит таковую для цисплатина (в 2-12 раз в зависимости от линии и комплекса). При этом цитотоксичность по отношению к нормальным клеткам печени снижена. При взаимодействии с ДНК данные комплексы связываются с теломерными G-квадруплексами. Методами спектроскопии кругового дихроизма и поглощения

в УФ-видимой области было показано, что наибольшим сродством к ДНК обладает комплекс **61** с 2-метоксизамещенным лигандом, по-видимому, благодаря наименьшим стерическим затруднениям при интеркаляции. Эти данные хорошо согласуются с наибольшей противоопухолевой активностью комплекса **61**.

2.2.5. Комплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с лантанидами.

В последние годы органические комплексы лантанидов, в частности, комплексы Eu (III) и Sm (III), привлекают внимание ученых своими особыми люминесцентными свойствами: узкими пиками испускания в видимой области с теоретически возможным квантовым выходом до 100%, что делает их удобными объектами в электролюминесцентных исследованиях и в других смежных областях [65]. Производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с расширенными π -системами используются в качестве нейтральных хелатирующих лигандов в тройных β -дикетонатных комплексах лантаноидов. Широкое применение 1,10-фенантролинов обусловлено возможностью настройки электронных и оптических свойств комплексов лантанидов на их основе в зависимости от донорных или акцепторных заместителей в структуре лиганда. В данных комплексах производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов реализуют две функции: насыщают координационные вакансии вокруг катиона металла и выполняют роль антенны, собирающей возбуждающее излучение и передающей энергию центральному иону.

Так, в работе [66] сообщают о создании электролюминесцентного устройства на основе комплекса **64** (рис. 10), излучающего красный свет в узком диапазоне с максимальной известной яркостью для комплексов Eu(III). Для создания эффективного устройства авторы синтезировали комплексы Eu **64-66** и сравнили их фото- и электролюминесцентные свойства.

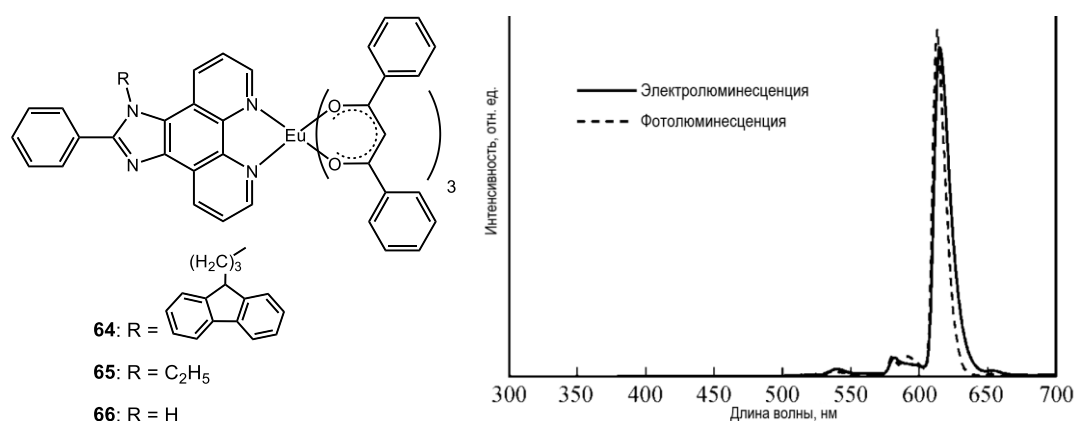


Рисунок 10. Слева: структуры комплексов **64-66**. Справа: спектры фотолюминесценции $\lambda_{\text{возб}}=388$ нм и электролюминесценции в устройстве для комплекса **64**.

Как показано в таблице 3, квантовые выходы комплексов **64-66** в растворе слабо зависят от заместителя в имидазольном кольце. Однако в твердом виде комплексы **64** и **65** излучают интенсивнее, чем **66** более чем в 5 раз. Это обусловлено двумя причинами: во-первых, замещение водорода в имидазольном кольце устраняет тушение флуоресценции за счет безызлучательной

диссипации энергии высокочастотными колебаниями связи N-H, во-вторых, как авторы показали в другой своей работе [67], перенос энергии с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащего лиганда на атом Eu(III) осуществляется эффективнее в комплексах **64** и **65**, чем в **66**.

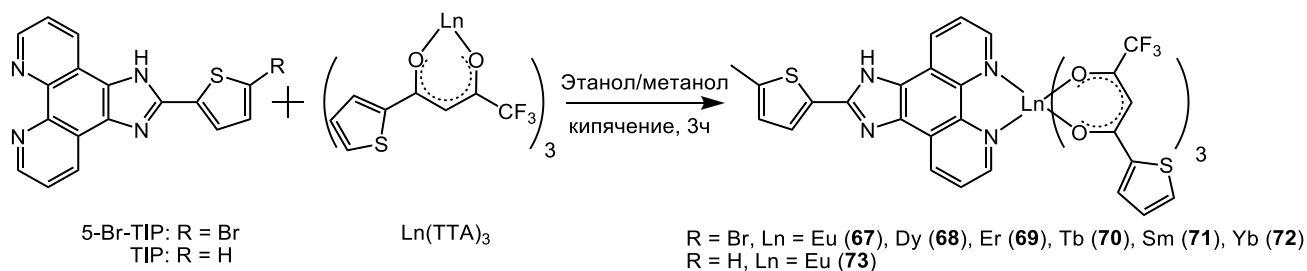
Таблица 3. Эмиссионные свойства комплексов **64-66**

Комплекс	64	65	66
Относительная люминесценция в твердом виде	5.2	5.3	1
Кв. выход люминесценции в растворе ТГФ	11.02%	10.98%	9.98%
Интенсивность электролюминесценции	561 (16 В)	197 (20 В)	3.7 (17 В)

Электролюминесцентные свойства комплексов исследовались в составе устройств: ИТО/TPD (50 нм)/комплекс **64-66** (50 нм)/Mg:Ag (200 нм)/Ag (200 нм), все они обладают узкой красной флуоресценцией. Наихудшие фотолюминесцентные свойства комплекса **66** привели к наименее эффективной электролюминесценции устройства на его основе. Введение фрагмента карбазола повысило дырочную проводимость устройства на основе **64** по сравнению с аналогом **65** и привело к увеличению интенсивности электролюминесценции. Модифицировав проводящие слои в устройстве, авторам удалось добиться яркости 1491 кд/м² при напряжении 18 В устройства на основе **64**.

Другой группой китайских ученых синтезирован ряд тройных β-дикетонатных комплексов на основе различных лантанидов **67-73** [68].

Схема 28



В спектрах поглощения **67-73** в дихлорметане наблюдаются два набора типичных пиков поглощения УФ-видимого излучения при 299 и 336–340 нм. Сравнивая спектры поглощения 5-Br-TIP/TIP и комплексов, авторы утверждают, что пики при 299 нм относятся только к π-π* электронному переходу фенантролиновых лигандов, а второй набор – к комбинации синглет-синглетных π-π* переходов 5-Br-TIP/TIP и ТТА-лигандов. Комплексообразование с ионами Ln³⁺ и введение брома в тиофеновое кольцо не оказали существенного влияния на энергию возбужденного состояния лиганда. Изучены флуоресцентные свойства полученных комплексов (рис. 11) Введение в тиофеновое кольцо атома брома привело к значительному снижению интенсивности флуоресценции **67** по сравнению с **73**, поскольку заместитель, обладающий

электроноакцепторными свойствами, снизил энергетический уровень низшего триплетного состояния лиганда 5-Br-TIP. Кроме того, было обнаружено, что интенсивность флуоресценции комплексов **67** и **73** при 77 К более интенсивна, чем при комнатной температуре, в 1,1 и 1,4 раза соответственно, благодаря снижению вероятности термически обусловленных безызлучательных переходов.

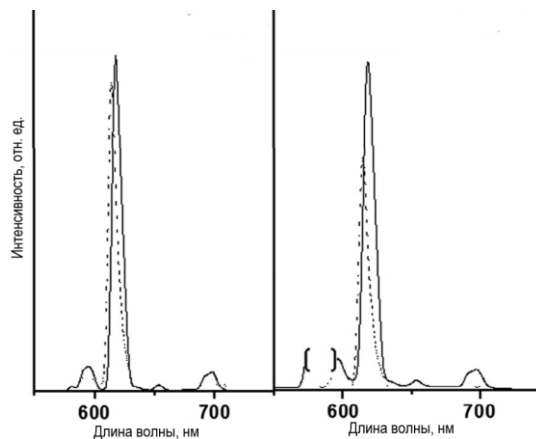
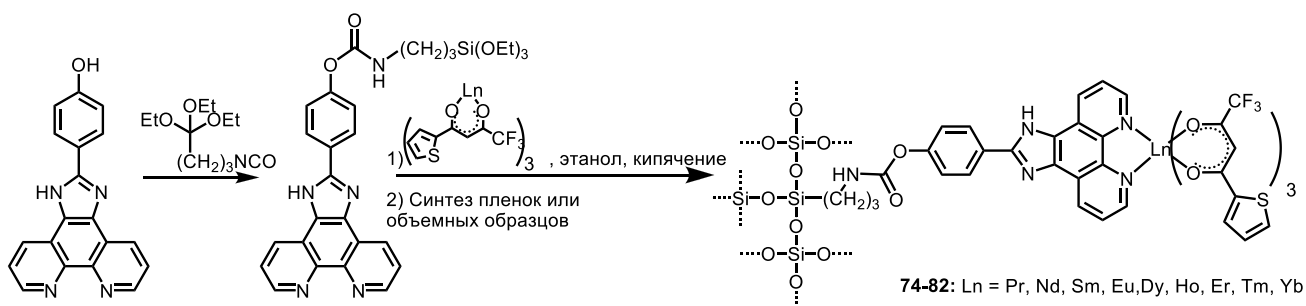


Рисунок 11. Спектры флуоресценции комплексов **67** (слева) и **73** (справа) при комнатной температуре (прерывистая линия) и 77 К (сплошная линия).

Бельгийские ученые сообщают о получении новых гибридных люминесцентных материалов на основе комплексов лантаноидов с производным имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **74-82** [69] путем ковалентной пришивки металлокомплексов к поверхности кварцевых пластин или синтеза объемных монокристаллических образцов, допированных **74-82**. (схема 29)

Схема 29



Полученные материалы для всех металлов демонстрируют интенсивную флуоресценцию в красной и ближней ИК областях спектра при возбуждении 370 нм. Авторы зафиксировали испускание комплексов гольмия (III), празеодима (III) и самария (III) для объемных и пленочных образцов, которое ранее упоминалось в литературе в единичных случаях. Для наиболее ярких из всех комплексов – на основе европия (III), измерены квантовые выходы флуоресценции пленок, которые составили 12-34% в зависимости от способа сушки образцов.

2.3. Металлокомплексы имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с рутением (II).

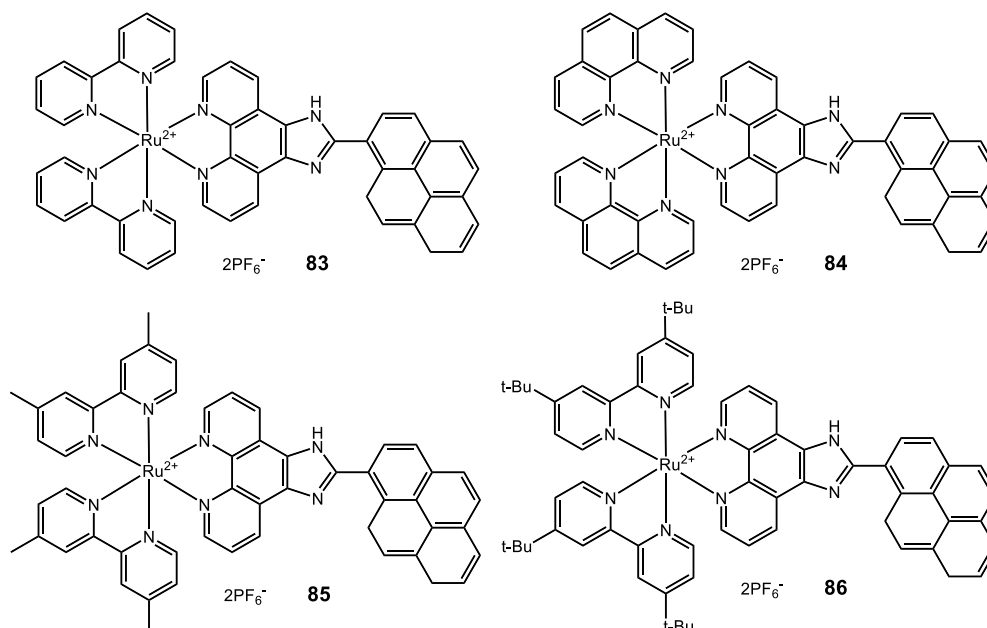
Полипиридиновые и полифенантролиновые комплексы Ru (II), в том числе имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащие, в последние тридцать лет привлекают внимание исследователей в широком диапазоне различных областей науки и технологии. Такие комплексы характеризуются высокой химической стабильностью, поглощением в видимой области спектра, легкостью переноса электрона и/или энергии, интенсивной люминесценцией, высокими временами жизни возбужденного состояния, благодаря чему они исследуются в качестве фотосенсибилизаторов молекулярных устройств [70] и сенсibilизированных красителями солнечных батарей [71-73], фотокатализаторов [74-76] и компонентов люминесцентных сенсоров [77-80]. Введение в один или несколько лигандов фрагмента имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина увеличивает площадь гетероароматической сопряженной плоскости, способной к π - π взаимодействиям. Положение 2 имидазольного кольца синтетически легко функционализировать заместителем любого размера и природы, также появляется легкий для селективного замещения протон при атоме азота. Это позволяет настраивать электронные, оптические и структурные свойства комплексов в широком диапазоне. В данном разделе рассмотрены работы, посвященные различным свойствам гетеролептических имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащих комплексов Ru (II) и обусловленных ими применениях.

2.3.1. Синтез, фотофизические и электрохимические свойства.

Синтез таких комплексов осуществляют кипячением коммерчески доступных $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Ru}(\text{phen})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с соответствующим имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащим лигандом в инертной атмосфере в течение 6-12 часов. В качестве растворителей чаще всего используют этанол или этиленгликоль в зависимости от растворимости лиганда. Иногда реакцию проводят в герметичных ампулах под давлением инертного газа с целью повышения температуры реакции. После окончания реакции продукт выделяют колоночной хроматографией, либо осаждают в виде перхлоратов или гексафторфосфатов и очищают перекристаллизацией. [81-84]. В ряде работ для синтеза комплексов применяют СВЧ вместо термического нагрева [85,86], данный метод значительно сокращает время реакции, однако требует специализированного реактора. При необходимости введения модифицированных лигандов вместо bpy и phen, исследователи сначала синтезируют комплекс $\text{Ru}(\text{мод.лиг.})_2\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ реакцией $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нового лиганда в присутствии LiCl, затем получают целевой комплекс с основным лигандом.

Широкий интерес исследователей к полипиридиновым и полифенантролиновым комплексам Ru (II) обусловлен в первую очередь их фотофизическими свойствами. На примере ряда работ С. Reichardt с коллегами последних пяти лет, посвященных серии комплексов **83-86** (схема 30), будет рассмотрено фотофизическое поведение данного класса соединений. [87-90]

Схема 30



На рисунке 12 представлены спектры поглощения **83-86** в ацетонитриле. Полосы поглощения в области 260-292 нм соответствуют внутрилигандным переходам phen, bpy и их производных. В области 370 нм находятся полосы внутрилигандных переходов пиррен-содержащего лиганда. Широкие полосы в области 420-460 нм соответствуют MLCT-переходам. Такая картина поглощения типична для большинства описанных в литературе рутениевых (II) комплексов: полосы вспомогательных лигандов в области 250-300 нм, основного лиганда 300-400 нм и MLCT-переходы в диапазоне 420-500 нм. В таблице 4 приведены обобщенные данные по оптическим свойствам **83-86**. Сравнивая спектры резонансного комбинационного рассеяния **83-86** и $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ при разных длинах волн возбуждения, авторы делают вывод о том, что в данных комплексах НСМО локализована по большей части на пиррен-содержащем лиганде.

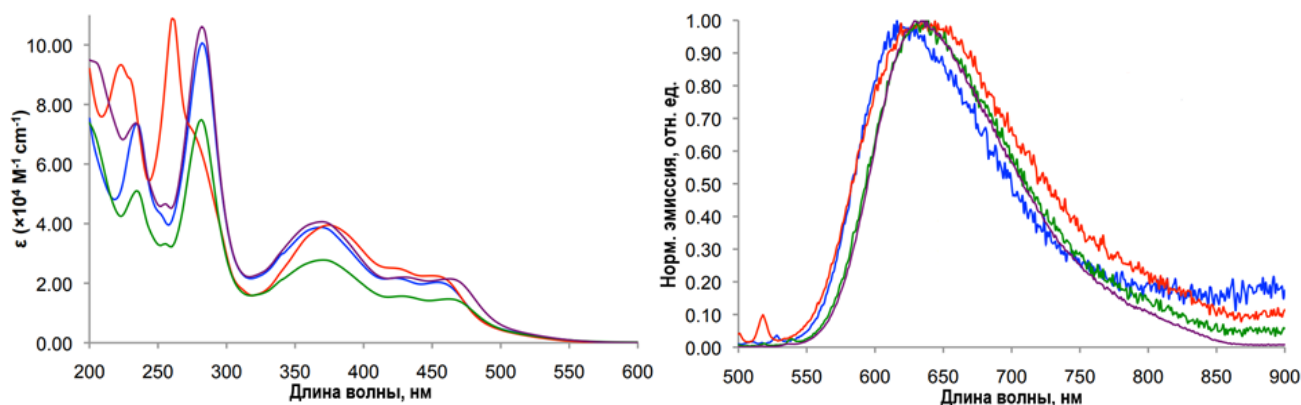


Рисунок 12. Слева: спектры поглощения **83** (синяя линия), **84** (зеленая), **85** (оранжевая), **86** (красная) в ацетонитриле, $C_{1-4} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1} . Справа: спектры люминесценции при комнатной температуре **83** (синяя линия), **84** (зеленая), **85** (оранжевая), **86** (красная) в ацетонитриле.

Таблица 4. Оптические свойства **83-86**. Все эксперименты, кроме определения квантового выхода синглетного кислорода (Φ_{Δ}) проводились в дегазированном MeCN.

Комплекс	λ_{MLCT} , нм	$\lambda_{люм}$, нм	$\tau_{люм}$, мкс	Φ , %	Φ_{Δ} , %
83	456	618	1.25 (0.15); 83.3 (0.85)	0.42	73
84	448	641	0.78 (0.45); 87.7 (0.55)	0.13	83
85	464	635	1.20 (0.60); 58.1 (0.40)	0.75	84
86	462	635	1.11 (0.51); 46.5 (0.49)	1.5	~100

Соединения **83-86** обладают слабой люминесценцией (кв. выход люминесценции 0.13-1.5%). Наличие тяжелого атома переходного металла в полипиридиновых комплексах Ru (II) вызывает быстрый переход с синглетного возбужденного состояния на триплетное (часто обозначается 3MLCT), с которого и происходит эмиссия. Таким образом испускание рутениевых (II) комплексов относится к фосфоресценции. В представленных комплексах **83-86** присутствует фрагмент пирена, для которого также характерен переход в триплетное состояние при возбуждении. Переход в $^3\pi\pi^*$ -состояние пирена (часто обозначается 3IL) характеризуется энергией 2.1 эВ [91], в то время как 3MLCT переход в замещенных и незамещенных $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ и $[Ru(phen)_3]^{2+}$ соответствует ~2.0 эВ [92]. Сравнивая спектры поглощения основного лиганда, комплексов $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ и $[Ru(phen)_3]^{2+}$ и полученных соединений, авторы заключают, что свойства **83-86** являются суммой свойств их составляющих: пирен-содержащий лиганд + катион металла с phen, bpy или его производным. Таким образом, ожидается, что после возбуждения и быстрой релаксации до 3MLCT , устанавливается равновесие между двумя изоэнергетическими возбужденными состояниями одинаковой электронной природы: $^3MLCT \leftrightarrow ^3IL$. В затухании эмиссии всех комплексов в дегазированном ацетонитриле обнаружены две компоненты: короткоживущая 0.78–1.25 мкс и долгоживущая 58–88 мкс. Методами времяз разрешенной люминесцентной спектроскопии, фемто- и пикосекундной спектроскопии поглощения возбужденных состояний, в том числе в вязких средах, было установлено, что обе компоненты соответствуют испусканию с одного излучающего состояния 3MLCT . Первая представляет собой фосфоресценцию до установления равновесия с 3IL , вторая – после установления равновесия.

Рисунок 13 (на примере соединения **83** в водном растворе) иллюстрирует процессы, характерные для **83-86** после возбуждения. За время порядка 2 пс после возбуждения молекулы переходят на низшее 3MLCT состояние, откуда происходит испускание с временем жизни около 1 мкс, одновременно с этим осуществляется обратимый перенос энергии на близлежащее 3IL состояние, локализованное на пирене. Прямой и обратный переносы возможны только при копланарности фрагментов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и пирена, вращение вокруг одинарной связи между этими фрагментами характеризуется временем жизни в воде 33 пс.

Данное условие обуславливает замедленную фосфоресценцию после установления равновесия $^3\text{MLCT} \leftrightarrow ^3\text{IL}$ с временем жизни 25 мкс. ^3IL состояние также способно к безызлучательной релаксации с временем жизни 50 мкс. В случае рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов, не имеющих аналогичных пирену фрагментов, переходящих в триплетное возбужденное состояние, затухание фосфоресценции характеризуется моноэкспоненциальной зависимостью. Характерные времена жизни составляют единицы микросекунд в дегазированном растворителе.

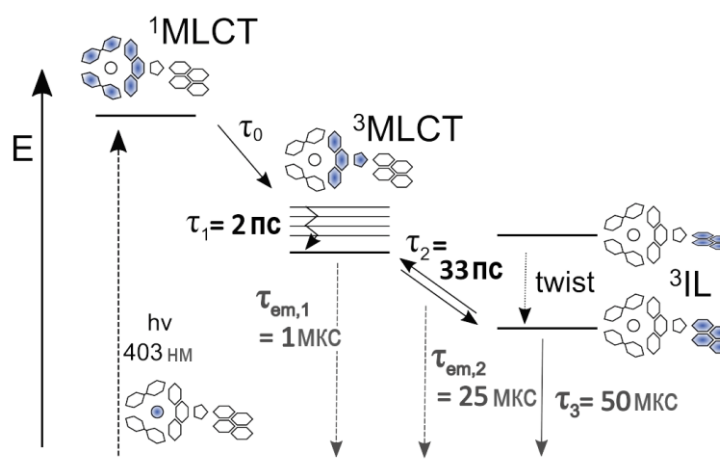


Рисунок 13. Схематическое изображение уровней энергии и локализации возбужденных состояний **83** в воде.

Кислород является эффективным тушителем люминесценции **83-86**. В недегазированной воде эмиссия **83** характеризуется моноэкспоненциальным затуханием с временем жизни 0.6 мкс. Квантовый выход генерации синглетного кислорода Φ_Δ для всех комплексов близок к 100%, что указывает на возможность их использования в качестве препаратов для фотодинамической терапии.

Электрохимическое поведение полипиридиновых и полифенантролиновых комплексов рутения (II) сильно зависит от строения лигандов, противоионов и растворителя, однако можно выделить несколько общих моментов. Окисление происходит по катиону металла, введение донорных групп в лиганды сдвигает потенциал окисления в отрицательную область, и повышает энергию ВЗМО, поскольку увеличение донорных свойств способствует стабилизации образующегося катиона Ru^{3+} . Если противоионами являются галогениды, их окисление обычно предшествует переходу $\text{Ru(II)}/\text{Ru(III)}$, в таком случае для расчета энергии ВЗМО не используют первый анодный потенциал. Восстановление протекает по фрагментам лигандов. В силу большой сопряженной структуры, способной стабилизировать образующиеся анионы и анион-радикалы, как правило, первые потенциалы восстановления приписывают производным имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, после чего восстанавливаются phen, bpy и их производные. [93-95].

Таким образом, полипиридиновые и полифенантролиновые комплексы Ru (II) характеризуются поглощением в видимой области спектра, которое приводит к возникновению долгоживущего триплетного возбужденного состояния. Данное возбужденное состояние является излучательным, что дает широкие возможности исследователям для применения оптических методов. В силу высокого времени жизни, оно способно релаксировать с переносом энергии или электрона на соседние объекты (сенсбилизация полупроводников, генерация синглетного кислорода). Такие комплексы обычно фото- и термически устойчивы, все это в совокупности делает их перспективными фотосенсибилизаторами различных процессов.

2.3.2. Кисотно-основные свойства и pH-сенсоры.

Оптические свойства полипиридиновых и полифенантролиновых комплексов Ru (II) чувствительны к изменениям окружающей среды, в особенности pH раствора. Протонирование-депротонирование свободного азота имидазольного кольца вызывает заметные возмущения в распределении электронной плотности комплексов, что отражается на их оптических свойствах. [96,97].

В работе [98] описано изменение оптических свойств комплекса **87** (схема 31) в зависимости от pH водного раствора.

Схема 31

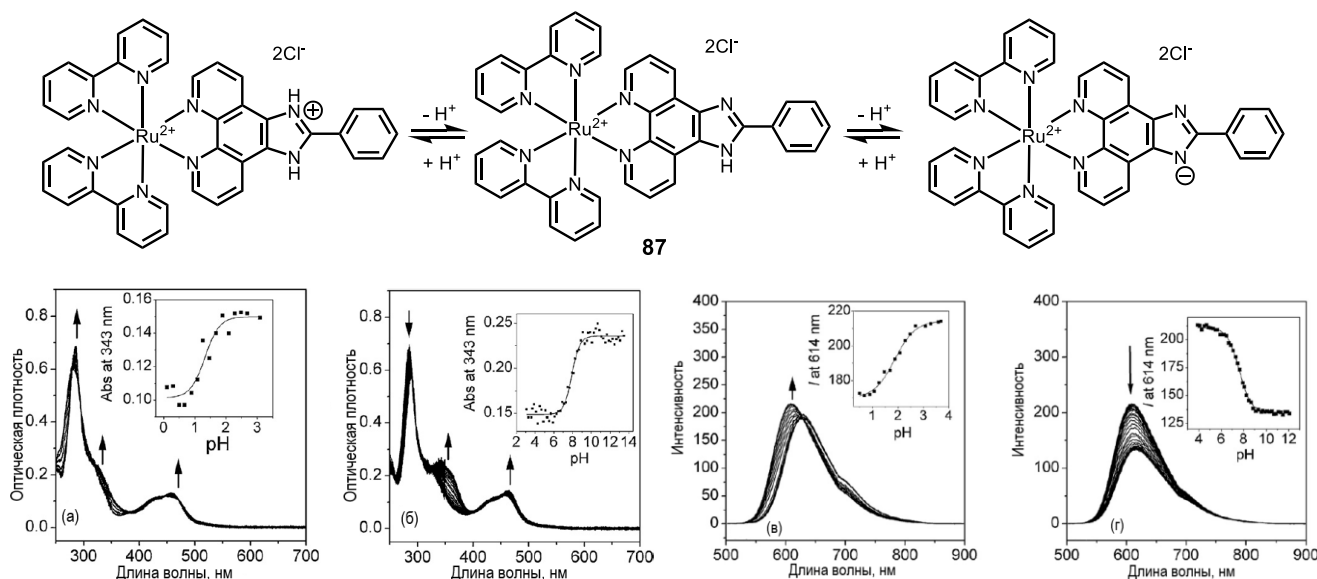


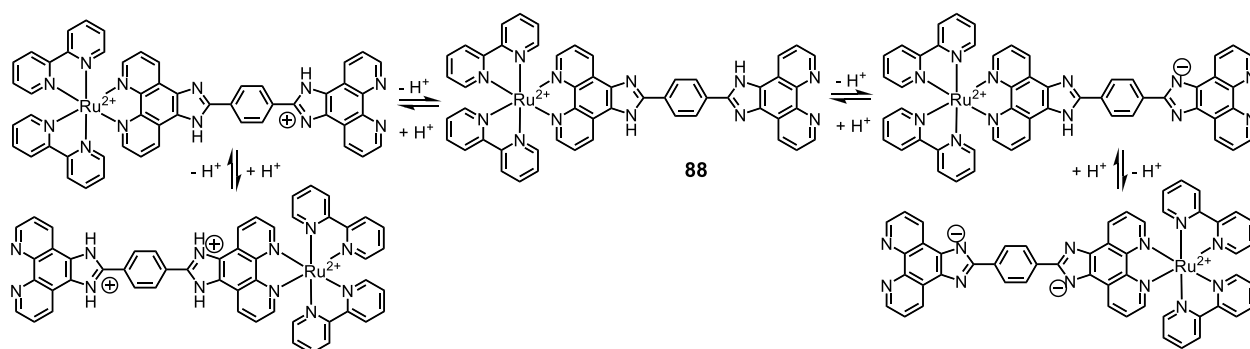
Рисунок 14. Изменение оптических свойств **87** в зависимости от pH раствора. (а) спектры поглощения при изменении pH 0.36-4.80, (б) спектры поглощения при изменении pH 4.80-12.98, (в) спектры люминесценции при изменении pH 0.36-4.17, (г) спектры люминесценции при изменении pH 4.17-12.98. Вкладки: изменение интенсивности сигналов на длинах волн максимумов.

В спектре поглощения (рис. 14 а, б) **87** наблюдается стандартный набор полос: около 282 и 361 нм, соответствующих внутрилигандным переходам бипиридина и имидазо[4,5-

f][1,10]фенантролин-содержащего лиганда, а также полоса MLCT при 458 нм. При увеличении рН от 0.36 в области 0.96 – 3.39 интенсивность полос слабо возрастает и появляется изобестическая точка при 390 нм, что соответствует депротонированию кватернизованного атома азота в имидазольном кольце. Изменения в спектрах, наблюдаемые в области 7.58-10.19 при дальнейшем увеличении рН, соответствуют второму процессу депротонирования комплекса. $pK_{a1} = 2.17 \pm 0.07$, $pK_{a2} = 8.82 \pm 0.04$. При возбуждении 467 нм комплекс **87** излучает с максимумом 609-627 нм в зависимости от рН. Первый и второй процесс депротонирования возбужденного состояния при увеличении рН наблюдаются в областях 1.57-3.39 и 6.98-9.05 соответственно (рис. 14 в, г). Константы кислотности возбужденного состояния отличались от таковых для основного состояния незначительно.

При добавлении симметричного фрагмента имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, не связанного с катионом Ru (II) (комплекс **88** на схеме 32), он первым участвует в кислотно-основных взаимодействиях [99].

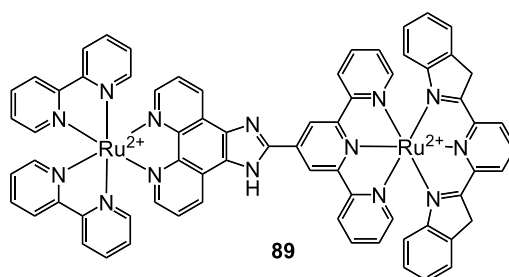
Схема 32



При изменении рН от 0.08 до 12.96 согласно спектрам поглощения наблюдается три процесса депротонирования, $pK_{a1} = 0.6$, $pK_{a2} = 4.7$, $pK_{a3} = 10.7$, что согласуется с известными данными о рК NH-группы имидазольного кольца в комплексах Ru (II) около 14 (четвертое депротонирование). В спектрах испускания при аналогичном изменении рН наблюдается разгорание люминесценции в области кислотности 0.08-1.86 в 2.6 раза с последующим тушением в 65.3 раза при изменении кислотности 1.86-10.25 и 10.25-12.96. Резкое возрастание интенсивности свечения в узкой области 0.08-1.86 возможно использовать в качестве высокочувствительного люминесцентного сенсора рН в живых системах. В ряде работ сообщают о системах на основе аналогичных комплексов для точных люминесцентных измерений рН для других областей кислотности: 2.1-кратное падение в области 7.19-8.42 при 605 нм [100], 100-кратное падение при 625 нм в области 8.00-10.00 [101], плавное 230-кратное падение при 587 нм в широкой области 1.96-11.14. [102]. Эмиссионное поведение таких систем в литературе часто обозначается как «выкл-вкл-выкл», что отражает низкую интенсивность люминесценции при высоких и низких значениях рН с разгоранием в области нейтральных рН. Нужно отметить, что

стремление сместить область рН, в которой наблюдаются значительные изменения испускания в более физиологичные рамки, происходит с усложнением лигандов, что зачастую сопровождается нарушением линейности зависимости эмиссии от кислотности среды. Работа [103] выделяется необычным биядерным комплексом **89** (схема 33). Максимум его испускания приходится на рН 3.8 с последующим падением в 41 раз при движении к рН 7.5. Данная область кислотности соответствует изменениям рН в живых системах. Кроме того, максимум флуоресценции **89** приходится на 721 нм, она не перекрывается с большинством применяемых технологий визуализации и способна проходить через 5 мм живой ткани.

Схема 33.



В своей работе [104] Jingxia сообщает о ковалентной пришивке полипиридиниевого рутениевого (II) комплекса на поверхность наночастиц мезопористого материала MCM-41 с целью создания люминесцентного рН сенсора. Люминесценция полученного материала при возбуждении 460 нм зависит от кислотности водной фазы: в широкой области рН от 2.50 до 12.92 интенсивность в максимуме 602 нм падает в 15 раз, однако линейность зависимости интенсивности от рН достигается только в области 4.22-6.64. Все же стоит отметить высокие показатели фото- и химической стабильности полученного гибридного материала. При облучении в максимум поглощения на протяжении 10 ч в растворах с рН 1, 7 и 13 не наблюдалось падения интенсивности люминесценции.

2.3.3. Фотосенсибилизация полупроводников.

Исторически, первым направлением, заинтересовавшим исследователей комплексов Ru (II), был перенос электрона с нанесенного на поверхность комплекса на полупроводник. Если добавить к такому композитному материалу систему восстановления заряда комплекса (часто применяется пара $3\text{I}^-/\text{I}_3^-$) и замкнуть цепь, то получится электрическая ячейка, способная преобразовывать энергию солнечного света в движение зарядов. Впервые о заметных успехах сообщил Гретцель [105], эффективность преобразования солнечного света в электричество его ячейки, состоящей из наночастиц TiO_2 и полипиридинового комплекса Ru (II) **90** составила 7.1%. На рисунке 15 изображен принцип работы сенсибилизированной красителем фотоэлектрической ячейки.

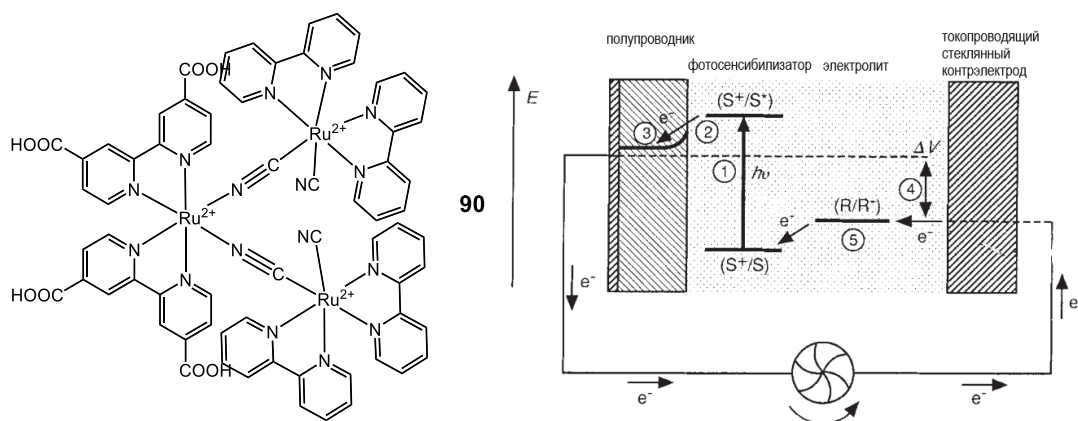


Рисунок 15. Слева: структура комплекса **90**. Справа: схематическое изображение принципа работы сенсibilизированной красителем фотоэлектрической ячейки.

Фотовозбуждение красителя (1) ведет к переносу электрона на НСМО, лежащую выше по энергии, чем нижний край полосы проводимости полупроводника. Затем происходит инжекция электрона (2) в полосу проводимости полупроводника, что приводит к появлению электрического тока (3) с напряжением (4), соответствующим разнице между квазиуровнем TiO_2 и электрохимическим потенциалом электролита. Восстановление заряда окисленного органического красителя осуществляется за счет электролита (5). [72] К сожалению, в последнее десятилетие аналогичные системы вышли на плато максимальной эффективности около 12% [106], что заметно ниже рекордных показателей неорганических солнечных батарей около 45% [107]. Это обусловлено невозможностью полностью устранить большое количество побочных процессов, таких как излучательная релаксация красителя, рекомбинация инжектированного электрона с окисленным красителем или электролитом. Кроме того, непростой задачей является получение фотосенсибилизатора, который одновременно поглощает в области солнечного излучения, имеет энергию НСМО выше нижнего края полосы проводимости полупроводника, способен принять электрон от йодид-аниона в растворе и не подвержен фоторазложению в течение многих циклов работы. Был предложен ряд идей, таких как использование β -дикетонатов содержащих лигандов [108] или введение олигоотиофеновых групп [109] для удобной настройки коэффициента молярной экстинкции и уровней ВЗМО-НСМО, которые однако не привели к значительному повышению эффективности. Однако достигнут значительный прогресс в химической и электрической стабильности подобных систем. Так, в работе [110] сообщается о фотовольтаической ячейке на основе композита полипиридинового комплекса Ru(II) и мезопористого оксида титана, поддерживающей эффективность не менее 9% при непрерывной работе более 1000 ч при температуре 60°C . Несмотря на низкую относительную эффективность, сенсibilизированные органическим красителем фотоэлектрические ячейки отличаются от своих неорганических аналогов

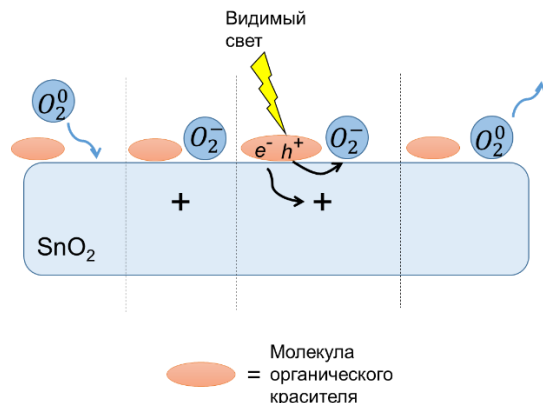
гибкостью, низким весом и дешевизной, поэтому по сей день их разработка является темой большого количества работ. [111].

Фотосенсибилизация полупроводниковых оксидов полипиридиновыми комплексами Ru (II) также оказалась полезна для создания газовых сенсоров, способных определять газы-окислители в концентрации единиц ppm в воздухе при комнатной температуре.

Один из наиболее распространенных видов газовых сенсоров - полупроводниковые резистивного типа. Детектирование основано на изменении сопротивления, в качестве чувствительного элемента используется поверхность полупроводникового оксида, на которую обратимо адсорбируются окружающие газы, изменяя проводимость. Такие сенсоры выделяются высокой чувствительностью, простотой конструкции и быстрым откликом. Однако необходима активация процессов десорбции газа с поверхности и повышения концентрации свободных носителей заряда на поверхности. Чаще всего для активации применяют нагрев, для поддержания работоспособности требуется значительная температура 200-500 °С, что сильно ограничивает мобильность и повышает энергопотребление таких сенсоров. Вторым возможным вариантом является фотоактивация, однако требуется свет УФ-диапазона. [112,113].

Использование света видимого диапазона способствует уменьшению энергопотребления газового сенсора в еще большей степени, возможно использовать солнечное излучение в качестве подсветки. Широкозонные объемные полупроводники прозрачны в видимом диапазоне, поэтому необходимо модифицировать поверхности полупроводниковых оксидов органическими фотосенсибилизаторами, которые сделают возможным фотоактивацию с помощью видимого света. При освещении таких композитов излучением, в полосу поглощения красителя, происходит возбуждение электрона в органической молекуле и его перенос в зону проводимости широкозонного оксида, которая лежит ниже по энергии. При этом фотогенерированные дырки, которые остаются в сенсibilизаторе, дрейфуют к границам кристалла и рекомбинируют с электронами на хемосорбированных молекулах газов-окислителей на поверхности. В результате становится возможной фотодесорбция газов под действием излучения видимого диапазона (схема 34). Полипиридиновые комплексы Ru (II) оказались перспективными фотосенсибилизаторами в таких системах.

Схема 34



Коллектив китайских ученых сообщает [114] о создании газового сенсора на основе композита ZnO-фотосенсибилизатор **91** на кислород.

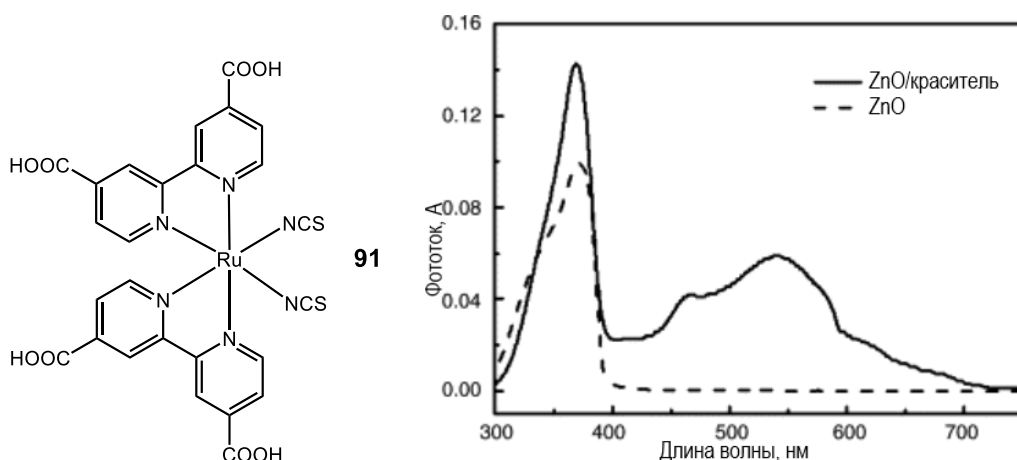


Рисунок 16. Слева: структура фотосенсибилизатора **91**. Справа: зависимость фототока не модифицированного ZnO и композита ZnO/**1** от длины волны облучения.

На первой стадии были получены наночастицы оксида цинка со средним размером 47 нм, на которые затем нанесли раствор **91** в этаноле $C_1=5 \cdot 10^{-4}$ М и высушили растворитель. На рисунке 16 представлена зависимость поверхностного фототока не модифицированных частиц ZnO и полученного композита ZnO-**91** от длины волны возбуждения. В результате инжекции электрона с возбужденной молекулы фотосенсибилизатора в полосу проводимости полупроводника в области 400-700 нм появляется полоса проводимости, которой не было в исходном полупроводниковом оксиде. Газовый эксперимент был поставлен в вакуумной камере при постоянном облучении светодиодом 545 нм при комнатной температуре, в которую нагнеталось давление газа-аналита. Подача кислорода мгновенно вызывает падение проводимости композита, поскольку газ-акцептор захватывает поверхностные электроны, величина падения тем больше, чем выше давление аналита, однако зависимость нелинейная. Эксперимент проводился при трех давлениях кислорода: 10.6, 21.2, 31.4 торр. Проводимость также мгновенно

начинает восстанавливаться после откачки кислорода и выходит на плато за несколько минут, однако не достигает первоначальных значений, то есть работа сенсора не является обратимой.

Позднее [115] рассмотрен более совершенный сенсор на NO_2 . Он построен на основе оксида цинка с аморфной структурой, поскольку он проявляет большую электропроводность по сравнению с кристаллическим, и полипиридинового комплекса Ru(II) **92**.

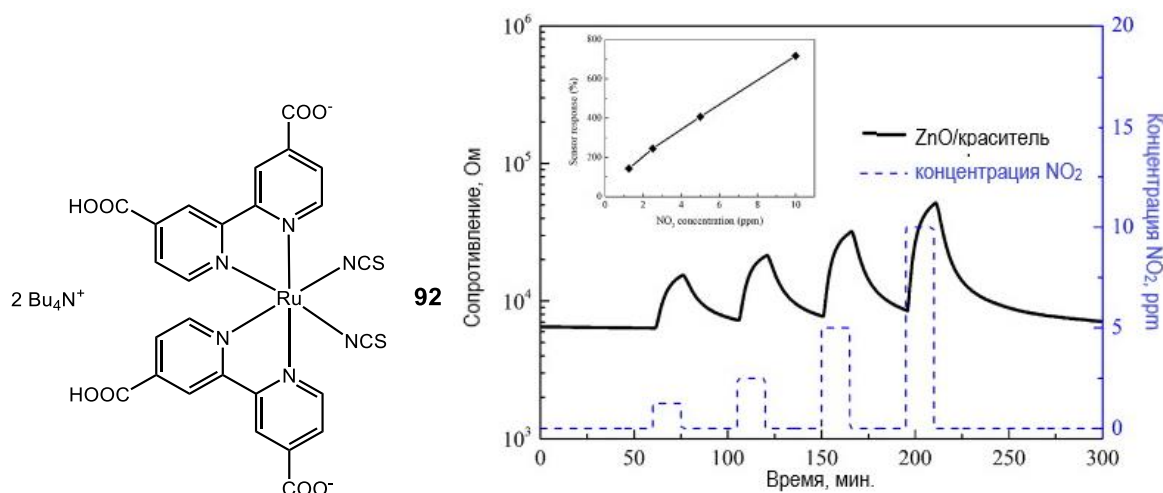


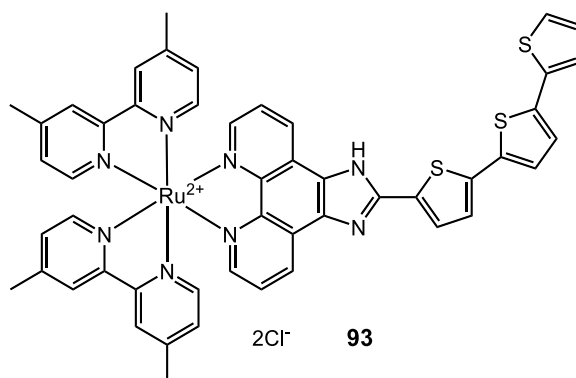
Рисунок 17. Слева: структура фотосенсибилизатора **92**. Справа: изменение сопротивления гибридного материала ZnO-2 во времени при различных концентрациях NO_2 при подсветке 480 нм; вставка: зависимость сенсорного сигнала от концентрации NO_2 . Вкладка: сенсорный сигнал в зависимости от концентрации NO_2

Сенсорные свойства полученного гибридного материала были исследованы при подсветке синим светодиодом при комнатной температуре. В данной работе сенсор постоянно обдувался сухим воздухом, в который добавляли газ-аналит. Авторы показали возрастание сопротивления при подаче NO_2 и его восстановление в отсутствие газа-окислителя. Сенсорный сигнал линейно возрастает с увеличением концентрации диоксида азота. Дополнительно было исследовано влияние относительной влажности на сенсорные свойства гибридного материала.

2.3.4. Фотодинамическая терапия и сенсорные свойства на кислород.

В последние пять лет полипиридиновые и фенантролин-содержащие комплексы Ru(II) являются наиболее изучаемыми металлокомплексами в приложении к фотодинамической терапии рака. Подробные обзоры по данной теме выходят практически каждый год [116-120]. Более того, в начале 2017 г. начаты клинические испытания комплекса Ru(II) **93** (схема 35) в качестве препарата для фотодинамической терапии рака мочевого пузыря человека. Это первый пример реального применения органического комплекса переходного металла в таком типе лечения. [121]

Схема 35



Фотодинамическая терапия (ФДТ) построена на идее активации лечебного агента посредством облучения видимым светом в локальной области организма. Чаще всего лечебное действие заключается во взаимодействии возбужденной светом молекулы лекарства с растворенным кислородом. В результате взаимодействия энергия возбуждения переносится на кислород с образованием его реакционноспособной синглетной формы или других активных форм (например гидроксил-радикал), которые разрушают клетку. При этом лечебный препарат возвращается в основное электронное состояние и, в общем случае, не претерпевает химических превращений. Помимо биологических особенностей (таких как минимальная цитотоксичность в невозбужденном состоянии, способность накапливаться в пораженной ткани, быстрое выведение из организма, таргетированная локализация внутри клетки и т.д.) препарат для ФДТ должен обладать следующими физико-химическими характеристиками:

1. Долгоживущее возбужденное состояние, способное к переносу электрона или энергии на молекулу O₂ и генерации синглетного кислорода или других активных форм, следовательно квантовый выход генерации синглетного кислорода близкий к единице. Поскольку кислород является тушителем люминесценции, оценим в первом приближении время, необходимое для получения синглетного кислорода по уравнению Штерна-Фольмера: $\tau_0/\tau = 1 + k_{\text{диф}}\tau_0[\text{O}_2]$, где τ_0 и τ – времена жизни возбужденного состояния в отсутствие и при наличии O₂, $k_{\text{диф}}$ – константа скорости реакции, ограниченной диффузией $2 \cdot 10^9 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$ в воде, $[\text{O}_2] = 0.2 \text{ мМ}$ в воде. Для того, чтобы в таких условиях 50% возбужденных состояний фотосенсибилизатора вступило во взаимодействие с кислородом, τ_0 , пропорциональное $1/k_{\text{диф}}[\text{O}_2]$, должно быть около $2.5 \cdot 10^{-6} \text{ с}$. Данное значение получено без учета сторонних процессов переноса энергии, количества кислорода в ближней координационной сфере фотосенсибилизатора, ионной силы раствора и т.д., однако оно дает представление о требуемом порядке данной величины. Таким образом, требуются молекулы с возбужденным состоянием триплетной природы, поскольку его время жизни должно составлять единицы микросекунд и более. [122]

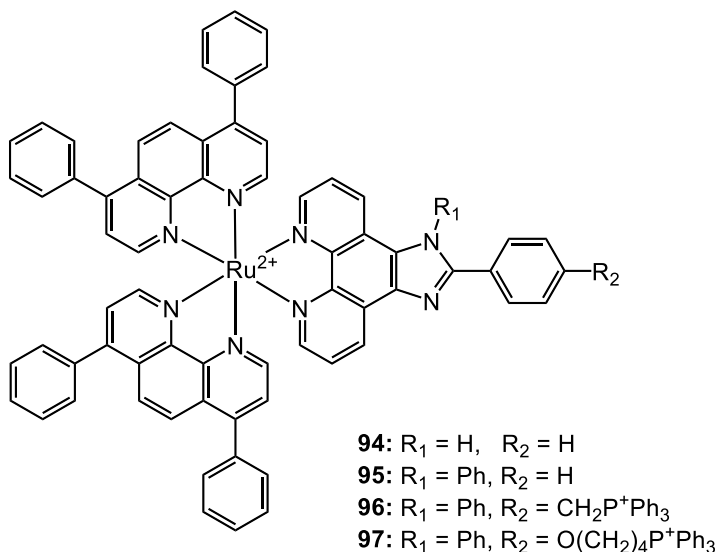
2. Эффективное поглощение в красной области спектра в линейном или двухфотонном режиме. Данное требование обусловлено максимальной глубиной проникновения излучения через ткань. Она изменяется от 0.5 мм для 280 нм до 5 мм для области 700-1000 нм, при дальнейшем движении в ИК-область снова падает.

3. Химическая и фотохимическая стабильность.

Как было отмечено ранее, 1 и 3 характеристики являются широко распространенными среди полипиридиновых и фенантролин-содержащих комплексов Ru (II). Труднее выполнить требование классического эффективного поглощения света в красной области видимого спектра. Благодаря развитию оптоволоконных лазерных технологий последнего времени стало возможным двухфотонное поглощение, однако требуются соединения, склонные к такому типу поглощения. Высокие значения сечения двухфотонного поглощения обычно ассоциируются с протяженной сопряженной системой. В соответствие с этим ряд комплексов с крупными гетероциклическими лигандами исследованы в качестве препаратов для ФДТ при двух-фотонном поглощении.

В работе [123] сообщается о 4 новых полипиридиновых комплексах Ru (II) **94-97** (схема 36), которые продемонстрировали значения сечения двухфотонного поглощения (σ_2) в метаноле от 124 до 198 GM ($1 \text{ GM} = 1 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ с фотон}^{-1}$) при возбуждении 810-830 нм. Квантовые выходы генерации синглетного кислорода (Φ_Δ) в метаноле составили 0.74-0.81. Таким образом, значения произведения ($\sigma_2 \cdot \Phi_\Delta$) от 92 до 160 оказались одними из самых высоких, среди исследуемых препаратов для ФДТ. Исследования *in vitro* на линии HeLa показали, что комплексы **94-97** локализуются в митохондриях клеток. При облучении титан-сапфировым лазером $\lambda=830$ нм концентрации полумаксимального ингибирования (IC_{50}) составили 1.9-9.1 мкМ, что лучше результата модельного цисплатина (17.2 мкМ). Также стоит отметить нетоксичность **94-97** в отсутствие облучения светом.

Схема 36



Группа ученых из Германии [124] предложила ковалентно связать фотосенсибилизатор $[Ru(bpy)_2(4-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-анилин)]Cl_2$ **98** с модифицированным сывороточным альбумином человека с целью создания лекарства, таргетированно поражающего митохондрии раковых клеток острого миелоидного лейкоза. Данный подход оказался эффективен для точечного воздействия на конкретную органеллу пораженной клетки, более того он значительно повлиял на фотофизические свойства препарата для ФДТ. Так, сечение двухфотонного поглощения (σ_2) в воде полученного белкового лекарства оказалось равным 50 GM при возбуждении $\lambda=810$ нм, что почти в 5 раз больше, чем у исходного фотосенсибилизатора. Квантовый выход генерации синглетного кислорода также увеличился в 8 раз и составил около 95%. Облучение в полосу поглощения конъюгированного с белком препарата в течение 65 ч привело к падению оптической плотности на 36%, в то время как исходный фотосенсибилизатор теряет 76% за 18 ч. Таким образом, связывание с крупными устойчивыми биологическими молекулами позволяет не только таргетированно доставить лекарство, но и значительно улучшает терапевтические фотофизические функции препарата.

В ряде работ [125-127] сообщается о применении двухфотонного поглощения полипиридиновых фенантролин-содержащих комплексов Ru (II) для визуализации живых клеток, в том числе селективно.

Поскольку люминесценция триплетных возбужденных состояний крайне эффективно тушится в присутствии кислорода, полипиридиновые и полифенантролиновые комплексы Ru (II) исследуются в качестве чувствительных люминесцентных сенсоров на O_2 в атмосфере. Такие сенсоры представляют собой наночастицы мезопористого материала (чаще всего применяются силикаты и алюмосиликаты со структурами MCM-41, SBA-15), поры которых ковалентно функционализированы комплексами Ru(II). [128,129]. Показателями эффективности работы

сенсоров являются значения чувствительности (отношение интенсивностей люминесценции в атмосфере инертного газа и в чистом кислороде, I_0/I_{100}) и времени отклика (период, за который интенсивность испускания выходит на плато после изменения состава атмосферы), а также линейность отклика (по уравнению Штерна-Фольмера в координатах I_0/I от $[O_2]$, где I – интенсивность люминесценции в присутствии кислорода). Во многих работах удается добиться чувствительности порядка 5-6 и времени отклика 10-12 с, что является хорошими показателями. [130] Однако наибольшие проблемы возникают с линейностью отклика (рис. 18). Авторы работ объясняют это разной доступностью для кислорода пришитых на поверхность материала чувствительных молекул комплекса.

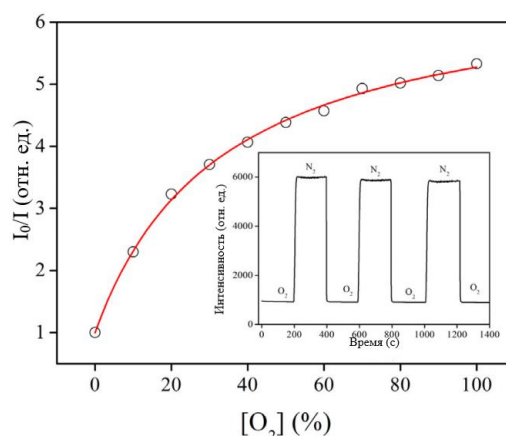


Рисунок 18. Экспериментальная зависимость I_0/I от $[O_2]$. Вставка: интенсивность эмиссии при периодическом изменении атмосферы чистый N_2 – чистый O_2 . [131]

Одни из наилучших результатов последнего времени получены в работах [132,133] на основе нанокомпозитов **99** и **100** соответственно.

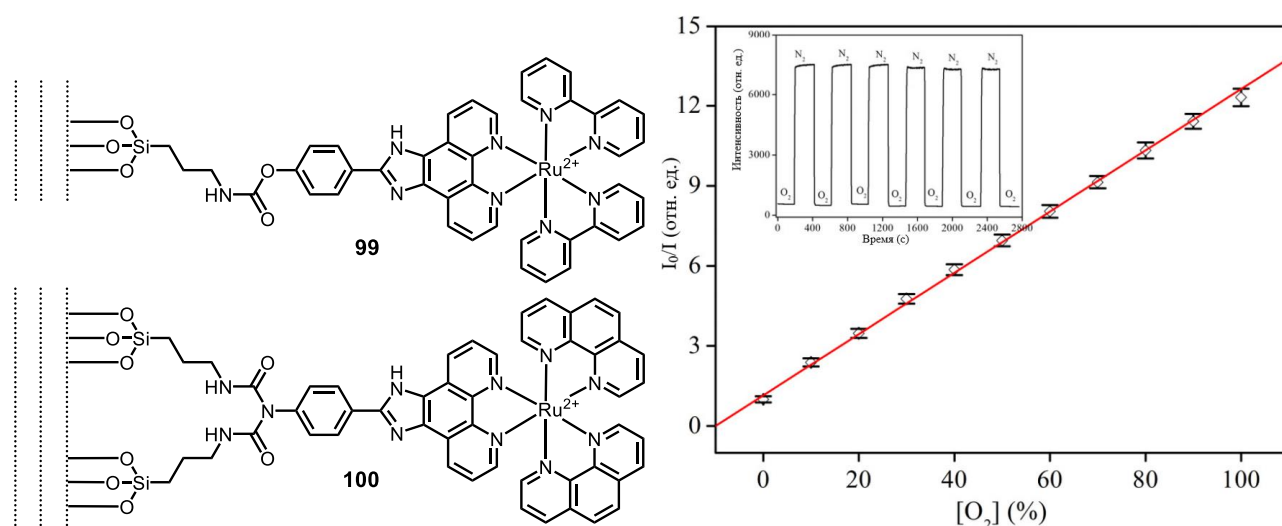


Рисунок 19. Слева: структуры нанокompозитов **99** и **100**. Справа: экспериментальная зависимость I_0/I от $[O_2]$ для **100**. Вставка: интенсивность эмиссии при периодическом изменении атмосферы чистый N_2 – чистый O_2 .

Авторы применили одинаковые методики синтеза: первоначально они получили наночастицы Fe_3O_4 , покрыли их аморфным диоксидом кремния, на основе которого затем был синтезирован мезопористый материал МСМ-41 с включенными в структуру комплексами Ru(II) . Полученные нанокомпозиты были охарактеризованы методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрии, а также оптическими методами. Сенсорные свойства по отношению к кислороду исследовались в газовой камере при облучении в максимум поглощения. Максимумы испускания наблюдались при 591 и 603 нм для **99** и **100** соответственно. Для соединения **99** тушение фосфоресценции кислородом близко к линейному, а в случае **100** удалось добиться полностью линейной зависимости от концентрации (рис. 19). Значения чувствительности составили 12.3 и 11.5, а время отклика 8 с и 10 с для **99** и **100** соответственно.

2.3.5. Взаимодействие с ДНК.

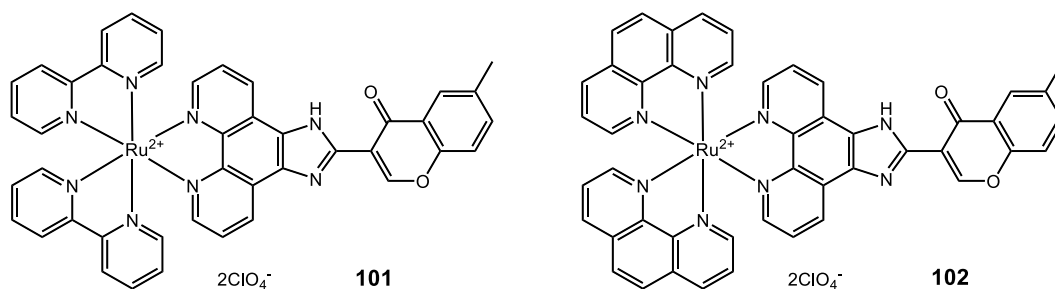
Впервые о взаимодействии рутениевого (II) комплекса 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина и его 2-замещенного фенильного производного с ДНК тимуса теленка сообщается в работе. [134] Авторы рассмотрели более 40 комплексов Ru(II) строения $\text{RuL}_2\text{P}^{2+}$, где L – 4,7-дифенилфенантролин, а P – лиганд, отвечающий за взаимодействие с ДНК. Взаимодействие комплексов с ДНК в водном растворе происходит посредством интеркаляции, при этом в общем случае наблюдается гипохромный сдвиг поглощения с одновременным увеличением интенсивности люминесценции благодаря изоляции возбужденной молекулы комплекса от растворителя внутри гидрофобной спирали ДНК и снижению вероятности колебательной безызлучательной релаксации. Имидазо[4,5-f][1,10]фенантролины оказались одними из лучших интеркаляторов, при этом комплекс с 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролином связывается с ДНК прочнее, чем содержащий 2-незамещенный аналог, авторы связывают это с увеличенным размером ароматической плоскости и большей гидрофобностью. Данная гипотеза подтвердилась в работе [135]. В следующей статье [136] авторы показали, что введение различных заместителей (-OH, -Cl, -NO₂) в *para*-положение фенильного фрагмента 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина не влияет на способность к интеркаляции комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{L}]^{2+}$, где L-варьируемый имидазофенантролин-содержащий лиганд. Также было отмечено, что комплекс $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ не взаимодействует с ДНК.

Другие авторы исследовали влияние неинтеркалирующих лигандов (phen, bpy и их производных) на эффективность интеркаляции. [137] Были синтезированы гетеролептические комплексы, включающие в себя одинаковый интеркалирующий лиганд – пиридино[3,2-f][1,7]фенантролин и различные замещенные и незамещенные 1,10-фенантролины и 2,2'-бипиридины. Увеличение размера неинтеркалирующего лиганда усиливает гидрофобные свойства комплекса, тем самым способствуя связыванию с ДНК, однако слишком крупные

комплексоны вызывают стерические затруднения. Наилучшими для интеркаляции комплексов Ru (II) признаны немодифицированные 2,2'-бипиридин (bpy) и 1,10-фенантролин (phen) [138]. Таким образом, во второй половине 90-х годов были изучены основные параметры связывания имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с ДНК на модельных соединениях. Дальнейшие работы направлены на усложнение структур комплексов и получения на их основе сенсоров и фоторасщепляющих агентов ДНК.

В работе [139] сообщается о двух новых комплексах **101**, **102** с фрагментом 6-метил-4-хроменона, чьи производные обладают фармакологической активностью.

Схема 37



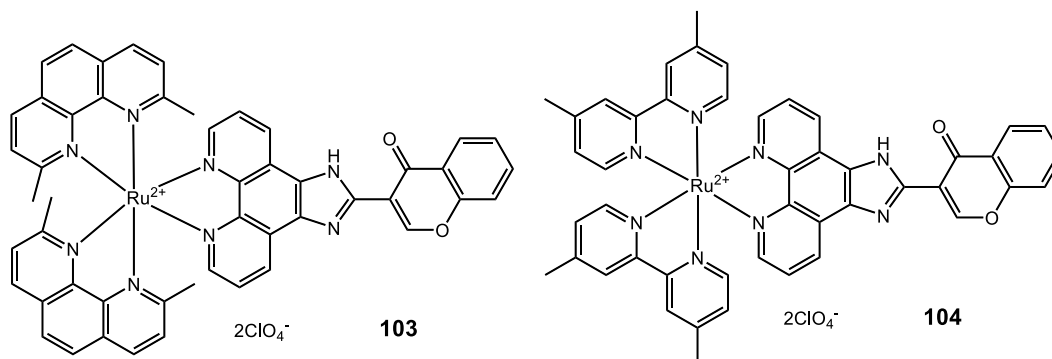
Комплексы были получены кипячением имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащего лиганда и $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ в этиленгликоле, новый лиганд синтезирован по стандартной методике получения имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Соединения **101** и **102** эффективно координируются с ДНК тимуса теленка посредством интеркаляции. Изменения оптических свойств при связывании типичны для рутениевых комплексов: снижение оптической плотности и повышение интенсивности люминесценции. Интеркаляция также подтверждается ростом температуры денатурации двойной цепочки ДНК, а также увеличением вязкости раствора ДНК в присутствии комплексов. Рассчитанные по спектрам поглощения константы связывания составили $3.92 \cdot 10^4$ и $4.97 \cdot 10^4$ л моль⁻¹, по спектрам испускания $4.86 \cdot 10^4$ и $7.64 \cdot 10^4$ л моль⁻¹ для **101** и **102** соответственно. Разницу между полученными значениями авторы объясняют несовершенством обоих методов расчета.

Также авторы изучили способность данных комплексов к фоторасщеплению ДНК. Реакцию расщепления контролировали с помощью электрофореза в агарозном геле. Когда кольцевая плазмидная ДНК подвергается электрофорезу, наблюдается относительно быстрая миграция для неповрежденной формы суперкатушки (форма I). При расщеплении одной из нитей, суперкатушка превращается в открытую круглую форму (форма II), которая движется медленно. Если обе цепи расщеплены, формируется линейная форма (форма III), которая движется между формами I и II. Оба комплекса после интеркаляции в плазмиду pBR322 эффективно разрушают структуру ДНК при облучении 365 нм, что отражается в появлении и росте концентрации формы II и уменьшении количества формы I. Комплекс **102** демонстрирует большую эффективность

фоторасщепления, что связано с большим сродством к ДНК. Активными частицами, расщепляющими цепочку ДНК, являлись гидроксил-радикалы и синглетный кислород.

В своей следующей работе [140] автор сообщают о комплексах **103** и **104**, содержащих метилированные производные 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина.

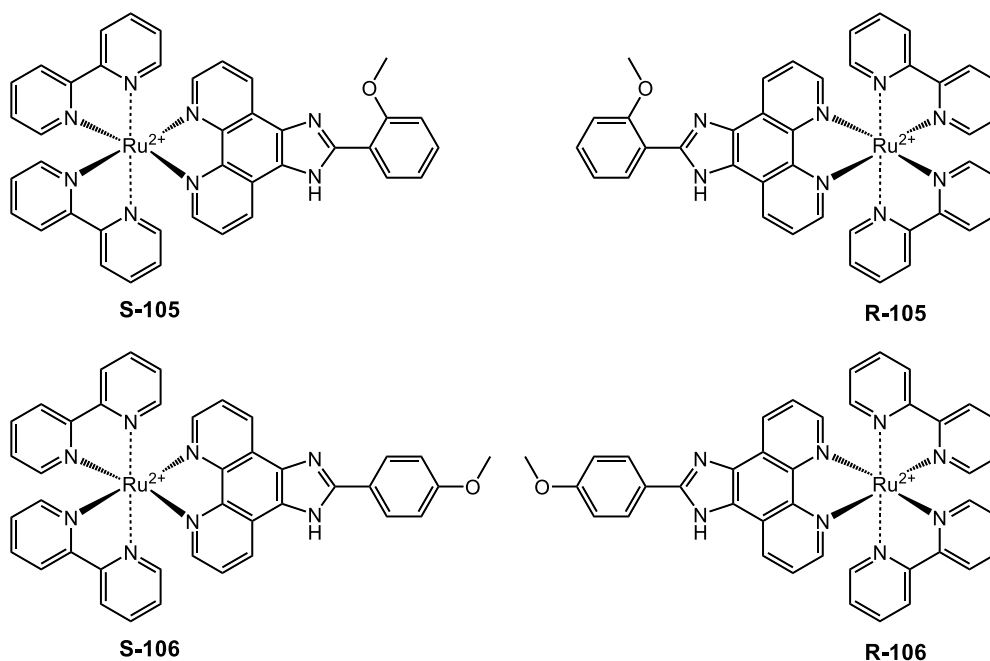
Схема 38



Аналогично комплексам с незамещенными лигандами, **103** и **104** координируются с ДНК тимуса телят посредством интеркаляции, однако с меньшей эффективностью. Константы связывания, рассчитанные по спектрам поглощения, составили $7.58 \cdot 10^3$ и $1.18 \cdot 10^4$ л моль⁻¹ для **103** и **104** соответственно. Наблюдается увеличение вязкости раствора ДНК и повышение температуры денатурации в присутствии комплексов **103** и **104**, однако в обоих случаях увеличение параметров меньше, чем для **101** и **102**.

Авторы работы [141] исследовали процесс взаимодействия с ДНК энантиомеров рутениевых комплексов **105** и **106**, структуры представлены на схеме 39

Схема 39

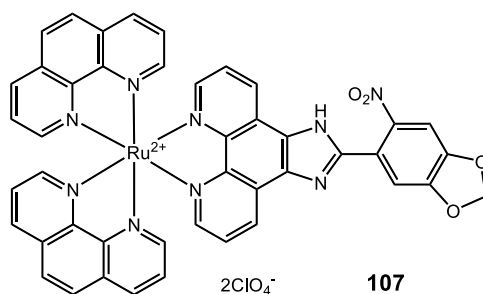


Оба комплекса являются эффективными интеркаляторами ДНК, при этом правовращающие энантиомеры **R-105** и **R-106** демонстрируют большее сродство к молекуле ДНК (рассчитанные

значения констант связывания $2,5 \cdot 10^5$ и $5,0 \cdot 10^5$ л моль⁻¹ соответственно против $1,3 \cdot 10^5$ и $4,6 \cdot 10^5$ л моль⁻¹ для **S-105** и **S-106**). Более эффективное связывание комплекса **106** подтверждается расчетами методом функционала плотности. В ходе флуоресцентного титрования при малых значениях отношения концентраций [ДНК]/[Ru] интенсивность излучения в случае комплекса **105** ниже, чем при аналогичных значениях [ДНК]/[Ru] и комплекса **106**, однако при увеличении соотношения [ДНК]/[Ru] интенсивность излучения для комплекса **105** повышается быстрее и превосходит таковую для комплекса **106**. Авторы объясняют данное явление различными электронными эффектами метокси-группы в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Расчет методом функционала плотности показывает более низкие значения энергии НСМО для комплекса **106**, что объясняется более сильными донорными свойствами заместителя в *пара*-положении. Интересно отметить, что большее сродство правовращающих энантиомеров имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-содержащих рутениевых (II) комплексов к ДНК подтверждается в ряде других работ, что отражается в их большей цитотоксичности. [142,143]

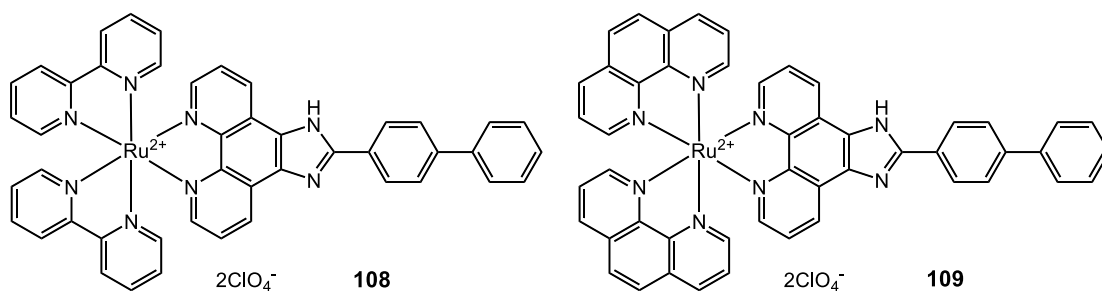
В статье [144] сообщается о связывании комплекса **107** в режиме неполной интеркаляции: координация приводит к гипохромному эффекту в спектрах поглощения и гиперхромному в спектрах испускания, однако вязкость раствора ДНК в присутствии **107** ниже, чем без комплекса. При классической интеркаляции встраивающийся лиганд раздвигает пары оснований, что приводит к удлинению спирали и увеличению вязкости раствора, в то время как частичная интеркаляция сгибает спираль, уменьшая длину цепи и вязкость. Несмотря на нестандартный для аналогичных комплексов режим связывания с ДНК, **107** также оказался способен к эффективному фоторасщеплению кольцевой плазмиды ДНК при облучении 456 нм. Также было установлено, что энантиомеры комплекса **107** взаимодействуют с ДНК с разной скоростью, однако авторы не уточняют, какой именно быстрее, а какой медленнее.

Схема 40



Аналогичным способом были изучены комплексы **108** и **109**. [145]. Данные соединения продемонстрировали одни из самых высоких значений констант связывания с ДНК среди комплексов рутения (II) производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина: $7,03 \cdot 10^4$ и $1,7 \cdot 10^5$ л моль⁻¹ для **108** и **109** соответственно. Различия между комплексами объясняются большей гидрофобностью и планарностью *phen*, по сравнению с *brun*.

Схема 41



В конце 2000-х – начале 2010-х годов внимание многих научных групп, исследующих взаимодействие ДНК с комплексами Ru (II), привлекла способность таких комплексов стабилизировать G-квадруплексы молекулы ДНК. Авторы одной из первых работ по этой теме [146] сообщают о взаимодействии биядерного комплекса **110** с коротким фрагментом теломеры человеческой ДНК AG3(T2AG3)3. Теломеры – концевые участки хромосом, их длина определяет близость клетки к естественной смерти. Из-за действия фермента теломеразы теломеры не укорачиваются при делении, тем самым клетка способна жить и делиться бесконечно долго. Клетки 85 % раковых опухолей обладают теломеразной активностью. Если какой-либо препарат сможет отключить теломеразу в раковых клетках, процесс сокращения теломер возобновится, по мере деления клеток теломеры разрушатся, возникнут мутации и клетки погибнут. Таким образом, отключение теломеразной активности является эффективной стратегией борьбы со злокачественными заболеваниями. Один из наиболее изученных способов – стабилизация указанной теломерной последовательности AG3(T2AG3)3 в виде G-квадруплекса, что не позволяет теломеразе присоединиться и удлинить теломеру.

Основной метод исследования конформаций ДНК – спектроскопия кругового дихроизма. Последовательность AG3(T2AG3)3 в водном растворе сосуществует в виде одной цепи и двух типов G-квадруплексов. Добавление комплекса **110** ведет к заметным изменениям в спектре кругового дихроизма AG3(T2AG3)3 (рис. 20)

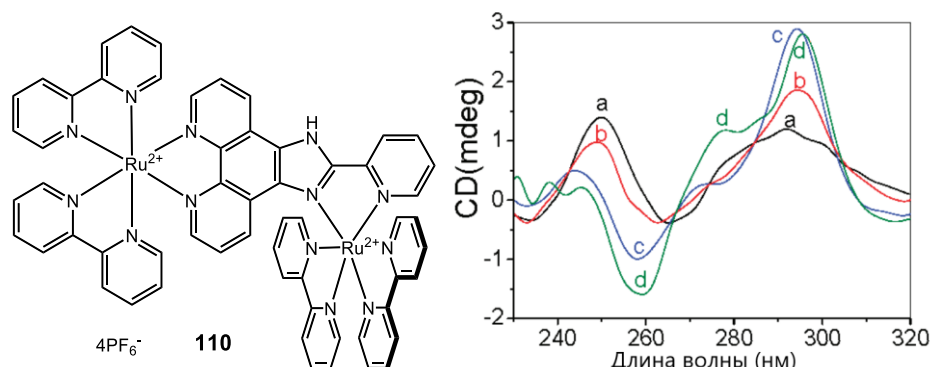
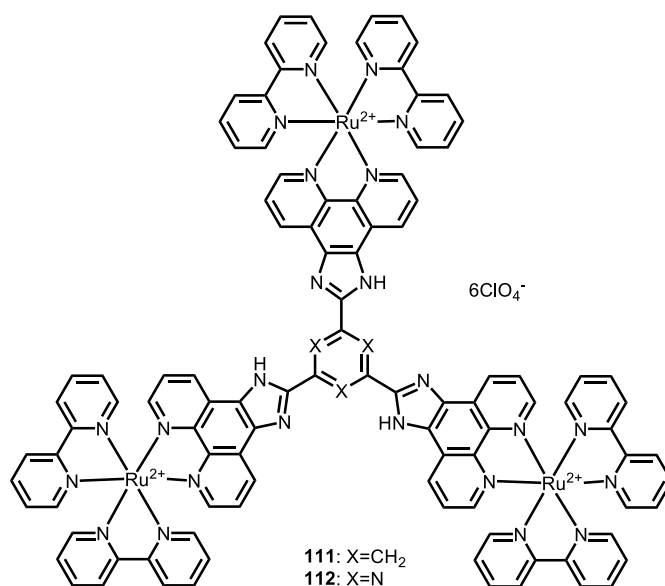


Рисунок 20. Слева: структура комплекса **110**. Справа: КД спектры фрагмента человеческой теломерной ДНК (20 мкМ) в воде: (а) в отсутствие **110**, (б) в присутствии 1 мкМ **110**, (в) в присутствии 10 мкМ **110**, (г) в присутствии 50 мкМ **110**.

Добавление **110** к раствору AG3(T2AG3)3 в двукратном недостатке приводит к полному переходу человеческой теломерной ДНК в антипараллельную конформацию G-квадруплекса. Дальнейшее увеличение концентрации **110** ведет к появлению параллельной конформации G-квадруплекса. Константа связывания **110** с G-квадруплексом превосходит аналогичную для спирали на 1 порядок величины ($5.4 \cdot 10^5$ и $4.1 \cdot 10^4$ для квадруплекса и дуплекса соответственно). Авторы отмечают, что взаимодействие происходит не по модели интеркаляции, поскольку структура комплекса не плоская.

Авторы работы [147] предложили использовать для аналогичной цели триядерные комплексы **111** и **112**. (схема 42) Константы связывания **111** и **112** с G-квадруплексом AG3(T2AG3)3 составили $2.44 \cdot 10^5$ и $7.48 \cdot 10^5$ л моль⁻¹ соответственно.

Схема 42



Liu J. и др. [148] сообщают о способности комплексов [Ru(bpy)₂(2-тиофен)имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин](ClO₄)₂ (**113**) и [Ru(phen)₂(2-тиофен)имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин](ClO₄)₂ (**114**) индуцировать переход фрагмента теломерной ДНК в конформацию G-квадруплекс. Ряд других работ посвящен переводу участков ДНК, кодирующих онкогенные белки c-myc и bcl-2, в G-квадруплексы при взаимодействии с рутениевыми(II) комплексами производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина. Тем самым ингибируется транскрипция данных белков. [149-153]. Способность рутениевых (II) комплексов с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина индуцировать переход ДНК в G-квадруплексы и стабилизировать их оказалась ключевой для противоракового [154-157] и даже противомикробного [158] действия ряда таких соединений в *in vitro* исследованиях.

Биядерный рутениевый (II) комплекс **115** оказался способен к селективному флуоресцентному распознаванию G-квадруплексов в присутствии других конформаций ДНК. [159]. Данный комплекс обладает собственной флуоресценцией, которую намеренно тушат с

помощью аниона Г. При добавлении различных G-квадруплексов, по-видимому, комплекс **115** проникает между плоскостями, образованными гуанином, где становится недоступным для йодид-аниона, люминесценция разгорается. В силу размера и формы **115** такой способ связывания невозможен для двойной спирали.

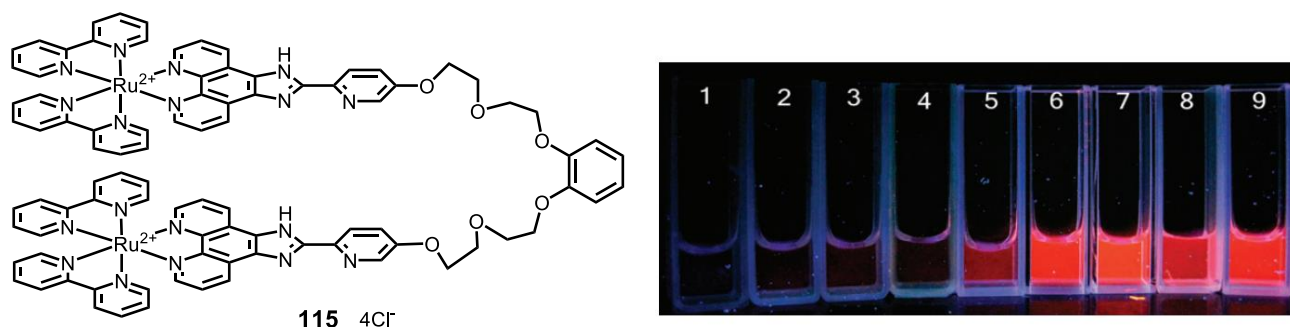


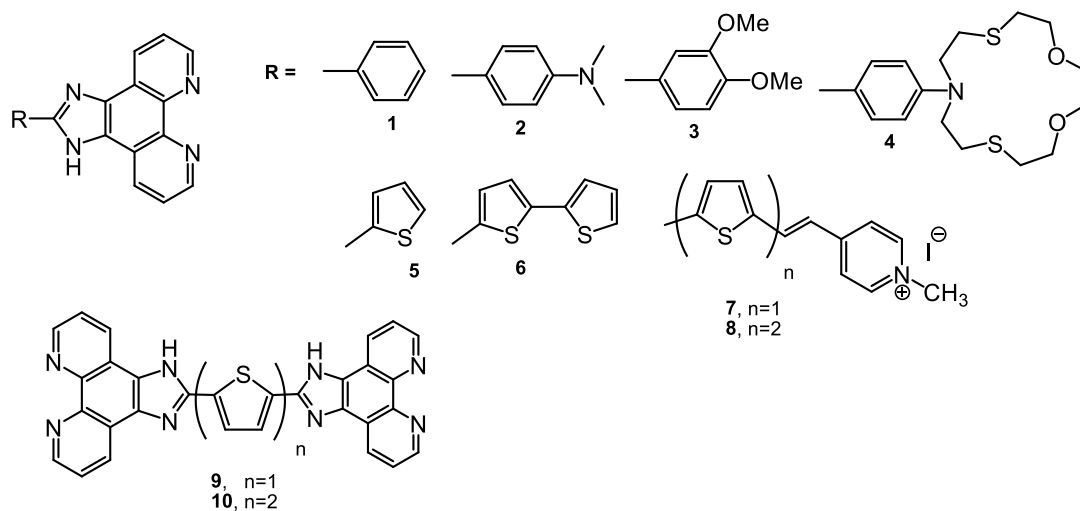
Рисунок 21. Слева: структура комплекса **115**. Справа: люминесценция растворов **115** в присутствии фрагментов ДНК различного строения: (1) в отсутствие ДНК, (2-4) одноцепочечные и спиральные фрагменты, (5-8) G-квадруплексы.

Таким образом, к настоящему времени получен и исследован большой набор производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов и их металлокомплексов. Представленный в данном разделе материал демонстрирует высокий интерес к данным соединениям во многих сферах химической науки, особенно с практической точки зрения. Однако некоторым аспектам уделено недостаточно внимания. Так, комплексы серебра (I) меди (II) и (I), железа (II) упомянуты лишь в небольшом количестве работ. Примеры систематизированной информации о влиянии геометрии комплексов на свойства центрального металла, заместителей в лиганде на электронные свойства комплексов, которые обуславливают особенности большинства применения, немногочисленны и требуют дальнейшего развития как с теоретической, так и с практической точек зрения.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Объектами исследования в настоящей работе являлись 2-замещенные производные 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов **1-10** (схема 1¹).

Схема 1



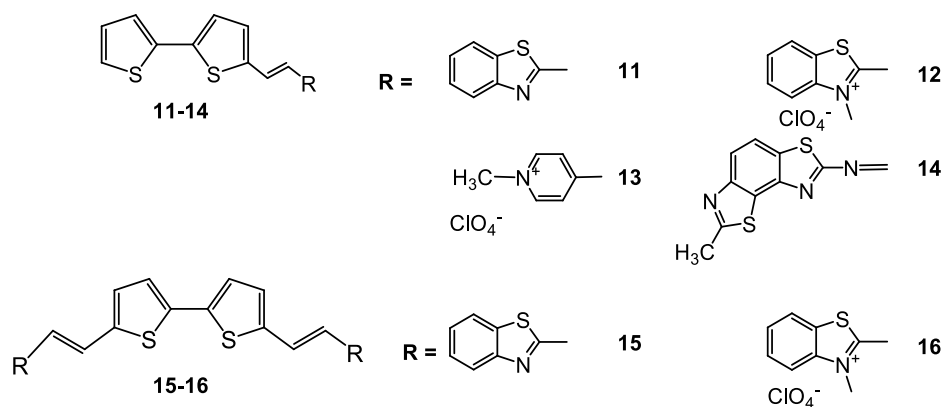
Как показано в литературном обзоре, производные имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов находят применение в качестве фотоактивных материалов, компонентов органической электроники, OLED, люминесцентных датчиков и т.д. Одновременно с этим фрагмент 1,10-фенантролина способен координировать большое количество переходных металлов с образованием комплексов различных стехиометрий, степеней устойчивости, оптических и электрохимических свойств. В представленной серии соединений **1-6** фрагмент имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина выступает акцептором, а заместители во 2-ом положении имидазольного кольца варьируются в соответствии с их донорной способностью. В соединение **4** введен дитиаазакраун-эфирный фрагмент, способный координировать катионы металлов дополнительно к фрагменту 1,10-фенантролина. В соединения **7, 8** введен положительно заряженный фрагмент пиридиния, соединенный с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновым остатком стирилмоно- или стирилбитиофеновым мостиком для более выраженного разделения зарядов и увеличения сопряжения. Соединения **9, 10** построены в симметричной манере, что, как ожидается, улучшит их электрохимические свойства и упорядоченность в пленках и твердой фазе. В представленной работе соединения **1-10** изучены в 4 аспектах, серия **1-10** подобрана таким образом, чтобы для каждого типа исследований имела возможность сравнивать ряд соединений для установления зависимости «структура-свойство».

1) Соединения **9** и **10** изучены в качестве модификаторов проводящей полимерной пленки и оптоэлектронных устройств. Благодаря своим проводящим и оптическим свойствам производные тиофенов изучаются в качестве органических полупроводниковых материалов

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

[160], энергоемких светопоглощающих систем [161], органических светоизлучающих полевых транзисторов [162] и т.д. В последние годы особенное внимание привлекает модификация слоев малыми молекулами. Их легче синтезировать и применять для получения различных пленок, чем крупные полимерные фрагменты, поскольку нет необходимости контролировать порядок и селективность полимеризации. Одни из лучших результатов дырочной и электронной проводимости демонстрируют соединения, сочетающие в своей структуре π -сопряженные донорный и акцепторный фрагмент (структура D-A). [163, 164]. В некоторых работах [165, 166] предлагают усложненные структуры (D-A-D или A-D-A), что приводит к улучшению проводимости или конверсии света в электричество. Таким образом, производные **9** и **10** обладают перспективным для органической электроники строением, тиафеновые фрагменты выступают донорами электронов, а остатки имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов – акцепторами. Для того, чтобы иметь возможность анализировать корреляцию между структурой, фотофизическими, электрохимическими свойствами и способности к переносу зарядов, дополнительно была синтезирована серия моно- и бис(стирил)дитиафенов **11-16** (схема 2). В лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина соединения **9-16** вводили в полимерную проводящую матрицу, полученные композитные материалы были затем исследованы в составе оптоэлектронных устройств.

Схема 2



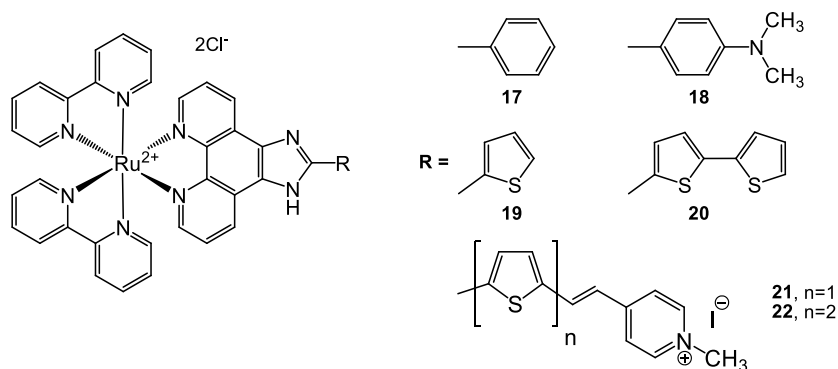
2) Исследовано комплексообразование серии производных **1-3, 5** с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} . Известно, что центральный катион металла в составе комплекса способен селективно связывать определенные типы газов, например, железо имеет сродство к кислороду и окиси углерода, медь связывает сероводород, окиси азота и т.д. [167]. Данное обстоятельство возможно использовать для повышения селективности газовых сенсоров. В литературе имеются свидетельства того, что модификация поверхности чувствительного элемента полупроводникового газового сенсора – оксида олова кобальт-содержащими порфиринами приводит к увеличению селективности к спиртам [168], комплексы Ru (II) ассоциируют

молекулы N_2 , CO и O_2 [169], а платиновый (II) комплекс координирует SO_2 [170]. Данная часть работы посвящена изучению комплексообразования лигандов **1-3, 5** с серией металлов с целью дальнейшего получения модификаторов селективности для полупроводниковых газовых сенсоров.

3) Изучено комплексообразование производных **1-4, 6** с катионом $Cu(II)$. Медные (как (I), так и (II)) органические комплексы представляют собой важный класс соединений с точки зрения биохимии, катализа и магнетизма. Катионы меди, особенно Cu^{2+} , являются незаменимыми микроэлементами для многих живых организмов и одновременно тяжелыми загрязняющими металлами, чье избыточное содержание в воде и почве недопустимо. Это определяет важность ее обнаружения в окружающей среде. В литературе известны несколько примеров медных комплексов имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. [171-174] Ранее в нашей лаборатории [175] были обнаружены свидетельства возможного внутримолекулярного переноса электрона с лиганда **2** на катион металла, сопровождающегося восстановлением $Cu(II)$ в $Cu(I)$ в составе комплекса. В представленной работе явление автовосстановления в составе комплекса исследовано и доказано оптическим, электрохимическим, масс-спектрометрическим методами и квантово-химическими расчетами. Серия **1-4, 6** для данного исследования подобрана в целях анализа влияния заместителя в лиганде на восстановление катиона. Соединения **2, 3** обладают хорошими донорными характеристиками относительно модельного **1**, лиганд **4** является дитопным рецептором, способным связывать медь по фрагментам 1,10-фенантролина и азадитиакраун-эфира, дитиофеновый фрагмент в **6** способен стабилизировать радикалы, возникающие в ходе переноса электрона.

4) Получена серия полипиридиновых комплексов $Ru(II)$ **17-22** на основе лигандов **1, 2, 5-8** (схема 3). Помимо стационарных и времязрешенных оптических и электрохимических свойств в растворе изучено поведение комплексов в качестве фотосенсибилизаторов полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 , проанализировано их влияние на фотофизические характеристики и проводимость полупроводниковой матрицы. Для этого в лаборатории химии и физики полупроводниковых и сенсорных материалов Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова были получены гибридные материалы с помощью импрегнирования наночастиц SnO_2 и In_2O_3 растворами комплексов **17-20**. Цель данного направления исследований – достижение эффективной фотосенсибилизации полупроводников, что в дальнейшем позволит создать чувствительный элемент газового сенсора резистивного типа, способный работать при комнатной температуре при облучении видимым светом.

Схема 3

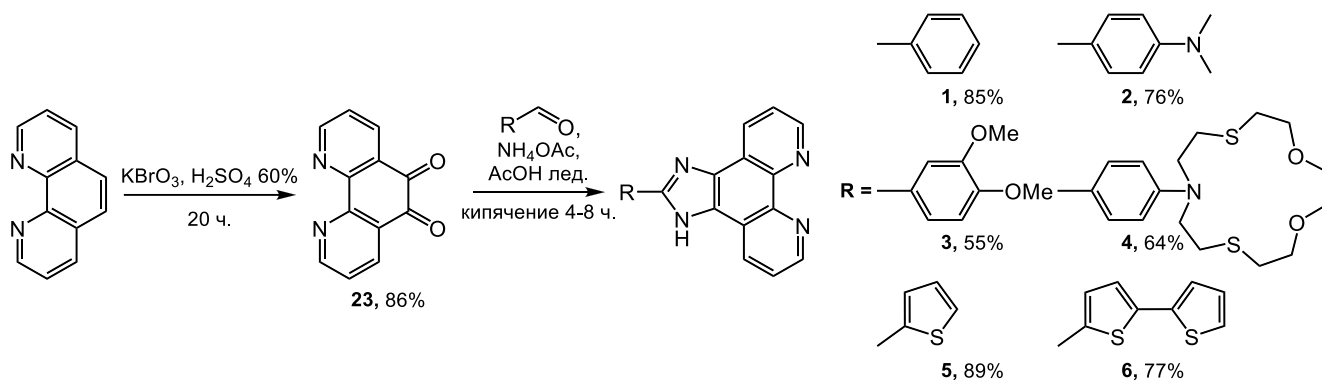


3.1. Синтез

3.1.1. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-10

Производные фенантролина **1-6** были получены по стандартной методике замыкания имидазольного цикла [16]: соответствующие альдегиды вводили в реакцию конденсации с 1,10-фенантролин-5,6-дионом **23** в присутствии ацетата аммония. Реакцию вели в ледяной уксусной кислоте, при кипячении в течение 4-8 часов. Дикетон **23** был предварительно получен в результате реакции 1,10-фенантролина с броматом калия при комнатной температуре в растворе 60% серной кислоты при перемешивании в течение 20 часов по методике [176] (схема 4).

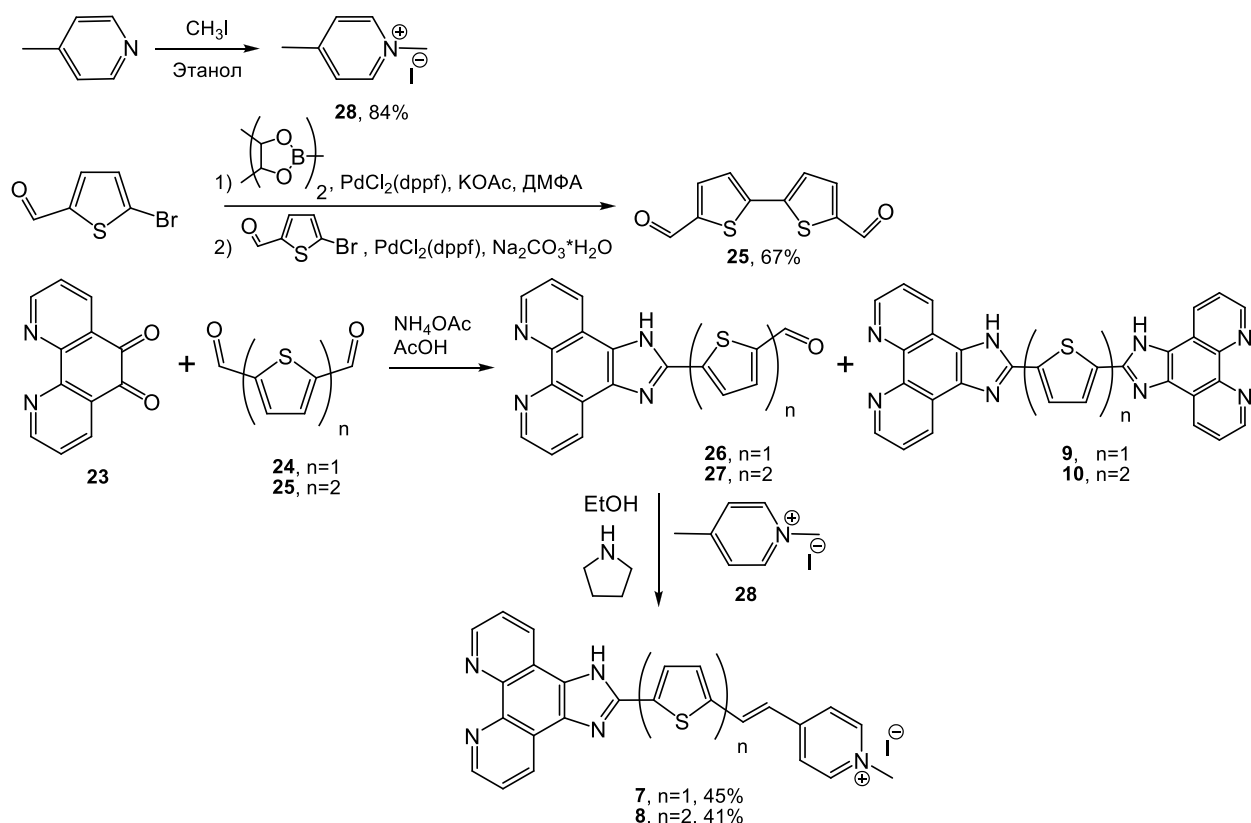
Схема 4



Замыкание имидазольного цикла приводит к слабому сильнопольному смещению сигналов протонов фрагмента фенантролина, также об успешном прохождении реакции судили по исчезновению в спектрах ЯМР ^1H сигнала протона альдегида в слабом поле, и по наличию в масс-спектрах MALDI-TOF MS пика, соответствующего молекулярному иону продукта.

Новые соединения **7, 8** были получены с применением аналогичной реакции по схеме 5.

Схема 5



Тиофеновые дикарбальдегиды **24**, **25** в присутствии ацетата аммония растворяли в ледяной уксусной кислоте и маленькими порциями постепенно добавляли дион **23**. В результате реакции образуется смесь альдегидов **26**, **27** и продуктов двойной конденсации **9**, **10** в соотношении 4:1 для монотиофеновых производных **26**, **9** и 2:1 для пары соединений **27**, **10**. Благодаря значительной разнице в растворимости битиофеновые производные **27** и **10** удалось легко разделить, а в случае пары **26**, **9** в последующую реакцию вводили их смесь. К суспензии соединений **26** (в смеси с **9**) или **27** в этаноле добавляли йодид 1,4-диметилпиридиния **28** и пирролидин, реакцию проводили в запаянной ампуле в инертной атмосфере при температуре 100°C в течение 2 ч. Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединения **7** и **8** были получены в виде *E*-изомеров (рис.1). Соль **28** была предварительно получена по реакции кватернизации *n*-метилпиридина метил йодидом, а диальдегид **25** получали по реакции Сузуки из 5-бромтиофен-2-карбальдегида.

Производные **9** и **10** в достаточном количестве были получены в отдельной аналогичной реакции замыкания имидазольного цикла, однако в реакцию вводилось удвоенное количество 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** по отношению к дикарбальдегидам **24**, **25**. Бисфенантролины **9** и **10** отличаются низкой растворимостью в большинстве низко- и среднекипящих растворителей, поэтому их удалось выделить в виде осадков кипячением в спирте и фильтрованием горячего раствора. Выходы составили 70% для **9** и 62% для **10**.

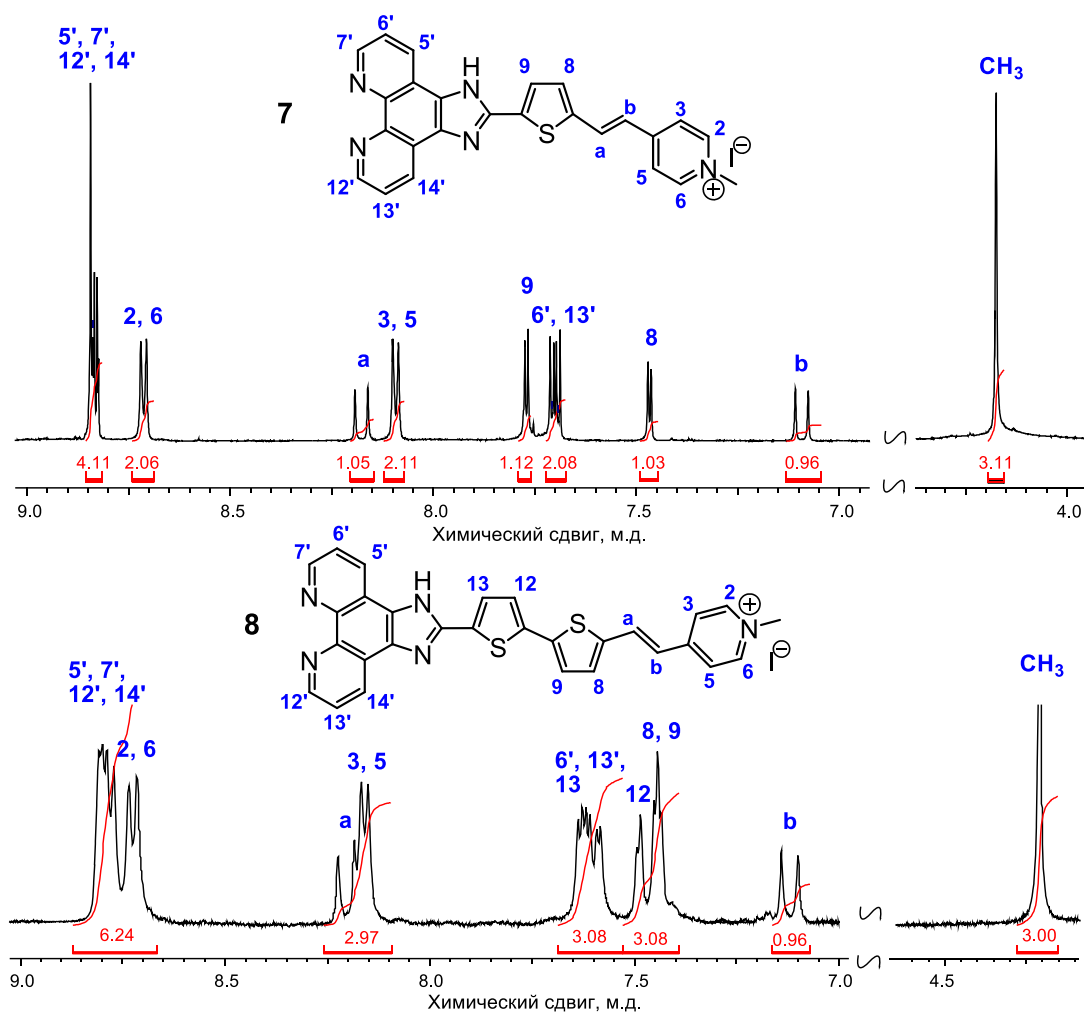
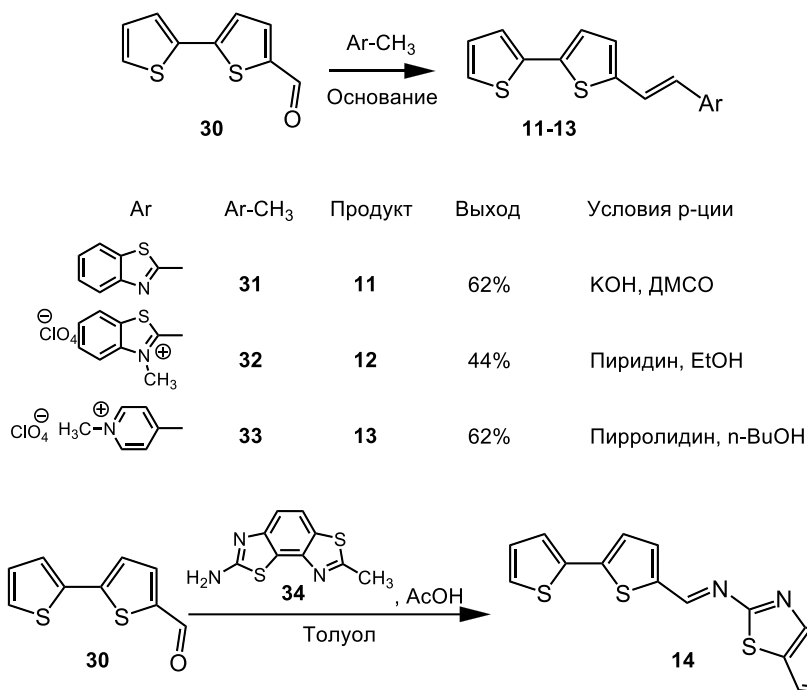


Рисунок 1. Спектры ЯМР ^1H производных **7** и **8**

3.1.2. Синтез тиофен-содержащих производных **11-16**

Моно(стирил)битиофены **11-13** были получены конденсацией 2,2'-битиофен-5-карбальдегида **30** с соответствующей метиленовой компонентой **31-33** (схема 6). Реакции проводились в условиях основного катализа в темноте, чтобы предотвратить образование *Z*-изомера. На схеме 6 приведены реагенты и выход в каждой реакции. Согласно данным ЯМР спектроскопии, соединения **11-13** удалось получить в виде *E*-изомеров. Получение тиофенового производного **14** потребовало кислотного катализа и кипячения в высококипящем толуоле в течение 30 часов.

Схема 6



Производное **14** при хранении в растворах (например, ДМСО или MeCN) полностью гидролизуетсся с образованием исходного альдегида **30** и амина **34** за две-три недели. В сухом виде гидролиз замедлен, однако за два месяца большая часть продукта **14** переходит обратно в исходные реагенты. На рисунке 2 приведено сравнение ¹H ЯМР спектров производного **14** сразу после очистки и после 4 недель нахождения в растворе ДМСО в одинаковом масштабе. Сигналы протонов после длительного нахождения в растворе сместились и полностью соотносятся с суммой ¹H ЯМР спектров исходных реагентов **30** и **34**. Анализ литературных данных показал, что все стадии процесса образования альдиминов из альдегидов (кетонов) и аминов обратимы, в результате возможен обратный гидролиз. [177].

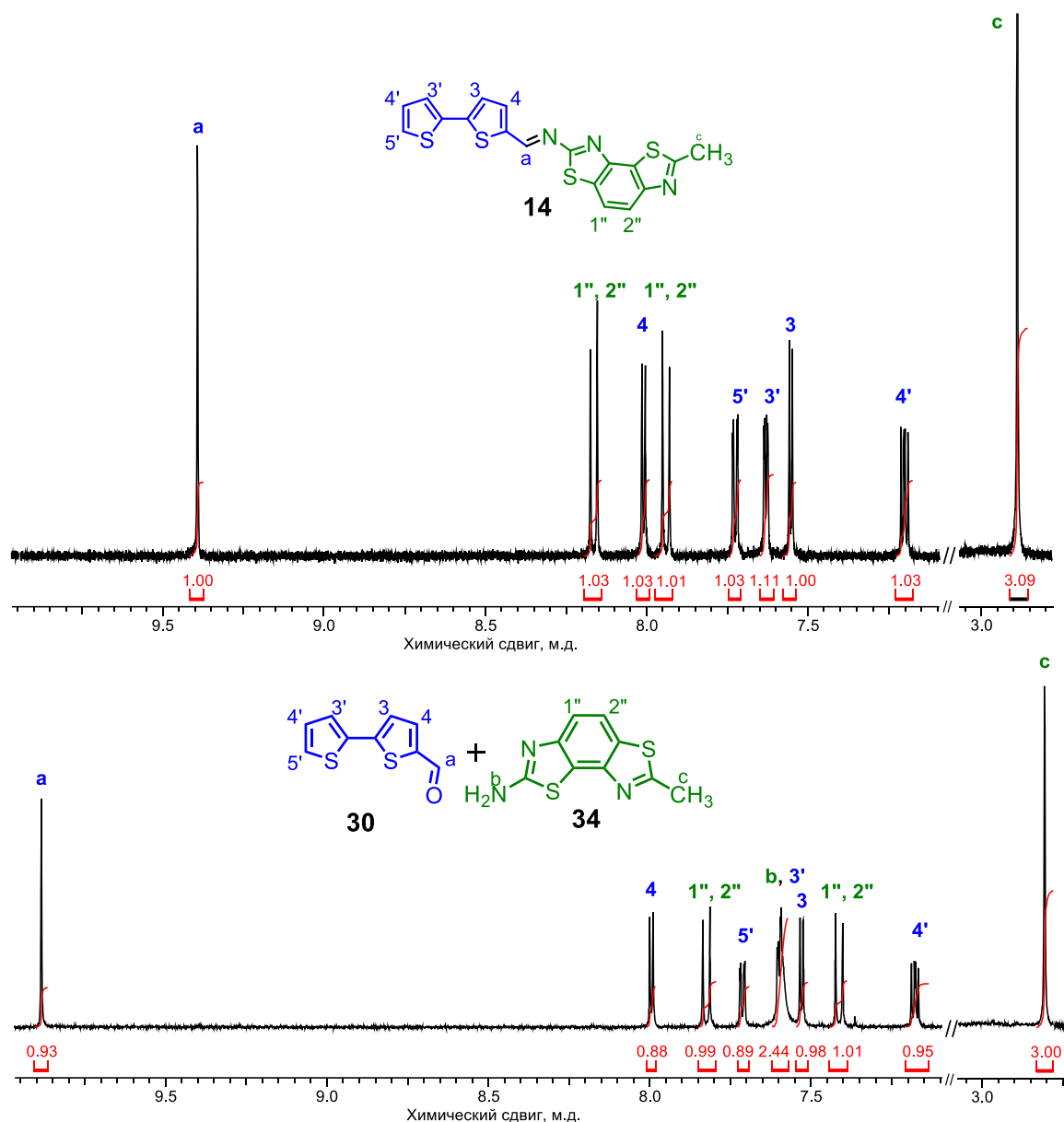
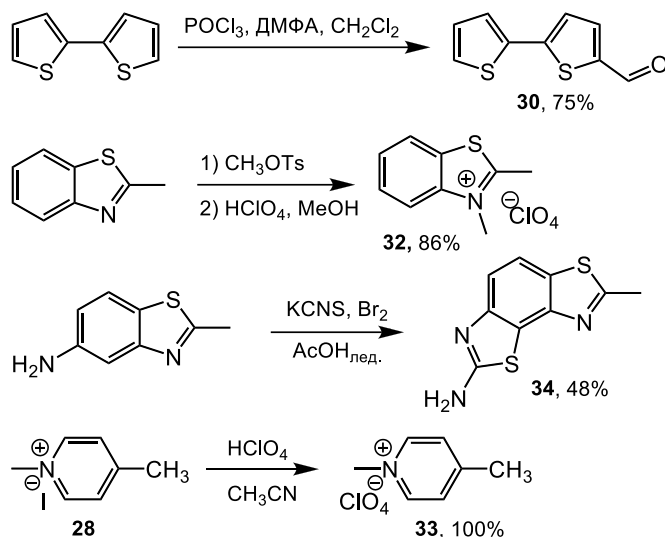


Рисунок 2. Спектры ЯМР ^1H производного **14** сразу после очистки (вверху) и после 4 недель нахождения в растворе ДМСО (внизу).

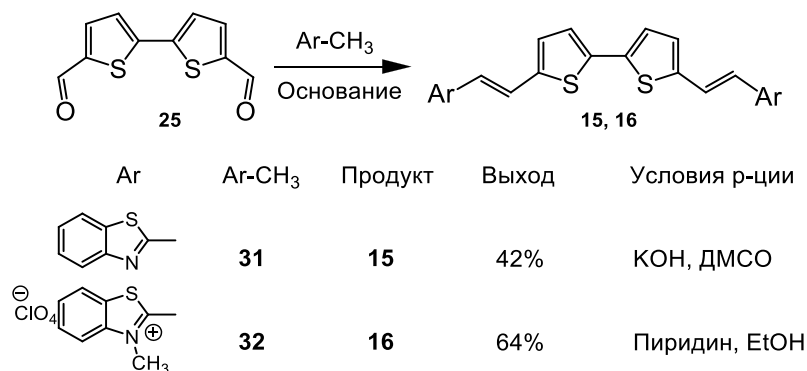
Метиленовые компоненты **32**, **33** и **34**, а также 2,2'-бифтиофен-5-карбальдегид **30** были получены согласно схеме 7. Производное **30** получали по реакции Вильсмейера-Хаака, ДМФА выступает в роли растворителя, а также реагента для образования электрофильного агента – иминиевой соли по методике [178]. Для получения соли **32** 2-метилбензо[d]тиазол подвергали кватернизации метилтозилатом, затем высаживали из раствора действием хлорной кислоты в виде перхлората. Аналогичным образом был получен перхлорат 1,4-диметилпиридиния **33**. Для получения бензобистиазола **34** смешивали 5-амино-2-метилбензо[d]тиазол и KCNS в ледяной уксусной кислоте, замораживали и прикапывали раствор брома в уксусной кислоте, реакцию вели в течение 6 часов при комнатной температуре по методике, представленной в [179].

Схема 7



Бис(стирил)битиофены **15**, **16** были получены аналогично **11** и **12** соответственно по схеме 8, вместо 2,2'-битиофен-5-карбальдегида **30** использовали полученный ранее 2,2'-битиофен-5,5'-дикарбальдегид **25**.

Схема 8



Согласно данным ^1H ЯМР спектроскопии, бис(стирил)битиофены **15**, **16** были получены в виде Е,Е-изомеров (рис. 3). Также необходимо отметить, что производное **15** отличается низкой растворимостью, его не удалось охарактеризовать ЯМР спектроскопией на ядрах ^{13}C . Однако данные ^1H ЯМР спектров, элементного анализа и масс-спектрометрии подтверждают образование продукта.

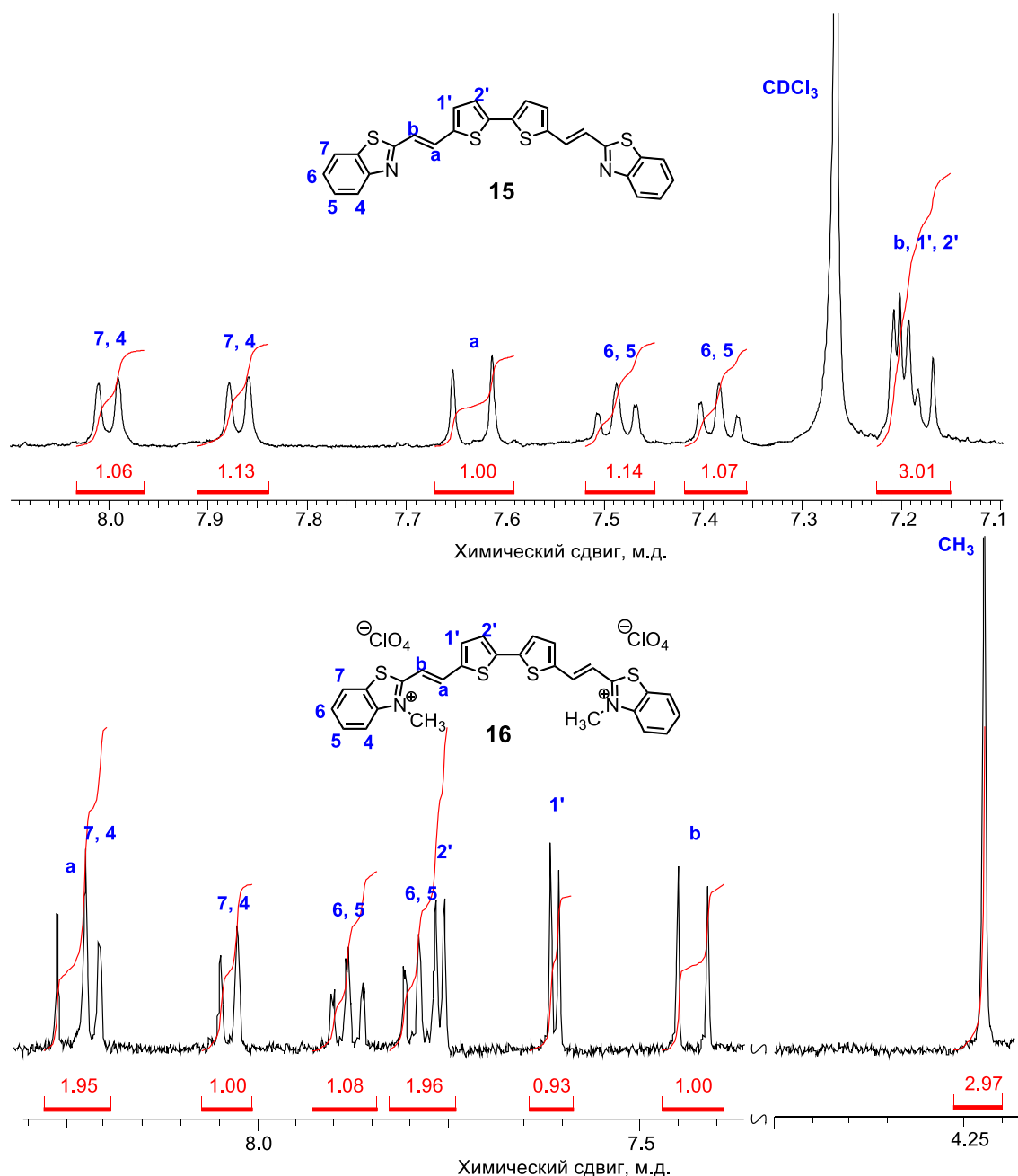


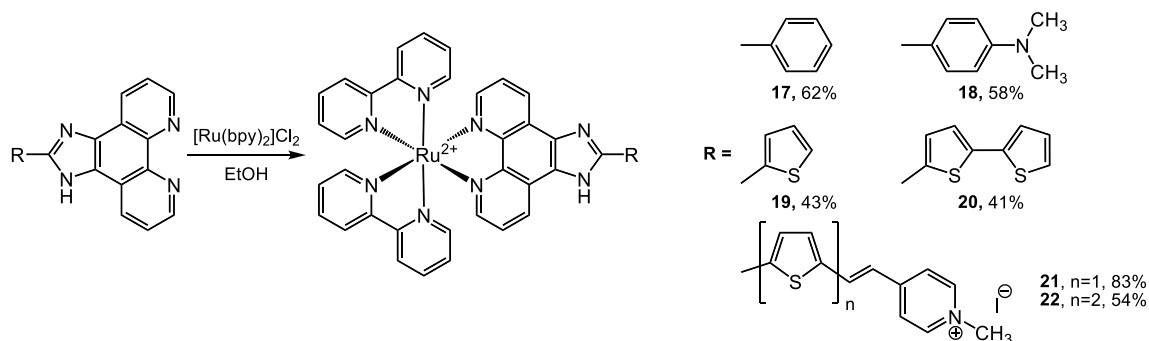
Рисунок 3. Спектр ЯМР ¹H бис(стирил)битиофенов 15, 16.

3.1.3. Синтез рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 17-22

Для синтеза серии рутениевых (II) комплексов 17-22 была оптимизирована методика, приведенная в работе [81]. В реакцию вводили лиганды 1, 2, 5-8 и бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорид в соотношении 1:1 в этаноле (схема 9). Как показано в литературном обзоре, комплексы производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов с Ru (II) поглощают видимый свет, при этом часто характеризуются высокими квантовыми выходами синглетного кислорода. Кроме того, реакцию необходимо вести при нагревании. Поэтому синтез проводили в запаянной ампуле в темноте, в инертной атмосфере после тщательной дегазации вымораживанием и откачиванием кислорода. Реагенты нагревали в этаноле при температуре 80°C в течение 8 ч. Также, продукты

данной реакции удалось получить при нагревании тех же реагентов в микроволновой печи при мощности 800 Вт в ходе 4 циклов: 30 с облучения, затем 30 с охлаждения. В таком режиме прогрев реакционной смеси неравномерный и невозможно перемешивание, что в результате приводит к частичному осмолению и невоспроизводимым результатам, было принято решение отказаться от такого метода синтеза.

Схема 9



Комплексообразование вызывает сильнопольное смещение сигналов протонов лигандов в спектрах ¹H ЯМР. На рисунке 4 представлено сравнение спектров битиофен-содержащего лиганда **6** и его комплекса с Ru (II). В спектрах присутствует большой набор сигналов, поэтому соотнесение осуществляли с применением двумерных методик HMQC, HMBS и COSY, на рисунке 5 приведен спектр COSY комплекса **20**.

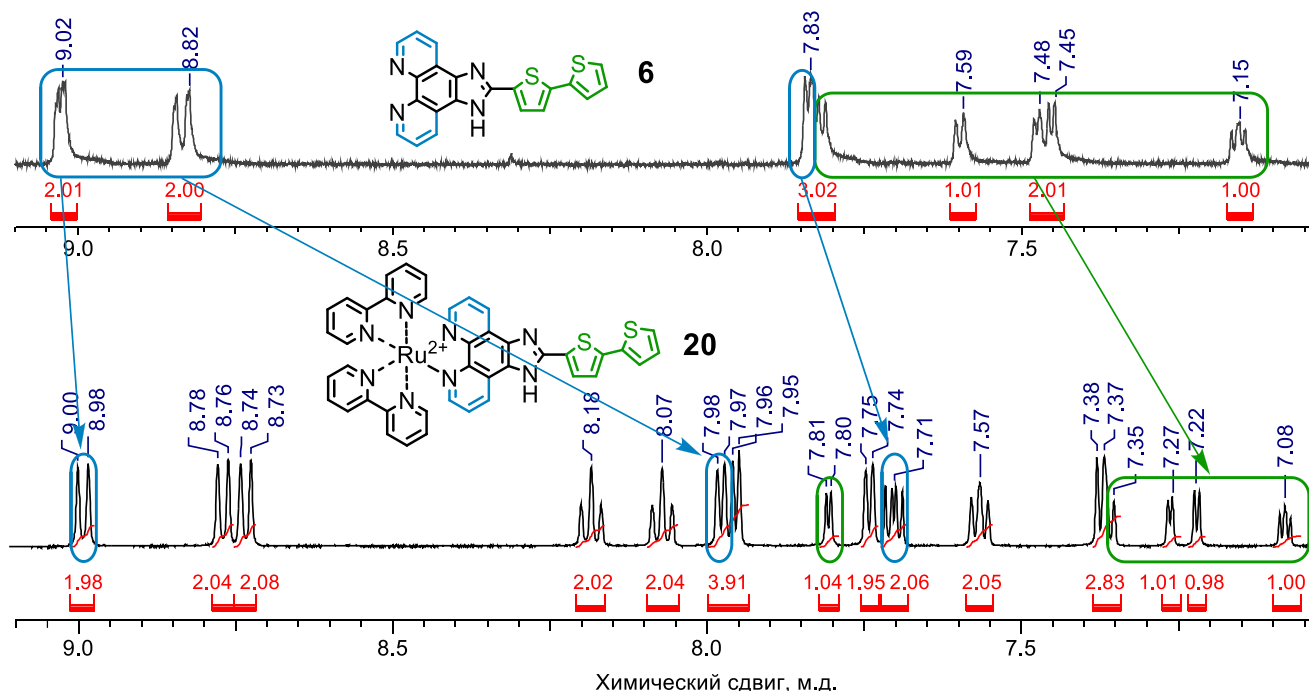


Рисунок 4. ¹H ЯМР спектры **6** и **20**. Стрелками показано смещение сигналов протонов лиганда в результате комплексообразования.

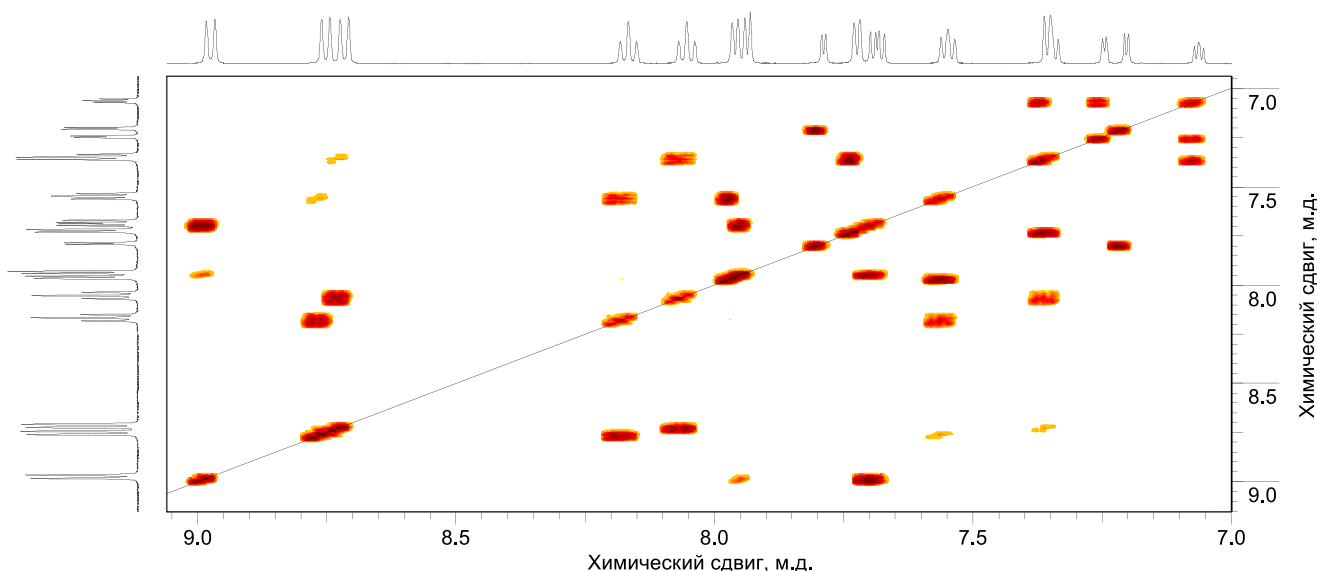


Рисунок 5. COSY спектр комплекса **20**, d-MeOH, Bruker 400 МГц.

3.2. Оптические свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенатролина 1-8.

Спектры поглощения лигандов **1-8** в концентрации $2 \cdot 10^{-5}$ М при комнатной температуре представлены на рисунках 6 и 7. Ацетонитрил в качестве растворителя был выбран, поскольку он хорошо растворяет лиганды **1-6**, перхлораты Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , а также образующиеся комплексы. Лиганды **7** и **8** растворяются в нем в недостаточной степени, поэтому для их исследования был выбран метанол, аналогично рутениевым комплексам **17-22**.

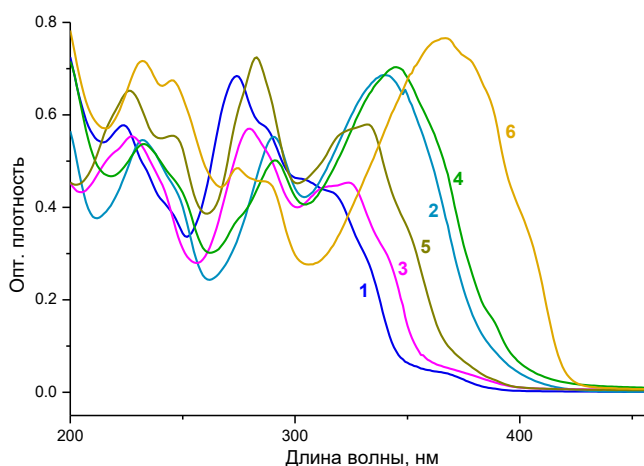


Рисунок 6. Спектры поглощения лигандов **1-6** в ацетонитриле, $C_{1-6} = 2 \cdot 10^{-5}$ М

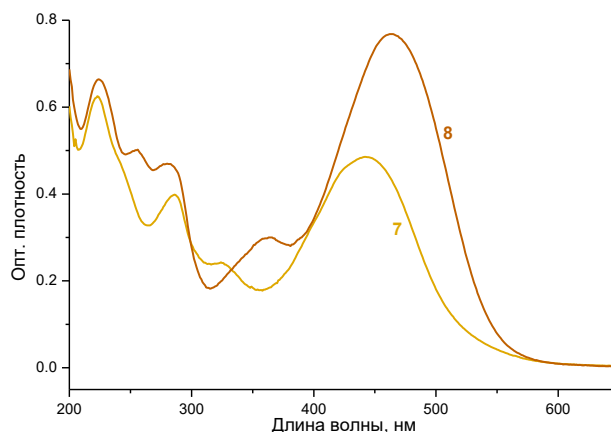


Рисунок 7. Спектры поглощения лигандов **7, 8** в метаноле, $C_{7,8} = 2 \cdot 10^{-5}$ М

Лиганды **1-6** демонстрируют несколько интенсивных полос поглощения с максимумами в ближней УФ-области. Положение длинноволновой полосы поглощения (ДПП) зависит от электронной природы заместителя в имидазольном кольце. Присутствие донорных диметокси-(**3**), и особенно диалкиламино-групп (**2, 4**) сдвигает максимум ДПП в красную область спектра относительно **1**. Замена фенильного ядра на тиюфеновое в **5** также отражается в батохромном сдвиге, добавление второго тиюфенового ядра в **6** приводит к наибольшему смещению полосы благодаря расширению π -сопряженной системы. ДПП лигандов **7** и **8** смещены относительно **1-6** в видимую область благодаря увеличению длины π -сопряженной системы, а также более выраженному донорно-акцепторному строению. Добавление второго тиюфенового ядра в **8** батохромно смещает ДПП относительно **7** аналогично **5** и **6**.

Лиганды **1-8** способны к фотолюминесценции, параметры испускания и другие оптические характеристики обобщены в табл. 1, спектры люминесценции приведены на рис. П1 в Приложении. Ряд лигандов демонстрирует высокие значения Стоксова сдвига (**3, 7** и особенно **2** и **8**). Большая разница между поглощаемой и испускаемой длинами волн в сочетании с высокими квантовыми выходами являются ключевыми характеристиками различных флуоресцентных зондов и сенсоров. [180] К сожалению, представленные соединения не демонстрируют практически значимые квантовые выходы испускания. Добавление второго тиюфенового звена увеличивает квантовый выход **6** по сравнению с **5** практически в два раза, что является нетипичным поведением для тиюфен-содержащих производных, а введение двойной связи в **7** и **8** снижает значение параметра за счет нового пути релаксации возбужденного состояния – E,Z -фотоизомеризации.

Таблица 1. Спектроскопические данные **1-6** в ацетонитриле и **7, 8** в метаноле, $C_{1-8} = 2 \cdot 10^{-5}$ М

Соединение	$\lambda_{\text{дпп}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	Стоксов сдвиг, нм	$\Phi_{\text{флуо}}$, %
1	318	435	117	12.4
2	340	551	211	10.3
3	324	461	137	12.5
4	345	558	113	28.8
5	332	443	111	10.9
6	367	454	87	18.6
7	442	605	163	8.8
8	465	686	221	9.3

3.3. Оптические, электрохимические и проводящие свойства производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **9, 10** и битиофен-содержащей серии **11-16**.

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора [181, 182]

3.3.1. Оптические и электрохимические свойства серии **9-16**.

Как было показано ранее, тиофеновые ядра являются перспективными фрагментами малых молекул для целей органической электроники. Ароматичность и наличие не поделенной пары электронов на атоме серы делают тиофены популярными π -донорами. В соединениях **9** и **10** фрагменты имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов, а в серии **11-16** другие гетероциклические остатки выступают в роли акцепторов. Тем самым сформирован ряд перспективных соединений с точки зрения переноса зарядов в органических электронных устройствах. Донорные и акцепторные фрагменты в **9-16** соединяются либо через двойную связь, обеспечивающую сопряжение, либо напрямую. Стратегия построения соединений в ряду заключалась в расширении конъюгации и увеличении длин волн поглощения путем увеличения количества тиофеновых ядер, введения более протяженных азотсодержащих акцепторных фрагментов и замены нейтральной гетероциклической части на положительно заряженный аналог. Физико-химические свойства соединений были проанализированы с помощью спектроскопии поглощения, флуориметрии и циклической вольтамперометрии.

Длинноволновые максимумы поглощения и испускания соединений **9-16** приведены в таблице 2 и на рисунках П2-П5 в Приложении. Сравнивая спектры поглощения соединений **11** и **14**, можно отметить, что замена бензотиазольного кольца на бензобис(тиазол) с большей гетероциклической системой приводит к значительному батохромному сдвигу 33 нм, что связано с увеличением длины сопряженной π -системы. Аналогично, соединение **15**, имеющее два остатка винилбензотиазола, демонстрирует смещение поглощения на 65 нм в красную область по

сравнению с **11**. Длина волны максимального поглощения для положительно заряженных красителей **12**, **13** и **16** была смещена в сторону более длинных волн относительно нейтральных **11**, **15**. В случае производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина, батохромный сдвиг положения ДПП наблюдается при переходе от **9** к **10** по мере увеличения числа тиюфеновых звеньев, как и ожидается в результате увеличения конъюгации. Аналогичная тенденция наблюдается в спектрах испускания **9-16**, длина волны максимума люминесценции смещается в красную область, для каждого добавленного тиюфена, увеличения размера гетероциклического акцепторного фрагмента и замены нейтрального фрагмента на положительно заряженный (таблица 2). Синтезированные соединения показали средние и высокие значения Стоксова сдвиг (самое низкое значение 66 нм для **14** и самое высокое 217 нм для красителя **10**, однако широкое правое плечо ДПП **10** распространяется вплоть до 525 нм).

Квантовые выходы флуоресценции серии **9-16** лежат в диапазоне от 0,2 до 29,7%. Наличие в структуре двойной связи приводит к конкурирующему с флуоресценцией процессу релаксации за счет *E,Z*-фотоизомеризации. Облучение соединений **11** и **13** светом 436 нм приводит к прямой *E,Z*-фотоизомеризации с достаточно высоким квантовым выходом (0,55), тогда как обратная *Z,E*-изомеризация менее эффективна для **11** и сравнима с прямой фотоизомеризацией для **13** (таблица 2 и П6-П9 в Приложении). Соединения **12** и **16** также демонстрируют *E,Z*-фотоизомеризацию, но скорости обратной изомеризации в темноте слишком высоки (как показано на рис. П10-П13 в Приложении), поэтому невозможно рассчитать квантовые выходы. В случае **15** расчет эффективности фотоизомеризация осложняется присутствием двух двойных связей в структуре [183], но она также имеет место (рис. П14 в Приложении).

Соединения **9-16** были исследованы методом времяз разрешенной люминесцентной спектроскопии с пикосекундным разрешением при комнатной температуре с целью установить мультиплетность возбужденных состояний красителей (таблица 2 и рис. П15-П22 в Приложении). Известно, что олиготиюфены даже с небольшой сопряженной системой (2-3 фрагмента тиюфена) при возбуждении способны переходить в триплетное возбуждённое состояние с высоким временем жизни. [184] Соединения **11-16** при возбуждении сохраняют синглетное состояние, поскольку характеризуются временами жизни испускания менее наносекунды. Времена жизни возбужденных состояний производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов **9** и **10** составляют единицы наносекунд, что может быть признаком быстрой внутренней конверсии в триплетное состояние, особенно учитывая большой Стоксов сдвиг этих соединений. Однако повышенные времена жизни вероятнее всего объясняются большим размером сопряженной π -системы, а следовательно, лучшей стабилизацией возбужденного состояния. На это также указывают высокие квантовые выходы, полученные в жидком растворе при комнатной температуре.

Таблица 2. Оптические характеристики **9-16**, спектры записаны в ацетонитриле, (а) – быстрая обратная Z-E изомеризация, (б) – сложный процесс фотоизомеризации из-за присутствия двух двойных связей.

Соединение	$\lambda_{\text{ДПП}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	$\Phi_{\text{флуо}}$, %	$\Phi_{\text{E-Z}}/\Phi_{\text{Z-E}}$, %	T, пс
9	388	535	29,7	-	2100
10	400, 423	640	23,3	-	1260 (8.3%), 2700 (91.7%)
11	386	498	0,2	55/ 13	30
12	472	597	0,5	(а)	30
13	431	579	2,0	55/ 56	83 (69%), 163 (31%)
14	419	485	11.5	-	7 (88%), 770 (12%)
15	396	550	10,3	(б)	570
16	525	619	8,4	(а)	320

Окислительно-восстановительные свойства **9-16** были исследованы с помощью циклической волновой вольтамперометрии в MeCN или ДМФА, перхлорат тетрабутиламмония был использован в качестве вспомогательного электролита. Полученные электрохимические данные и рассчитанные на их основе энергетические уровни ВЗМО и НСМО приведены в таблице 3, вольтамперограммы показаны на рис. П23 и П24 в Приложении. Ширина запрещенных зон **9-16** лежит в диапазоне от 1,39 эВ (**9**) до 2,98 эВ (**14**), что хорошо согласуется со значениями ВЗМО и НСМО, рассчитанными из оптических экспериментов. В ряду соединений **11-14**, соединение **12** обладает наиболее сильным акцепторным фрагментом заряженного бензотиазолия, что приводит к более низкому уровню НСМО -4,15 эВ и более узкой запрещенной зоне (1,99 эВ). В случае соединений структуры А-D-A **9, 10, 15, 16** аналогично наиболее низкий уровень НСМО, равный -4,32 эВ, наблюдается у **16**, тогда как более узкая запрещенная зона (1,39 эВ) характерна для **9**.

Таблица 3. Электрохимические характеристики **9-16**. Электрохимические измерения **11-14, 16** проводили в ацетонитриле, **9, 10, 15** – в ДМФА.

Соединение	$E_{1/2}(\text{восст}), \text{В}$	$E_{1/2}(\text{окисл}), \text{В}$	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ
9	-0.88, -1.41	0.51, 1.09, 1.26	-5.24	-3.85
10	-1.12, -1.39	0.91, 1.17, 1.31	-5.64	-3.61
11	-1.50, -1.80	1.14, 1.49, 1.69	-5.87	-3,23
12	-0.58, -1.87	1.41, 1.79	-6.14	-4,15
13	-0.87, -1.53	1.37, 1.75	-6.10	-3,86
14	-1.10, -1.49	1.88	-6.61	-3,63
15	-1.30/-1.21, -1.50, -1.83	1.20, 1.41	-5.93	-3.43
16	-0.41/-0.35, -1.72	1.69, 1.77	-6.42	-4.32

3.3.2. Перенос заряда в полимерном слое, модифицированном **9-16**

Процесс переноса заряда изучался для слоев PF-EP и его композитов с красителями **9-16**. PF-EP является широкозонным проводящим полимером с уровнями ВЗМО и НСМО -5.7 и -2.2 эВ соответственно. [185] Методика получения композитов и последовательность нанесения слоев описана в Экспериментальной части. Подвижность носителей заряда в тонких пленках PF-EP и его композитов определяли методом MIS-CELIV. [186, 187] В таблице 4 приведены результаты измерения подвижности зарядов. Благодаря наличию как донорных, так и акцепторных групп в структуре соединений **9-16**, композиты на их основе способны как к электронной, так и дырочной проводимости. Разницы между уровнями ВЗМО и НСМО красителей и полимера не слишком высоки, что обеспечивает возможность прыжкового механизма проводимости. Среднее расстояние между соседними молекулами, равномерно распределенными в композитном слое, не превышает 2 нм. Таким образом, красители способны участвовать в переносе заряда.

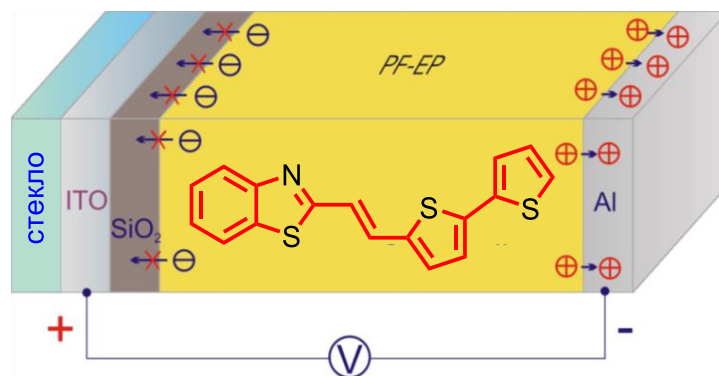


Рисунок 8. Схема устройства на примере красителя **11** для измерения проводимости методом MIS-CELIV.

Таблица 4. Уровни энергии ВЗМО-НСМО (эВ) и подвижности носителей зарядов ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$) в полимерных матрицах, допированных 5 масс. % красителей **9-16**

Материал	НСМО	Подвижность электронов	ВЗМО	Подвижность дырок
PF-EP	-2.2	$2,50 \cdot 10^{-5}$	-5.7	$1,94 \cdot 10^{-4}$
PF-EP+ 9	-3.85	$1,09 \cdot 10^{-4}$	-5.24	$3,28 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 10	-3.61	$6,00 \cdot 10^{-5}$	-5.64	$1,30 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 11	-3,23	$1,50 \cdot 10^{-4}$	-5,87	$3,27 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 12	-4,15	$9,43 \cdot 10^{-5}$	-6,14	$1,42 \cdot 10^{-4}$
PF-EP+ 13	-3,86	$1,05 \cdot 10^{-5}$	-6,10	$6,45 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 14	-3,63	$2,34 \cdot 10^{-4}$	-6,61	$7,15 \cdot 10^{-5}$
PF-EP+ 15	-3.43	-	-5.93	$9,50 \cdot 10^{-6}$
PF-EP+ 16	-4.32	-	-6.42	$4,30 \cdot 10^{-6}$

В случае композитов PF-EP-**15** и PF-EP-**16** измерить подвижность электронов не удалось. Значения подвижности электронов для всех остальных композитов кроме PF-EP-**13** выше, чем для недопированного полимера. Возможны три причины повышения подвижности в композитах: (а) краситель усиливает проводимость за счет собственных зарядов, (б) добавка красителя облегчает перенос зарядов за счет появления новых доступных уровней энергии для электронов и дырок, (в) добавка красителя упорядочивает внутреннюю морфологию проводящего полимера, что улучшает его внутримолекулярное сопряжение и повышает проводимость.

Размер молекул допанта очень мал по сравнению с длинной полимерной цепью, роль дополнительных электронов, привнесенных красителем вдоль полимера, ограничена, и, следовательно, возможность (а) менее вероятна. Уровни НСМО красителей **9-16** расположены по крайней мере на 1 эВ ниже, чем у PF-EP. За счет этого в широкой запрещенной зоне проводящего полимера появляются дополнительные энергетические уровни, что позволяет реализовать прыжковый механизм проводимости. Подвижности дырок в композитах PF-EP-краситель оказались ниже, чем у чистого полимера. Уровень ВЗМО в PF-EP во всех случаях, кроме **9** и **10** расположен примерно на 1 эВ выше, чем у красителей, что может привести к тому, что красители захватывают и удерживают дырки, перемещающиеся вдоль полимерной цепи. Таким образом, в исследуемых композитах может быть реализован пункт (б).

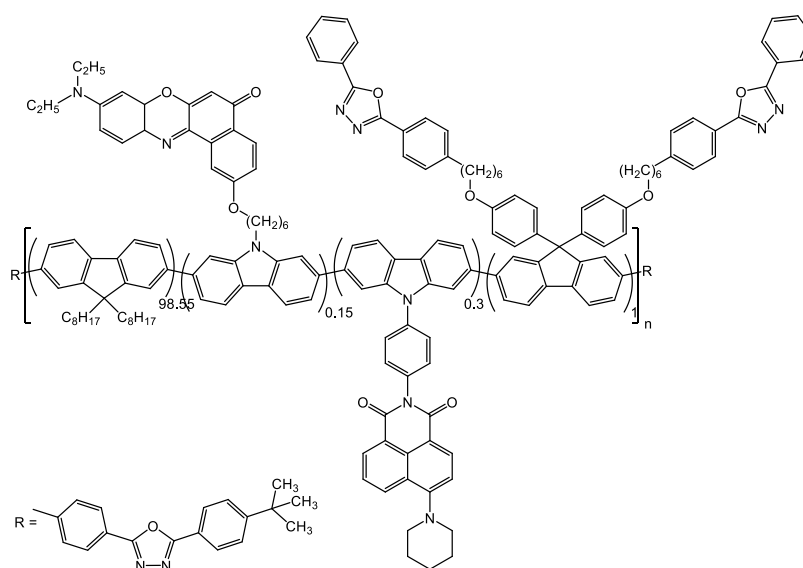
Маловероятен случай (в), при котором добавка красителя упорядочивает структуру полимера. В этом случае, должен наблюдаться эффект изменения толщины пленки в присутствии допанта. Однако толщина композитных слоев одинакова и равна слою недопированного полимера, изготовленного по той же методике.

Наилучшую электронную проводимость продемонстрировали композиты на основе нейтральных красителей **11** и **14**. В случае дырочной проводимости, наилучшее влияние оказал положительно заряженный стирилтиофен **12**. Вероятно, положительный заряд в случае заряженных красителей **12**, **13**, **16** электростатически замедляет транспорт электронов в полимерном слое. Такой эффект сильных диполей известен для диэлектрических слоев [188]. Значительное различие в подвижности заряда в полимере в присутствии **12** и **13** может быть объяснено различными акцепторными гетероциклическими фрагментами. Влияние гетероатомов на подвижность электронов в органических полупроводниках известно в литературе [189].

3.3.3. Улучшение характеристик светимости полимерных светодиодов, допированных тиофен-содержащими красителями.

Сопряженные полиэлектролиты (такие как производное полифлуорена PF-EP) в нейтральном и заряженном состояниях привлекают внимание исследователей в качестве слоев, отвечающих за инжекцию или транспорт электронов в полимерных оптоэлектронных устройствах. [190, 191] Было изучено влияние добавки стирилитиофеновых красителей в транспортный слой PF-EP на эксплуатационные характеристики полимер-содержащего эмиссионного устройства – полимерного светодиода (PLED). Была получена серия PLED, содержащая производное полифлуорена **PF** (схема 10) в качестве светоизлучающего слоя и композиты PF-EP-краситель (5 масс. %) в качестве слоев, отвечающих за инжекцию и транспорт электронов. Устройства PLED были построены следующим образом: ITO / PEDOT-PSS (35 нм) / p-TPD (30 нм) / PVK (10 нм) / **PF** (60 нм) / PF-EP-краситель (20 нм) / LiF (1 нм) / Al (80 нм) и демонстрировали электролюминесценцию в широкой области видимого диапазона.

Схема 10



Проводящие полимерные слои PF-EP допировали моностирилтиофенами **11-13**. Композиты PF-EP с красителями **11**, **12** ранее продемонстрировали повышение подвижности электронов

относительно немодифицированного полимера, что очевидно приведет к аналогичному росту электрического тока, поскольку ток прямо пропорционален подвижности. Однако нередко в однослойных устройствах увеличение подвижности не приводит к повышению энергетической эффективности из-за усиления тушения экситонов на катоде. Поэтому в серию также был добавлен композит с красителем **13**, который не продемонстрировал улучшения подвижности электронов.

Полученные результаты приведены в таблице 5. Спектры электролюминесценции полученных PLED немного различаются (рисунок 9). Устройства, содержащие стирилтиофены **12** и **13** продемонстрировали (рисунок 10) меньшие значения напряжения начала люминесценции (9 и 8.5 В соответственно), чем аналог с немодифицированным PF-EP (10 В) и композит, содержащий **11** (13 В). Также стоит отметить, что при напряжении 15 В яркость PLED, содержащих **12** и **13** практически в два раза выше относительно чистого PF-EP. Уровни ВЗМО-НСМО большинства полифлуоренов (в том числе используемого в данном случае светоизлучающего **PF**) лежат в области -5.5 – -5.7 эВ и -2.5 – -3 эВ соответственно. [188]. В таком случае из-за меньшей, но все же близкой энергии НСМО красителя **11** (-3.23 эВ), по отношению к НСМО PF-EP и **PF**, данный стирилтиофен может выступать ловушкой для электронов, переходящих из композитного слоя в светоизлучающий. Это ведет к снижению плотности тока и яркости PLED, содержащего **11**. Красители же **12** и **13** обладают более глубокими уровнями НСМО (-4.15 и -3.86 эВ соответственно), которые не участвуют в трансфере электронов между слоями.

В литературе известны примеры полимерных устройств [190, 191], которые при введении органических солей в соответствующие слои демонстрируют усиленную инжекцию электронов. Это может быть объяснением наблюдаемого снижения порогового напряжения и увеличения яркости для образцов, содержащих **12** и **13**.

Таблица 5. Электролюминесцентные характеристики PLED с различным составом инжектирующего и транспортного слоя.

Образец	U _{старт} люм., В	Яркость, кд/м ² U=15 В	Макс. эффективность		Хром. Коорд., x, y	$\lambda_{\text{макс}}$ электролюм., нм
			ток кд/А	светимость лм/Вт		
PF-EP	10	1080	1.01	0.26	0.340 0.433	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 11	13	970	0.17	0.03	0.313 0.416	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 12	9	1770	0.64	0.17	0.311 0.403	435, 465, 494, 556, 598
PF-EP+ 13	8.5	1910	0.54	0.17	0.341 0.411	435, 465, 494, 556, 598

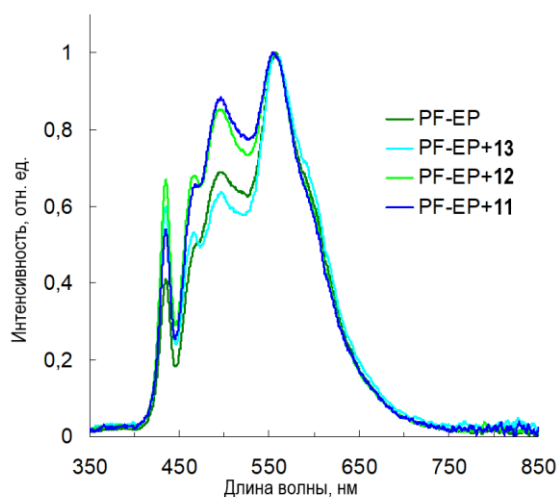


Рисунок 9. Спектры электролюминесценции полученных PLED

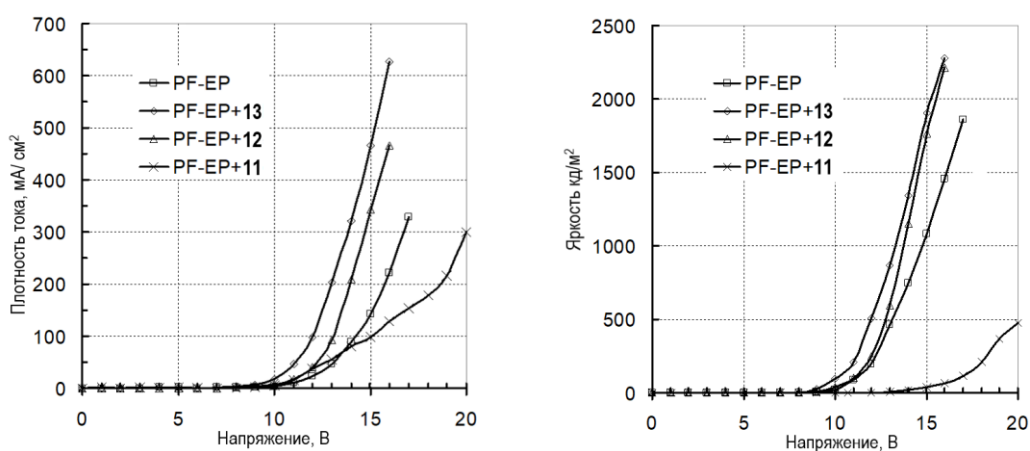


Рисунок 10. Слева: вольт-амперная характеристика образцов PLED с различными транспортными слоями. Справа: вольт-яркостная характеристика образцов PLED с различными транспортными слоями.

Данный цикл исследований показал, что комбинация тиюфеновых ядер с различными винил-содержащими гетероциклическими фрагментами или остатком имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина позволяет получить соединения, значительно влияющие на проводимость полимерного слоя. Использование полученных композитных транспортных слоев в составе оптоэлектронных устройств способно как значительно улучшить (в случае **12** и **13**), так и ухудшить (**11**) их характеристики. К сожалению, не удалось отметить надежные закономерности «структура-свойство», в некоторых случаях данные экспериментов не совпадают с ожидаемыми литературными. Так, ранее было показано, что подвижность электронов увеличивается с ростом числа тиюфеновых звеньев [192]. Мы наблюдали обратный эффект. Увеличение числа остатков тиюфена с одного в **9** до двух в **10** приводит к уменьшению подвижности электронов в композитном слое. Тем не менее, невозможно отрицать отмеченные в ходе исследований сильные эффекты модификации малыми молекулами на оптоэлектронные свойства устройств. Полученные знания показывают, что дальнейший синтез и анализ таких структур перспективен

для разработки новых композитных органических материалов с лучшими оптоэлектронными характеристиками.

3.4. Изучение комплексообразования лигандов 1-3, 5 с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2}

Для установления схемы комплексообразования лигандов 1-3, 5 с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} были получены ESI-MS масс-спектры и проведен элементный анализ смесей лиганд-металл в соотношении 1:1. Во всех случаях была обнаружена смесь комплексов металл:лиганд 1:2 и 1:3 с преобладанием последнего типа. Согласно данным литературного обзора, фрагмент 1,10-фенантролина является предпочтительным местом связывания для указанных катионов.

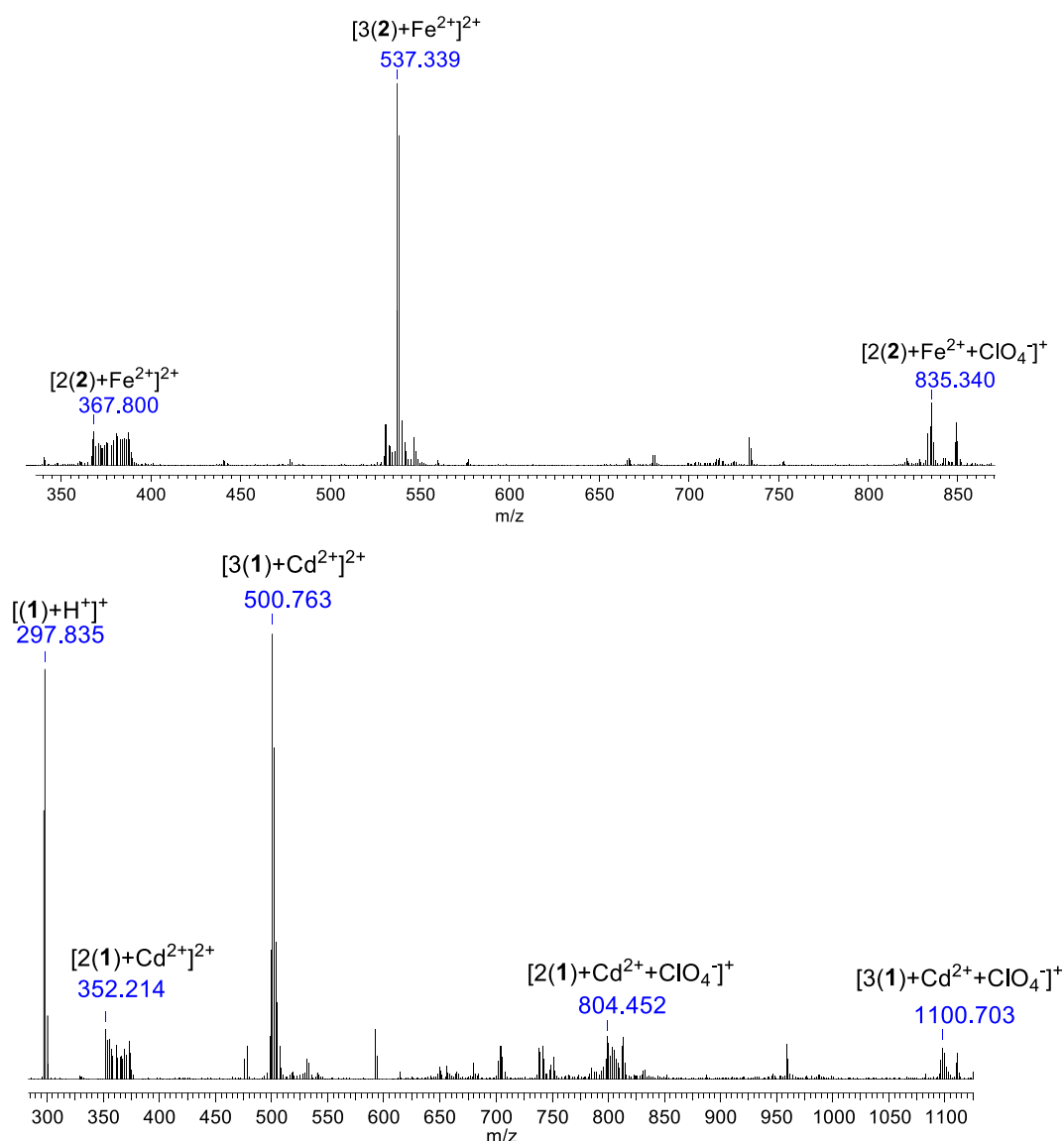
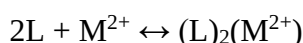
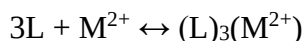


Рисунок 11. ESI-MS масс-спектры смесей лиганда 2 и Fe^{2+} (вверху) и лиганда 1 и Cd^{2+} (внизу) в соотношении 1:1.

Добавление солей металлов Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} к растворам лигандов 1-3, 5 приводит к изменениям спектров поглощения и флуоресценции, что было использовано для расчета констант комплексообразования. Для определения констант устойчивости комплексов лигандов

с катионами металлов использовались методы спектрофотометрического и флуориметрического титрования. В раствор с известной концентрацией лиганда последовательно добавляли определённые количества перхлората металла, снимая после каждой добавки спектры поглощения и флуоресценции. Константы устойчивости комплексов и их расчётные спектры поглощения определяли, анализируя полученные данные титрования с помощью программы SpecFit32.

На основе данных масс-спектрометрии для всех исследованных металлов предполагается следующая схема комплексообразования:



$$K_{31} = \frac{[(L)_3(M^{2+})]}{[L]^3 \cdot [M^{2+}]} \quad K_{21} = \frac{[(L)_2(M^{2+})]}{[L]^2 \cdot [M^{2+}]},$$

где L – лиганды **1-3, 5**, M^{2+} – катионы металлов Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} .

В случае титрования лигандов **1-3, 5** с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов. На основании изменений в спектрах поглощения при спектрофотометрическом титровании и предложенной выше схемы комплексообразования удалось рассчитать значения констант устойчивости комплексов с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} с помощью программы SpecFit32, результаты приведены в табл. 6.

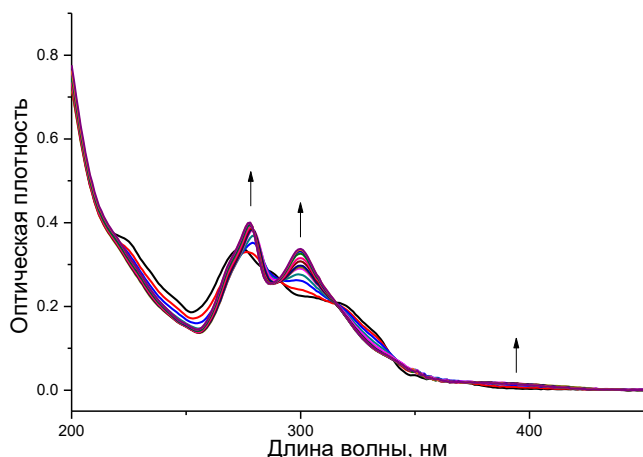


Рисунок 12. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората цинка (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората цинка изменяется в интервале $0-3,5 \cdot 10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

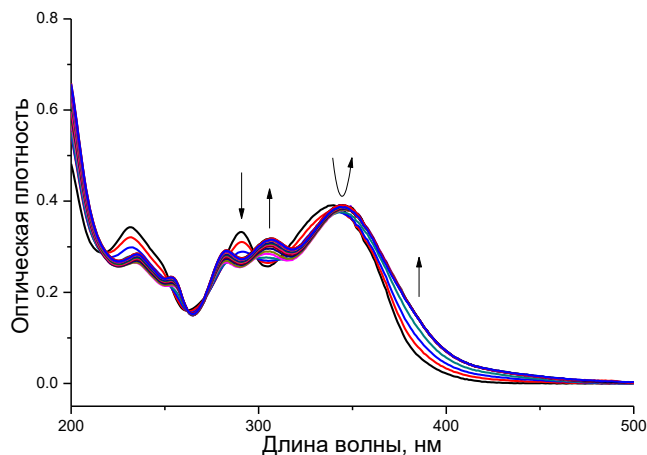


Рисунок 13. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **2** при различной концентрации перхлората кадмия (II). Исходная концентрация красителя $C_2 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кадмия изменяется в интервале $0-5 \cdot 10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

Таблица 6. Логарифмы констант устойчивости при разных соотношении лиганд:металл в комплексе.

Лиганд, металл	Логарифм константы устойчивости комплекса (соотношение лиганд:металл в комплексе)	
	(3:1)	(2:1)
1, Zn^{2+}	18.0 ± 0.4	11.6 ± 0.2
1, Cd^{2+}	18.8 ± 0.6	12.1 ± 0.5
2, Zn^{2+}	20.0 ± 0.5	13.2 ± 0.5
2, Cd^{2+}	18.5 ± 0.7	12.8 ± 0.7
3, Zn^{2+}	16.0 ± 0.7	10.5 ± 0.8
3, Cd^{2+}	16.9 ± 0.3	10.5 ± 0.7
5, Zn^{2+}	16.9 ± 0.4	11.8 ± 0.2
5, Cd^{2+}	18.9 ± 0.5	12.6 ± 0.3

Низкая точность определения констант обусловлена высокими значениями констант, сложной структурой спектров поглощения (большое количество изобестических точек) и малыми изменениями в результате комплексообразования.

В октаэдрических комплексах переходных металлов электрическое поле лигандов расщепляет пять вырожденных d-орбиталей металла на две группы (t_2 и e) с разницей энергий Δ . [193] На рисунке 14 представлена упрощенная модель электронной структуры таких комплексов на примере d^6 -металлов. Наличие в комплексе тяжелого атома ускоряет интеркомбинационную конверсию, что делает возможными синглет-триплетные переходы. Триплетные энергетические уровни на рис. 14 опущены и подразумеваются ниже по энергии, чем показанные синглетные.

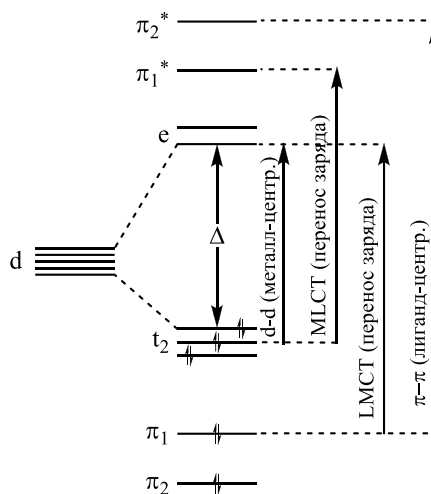


Рисунок 14. Модель электронной структуры октаэдрических гомолептических комплексов d^6 -металлов MX_6 с участием d, π и π^* орбиталей, стрелками показаны электронные переходы.

Величина энергии расщепления Δ является важным параметром для понимания поведения комплексов d-металлов, она зависит от свойств как лигандов, так и катиона металла. В таких системах возможны три типа переходов: внутри- и межлигандные π - π^* переходы; d - d металл-центрированные переходы с t_2 на e уровни и переходы с переносом заряда. В оптических спектрах лиганд-центрированные переходы в комплексах похожи на таковые у свободных лигандов и для комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов обычно наблюдаются в ближней УФ-области. Металл-центрированные d - d переходы формально запрещены, поэтому такие возбужденные состояния характеризуются длительными излучательными временами жизни и высокой подверженностью воздействию окружающей среды. Это приводит к очень низким или нулевым квантовым выходам испускания с таких состояний даже в замороженных матрицах. Испускание в комплексах переходных металлов всегда происходит с низшего возбужденного состояния [194], поэтому система, показанная на рис. 14 не будет обладать люминесценцией. Переходы с переносом заряда могут происходить как с t_2 орбиталей металла на свободную π^* орбиталь лиганда (MLCT), так и со связывающей π орбитали лиганда на свободную e орбиталь металла (LMCT). α -Дииминовые лиганды легко восстанавливаемы, поэтому обычно наблюдаются только MLCT-переходы. Важно отметить, что рис. 14 отражает идеальную октаэдрическую систему MX_6 с одинаковыми лигандами и относительно малой энергией расщепления Δ . В реальных случаях комплексы имеют более низкую симметрию, что еще больше расщепляет d -уровни. Кроме того, при увеличении энергии расщепления Δ d - d возбужденное состояние поднимется по энергии над MLCT возбужденным состоянием и полученные комплексы будут обладать люминесценцией. Классическим примером этого является комплекс $[Ru(bpy)_3]Cl_2$. [195]

$Zn(II)$ и $Cd(II)$ обладают устойчивой полностью заполненной d -оболочкой, поэтому d - d переходы в их соединениях невозможны, роль этих катионов в комплексе заключается в основном в стабилизации молекулы лиганда («жесткие условия»). [196]. Основным механизмом возбуждения комплексов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ это внутрилигандные переходы (π - π^* переходы). Как следствие, испускание осуществляется с возбужденного состояния LC или LLCT природы. В литературе также известны случаи переноса заряда лиганд-металл ($\pi \rightarrow d/s, p$) при возбуждении, вовлекающий незанятые s - и p -орбитали металла, а в некоторых случаях возможны оба механизма перехода в возбужденное состояние, при этом люминесценция наблюдается при переходе из этих возбужденных состояний в основное [197].

Комплексы лигандов **1-3**, **5** с катионами Cd^{2+} , Zn^{2+} флуоресцируют, их спектр испускания смещен относительно лигандов в красную область (рис. 15, 16).

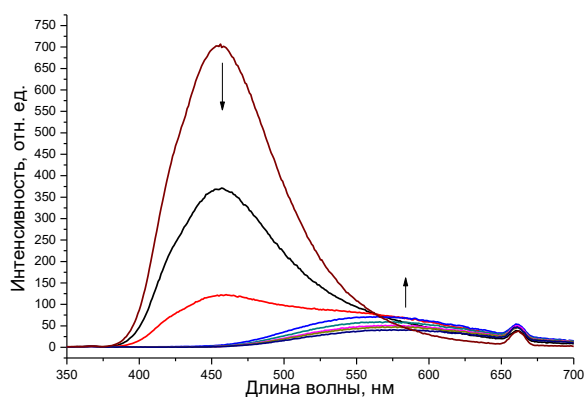


Рисунок 15. Спектры испускания раствора лиганда **3** при различной концентрации перхлората кадмия (II). Исходная концентрация красителя $C_3 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кадмия изменяется в интервале $0-2 \cdot 10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

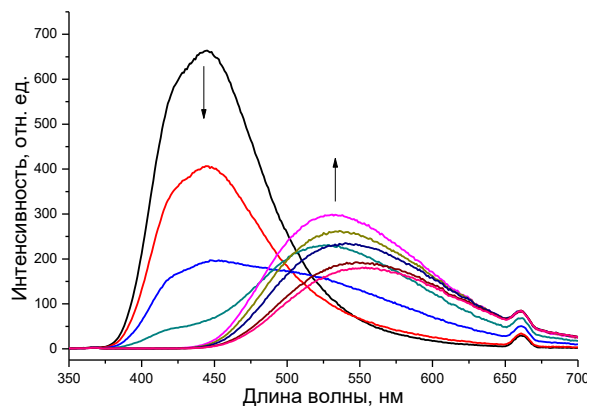


Рисунок 16. Спектры испускания раствора лиганда **5** при различной концентрации перхлората цинка (II). Исходная концентрация красителя $C_5 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората цинка изменяется в интервале $0-5 \cdot 10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

Для установления мультиплетности испускающего возбужденного состояния комплексов Cd^{2+} и Zn^{2+} были получены спектры люминесценции металлокомплексов в твердых матрицах при охлаждении жидким азотом. Во льду свободный пробег молекулы кислорода значительно снижен, и у триплетных возбужденных состояний появляется возможность релаксировать по пути фосфоресценции. В случае наличия триплетных излучающих состояний ожидалось сильное разгорание люминесценции или появление дополнительного максимума испускания в красной области спектра для замороженных растворов, затем предполагалось измерить времена жизни испускания и таким образом доказать, что изменения в испускании при заморозке происходят из долгоживущих триплетных возбужденных состояний.

При охлаждении до 77 К не наблюдается увеличение интенсивности испускания, а положение максимума смещается в синюю область, Стоксов сдвиг уменьшается (рисунок 17). Это объясняется снижением степени взаимодействия флуорофоров с молекулами растворителя, а значит снижением энергетических потерь при этом взаимодействии. Таким образом, испускающие возбужденные состояния комплексов Cd^{2+} и Zn^{2+} синглетной природы.

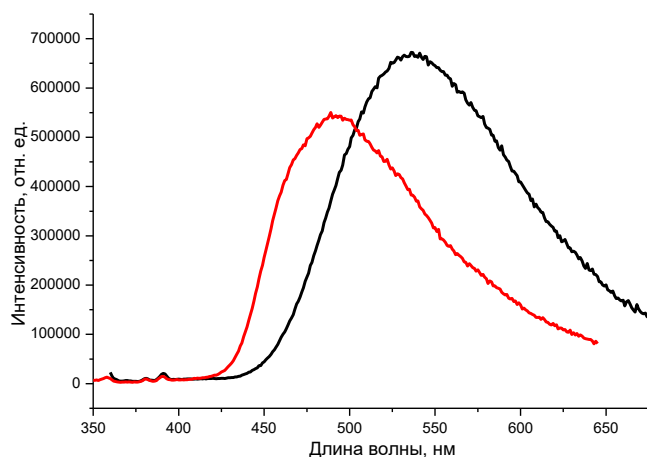


Рисунок 17. Спектры флуоресценции смеси лиганда **5** и перхлората цинка. $[5] = 10^{-5}$ М, $[Zn^{2+}] = 2 \cdot 10^{-5}$ М, растворитель – ацетонитрил, $\lambda_{\text{возб.}} = 350$ нм. Черная кривая – спектр при комнатной температуре, красная – при -196°C .

Взаимодействию лигандов **1-3, 5** с катионами Co^{2+} и Fe^{2+} отличается от рассмотренного случая Cd^{2+} и Zn^{2+} . Так, при добавлении перхлората железа к раствору лиганда **1** в ацетонитриле вплоть до 0,33 эквивалентов, наблюдается смещение полос поглощения в ближней УФ области, увеличение их интенсивности, одновременно с появлением широкого максимума при 530 нм, наличие которого придает раствору розово-фиолетовую окраску (рис. 18). Данную полосу следует отнести к MLCT-переходу с заполненной d-орбитали катиона металла на разрыхляющую π -орбиталь лиганда с образованием $t_5^2\pi_1^*$ возбужденного состояния [198]. В литературе известны примеры MLCT-переходов в области 500 нм в комплексах $Fe(II)$ с производными 1,10-фенантролина [199, 200]. Дальнейшее увеличение концентрации катиона металла вплоть до 20 эквивалентов приводит к незначительным изменениям в спектрах поглощения. Данные изменения свидетельствуют о координации катиона железа (II) с лигандом с преимущественным образованием очень устойчивого комплекса состава 3:1 лиганд-металл. Положение и интенсивность полосы MLCT-перехода не зависит от выбора лиганда. На основании полученных данных не удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов.

В спектрах флуоресценции комплексообразование с катионом железа (II) приводит к полному тушению флуоресценции при добавлении 0,33 эквивалентов металла (рис. 19). Аналогичная ситуация характерна для лигандов **2, 3, 5**.

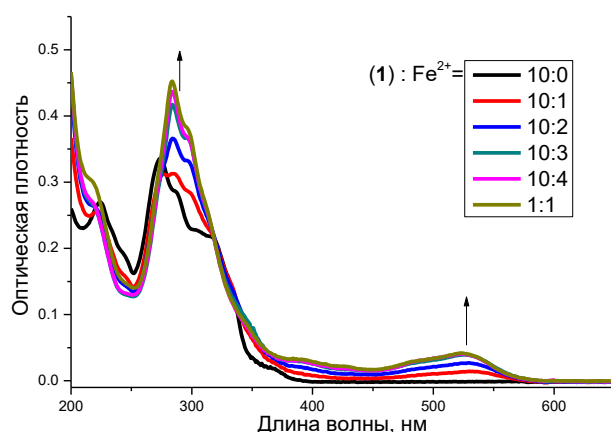


Рисунок 18. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората железа (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората железа изменяется в интервале $0-10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

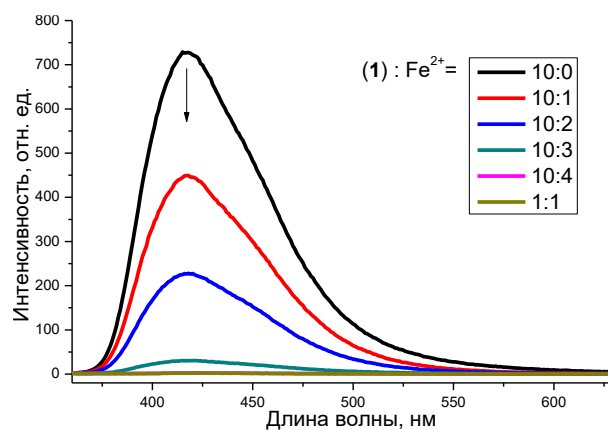


Рисунок 19. Спектры испускания раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората железа (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората железа изменяется в интервале $0-10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

В случае титрования лигандов **1-3, 5** с катионом Co^{2+} наблюдалась аналогичная ситуация, что и с катионом Fe^{2+} : преимущественное образование комплекса 3:1 лиганд:металл с константой устойчивости, превышающей расчетные возможности метода (более 7 единиц логарифма константы устойчивости на один эквивалент металла в комплексе, то есть $\lg(k((L)_3\text{Co}^{2+})) \geq 21$, где L – лиганды **1-3, 5**). Это отражалось в минимальных изменениях в спектрах поглощения при добавлении более чем 0,33 эквивалентов перхлората кобальта к растворам лигандов, вплоть до 20-кратного превышения концентрации катиона металла (рис. 20). Также наблюдалось полное тушение флуоресценции при добавлении 0,33 эквивалентов Co^{2+} (рис. 21). В ходе титрования появляется новая слабоинтенсивная длинноволновая полоса в области 390 нм, которую в литературе в аналогичном случае отнесли к MLCT переходу. [201].

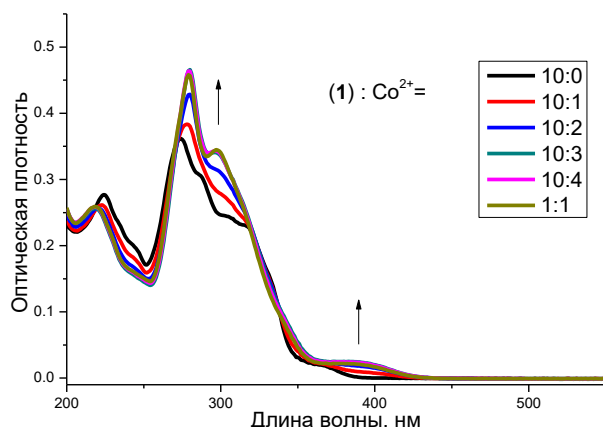


Рисунок 20. Электронные спектры поглощения раствора лиганда **1** при различной концентрации перхлората кобальта (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кобальта изменяется в интервале $0-10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

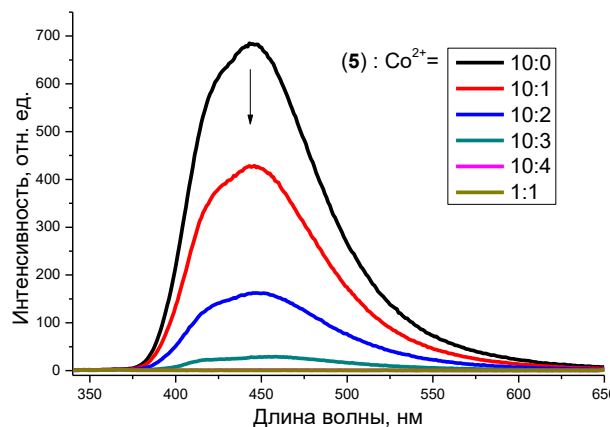


Рисунок 21. Спектры испускания раствора лиганда **5** при различной концентрации перхлората кобальта (II). Исходная концентрация красителя $C_5 = 10^{-5}$ М, концентрация перхлората кобальта изменяется в интервале $0-10^{-5}$ М. Растворитель – ацетонитрил.

Как было отмечено ранее, величина энергии расщепления Δ зависит от свойств как лигандов, так и центрального катиона металла. В частности, Δ минимальна для d-металлов 4 периода и увеличивается при движении вниз в рамках одной группы [196], что отражается в увеличении энергии *d-d* возбужденного состояния. В результате, комплексы переходных металлов 4 периода (то есть Fe^{2+} и Co^{2+}) не обладают люминесценцией, поскольку их низшее возбужденное состояние неизлучающее *d-d* природы (рис. 22). При переходе от Fe^{2+} к Ru^{2+} увеличивается энергия расщепления поля лигандов, в результате низшим возбужденным состоянием оказывается MLCT-уровень, который обладает заметной люминесценцией. При дальнейшем переходе к Os^{2+} уровень энергии *d-d* возбужденного состояния даже превышает $\pi-\pi^*$ уровень.

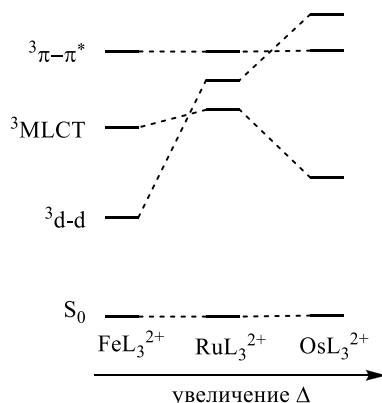


Рисунок 22. Схематичное изображение низших возбужденных состояний для комплексов переходных металлов VIII группы с одинаковыми лигандами. L соответствует 2,2'-бипиридину.

Даже при охлаждении до 77 К не удалось обнаружить люминесценцию комплексов **1-3, 5** с Fe^{2+} и Co^{2+} , что подтверждает металл-центрированную $d-d$ природу низшего возбужденного состояния.

Полученные результаты позволяют утверждать, что во всех случаях при комплексообразовании лигандов **1-3, 5** с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} образуются прочные смешанные комплексы составов 3:1 и 2:1 лиганд:металл, которые могут быть выделены только в смеси. Среди комплексов Cd(II) и Zn(II) самые прочные образованы наиболее донорным лигандом **2**.

3.5. Изучение внутримолекулярного переноса электрона в комплексах лигандов **1-4, 6** с катионом меди (II)

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора [175, 202]

3.5.1. Изучение комплексообразования

Добавление перхлората Cu (II) к раствору **1** в ацетонитриле приводит к существенным изменениям в спектре поглощения, что связано с образованием комплексов **1** с Cu^{2+} (рисунок 23). При титровании наблюдается отсутствие изобестических точек, что указывает на образование нескольких комплексов разного состава.

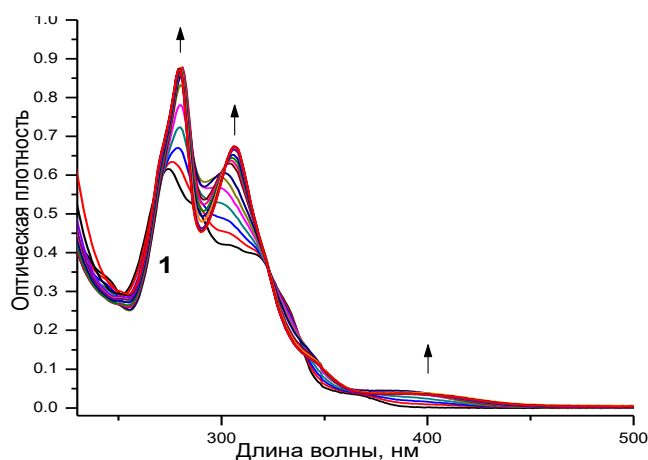


Рисунок 23. Электронные спектры поглощения раствора **1** в ацетонитриле при различной концентрации перхлората меди (II). Исходная концентрация красителя $C_1 = 1.8 \cdot 10^{-5}$ М, концентрация перхлората меди (II) изменяется в интервале $0-2.3 \cdot 10^{-4}$ М. $T = 294$ К.

Согласно кривой титрования на длине волны 280 нм (рисунок П25 в Приложении) в качестве основного компонента образуется комплекс лиганд : металл состава 3:1. Кривая изомолярной серии растворов **1** и Cu (II) (рисунок П25 в Приложении) указывает на образование комплексов $\mathbf{1}_3 \cdot \text{Cu}^{2+}$ и $\mathbf{1}_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$. Также были зарегистрированы спектры ESI-MS для свободного лиганда и медных комплексов в соотношениях 3:1 и 1:3 (рисунок 24 и рисунки П27-П29 в Приложении).

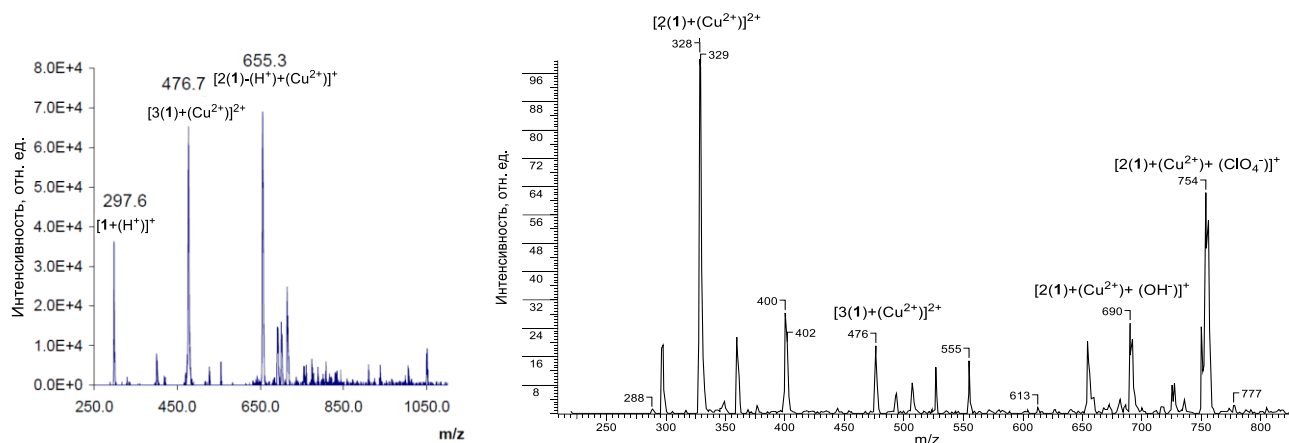


Рисунок 24. Спектры ESI-MS смесей **1**:Cu²⁺ в соотношении 3:1 (слева), 1:3 (справа).

В присутствии 3-х кратного избытка лиганда **1** в масс-спектре представлены пики свободного лиганда и комплексов **1**₃·Cu²⁺ и **1**₂·Cu²⁺. При 3-х кратном избытке катиона Cu²⁺ относительное содержание комплекса **1**₃·Cu²⁺ падает, а **1**₂·Cu²⁺ растет. Согласно данным ESI-MS последовательное образование **L**₃·Cu²⁺, затем **L**₂·Cu²⁺ при увеличении концентрации меди (II) характерно для всех лигандов **1-4** (рис. П30-П38 в Приложении). Необходимо отметить, что в случае лигандов **1** и **3** комплексы содержат только ионы Cu²⁺, в то время как в ESI-MS спектрах комплексов лигандов **2** и **4** в значительном количестве присутствуют комплексы с Cu⁺, особенно при 3-х кратном избытке соли. Данный факт является одним из подтверждений явления автовосстановления Cu(II)-Cu(I) в комплексах лигандов **2** и **4**. Масс-спектрометрический анализ лиганда **6** и его медных (II) комплексов не удалось осуществить в силу интенсивной полимеризации тиофенового фрагмента в ходе ионизации.

Серия комплексов **1-4**, **6** с Cu(II) была выделена в твердом виде. Для этого смешали перхлорат меди (II) с 3-кратным избытком одного из лигандов в ацетонитриле и при комнатной температуре перемешивали в течение 24 ч., затем высадили полученные комплексы добавлением диэтилового эфира и охарактеризовали полученные осадки набором физико-химических методов. Согласно данным элементного анализа, при данной методике основными продуктами являются комплексы **L**₂·Cu²⁺, при попытках получить отдельно комплексы **L**₃·Cu²⁺, удается их выделить только в смеси с **L**₂·Cu²⁺.

Согласно упомянутым в начале обсуждения результатам литературным данным, фрагмент 1,10-фенантролина является предпочтительным местом связывания катиона Cu²⁺ с производными имидазо[4,5-f][1,10]фенантролинов. Тем не менее, в силу сложности системы не удалось рассчитать константы устойчивости образующихся комплексов прямым спектрофотометрическим титрованием.

Для изучения молекулярной структуры, электронных и спектроскопических свойств образующихся комплексов был использован динамический метод функционала плотности (time

dependent density functional theory – TD-DFT) на примере комплексов **2** с Cu(II). Лиганд **2** имеет в своем составе два возможных места связывания: фрагменты 1,10-фенантролина (Phen) и имдазола (Im) и может координировать медь как би- или монодентатный лиганд (по азоту имидазола или пиридина). Для определения наиболее благоприятного сайта координации **2** с медью была оптимизирована геометрия и рассчитаны энергии связи комплексов Cu²⁺ и Cu⁺ с различным количеством лигандов. Поскольку **2** может выступать би- и монодентатным лигандом, для обеспечения тетраэдрического или плоского квадратного окружения вокруг катиона металла, требуется изучить комплексы с двумя, тремя и четырьмя лигандами. На рисунке 25 представлен ряд рассчитанных геометрий комплексов.

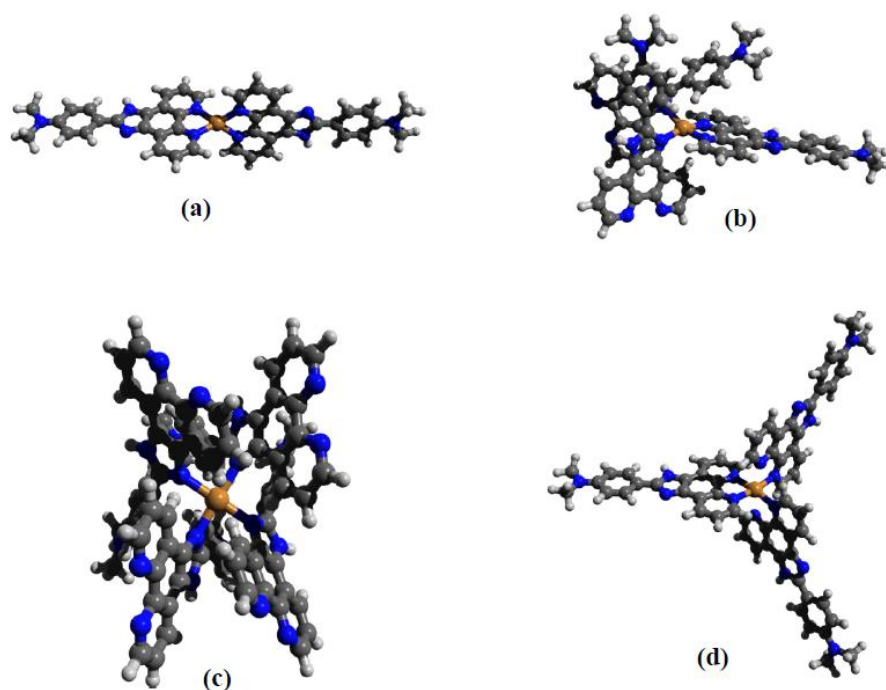


Рисунок 25. Оптимизированные структуры комплексов (a) $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{Phen}_2)$ – координация по двум фенантролиновым остаткам, (b) $2_3 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{PhenIm}_2)$ – координация по одному фенантролиновому и двум имидазольным остаткам, (c) $2_4 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{Im}_4)$ – координация по четырем имидазольным остаткам, (d) $2_3 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{Phen}_3)$ – координация по трем фенантролиновым остаткам.

Энергии связи комплексов были рассчитаны по формуле: $\Delta E = E_{\text{комплекс}} - E_{\text{медь}} - \sum_i E_{\text{лиганды}}$, где i – количество лигандов. Результаты расчётов приведены в таблице 7. Полученные данные показывают, что фрагмент 1,10-фенантролина является предпочтительным местом связывания вне зависимости от заряда катиона металла. Также расчет геометрии (таблица П1 в Приложении) показал, что двугранный угол между плоскостями, определяемыми медным центром и парой атомов азота, в случае $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{Phen}_2)$ и $2_2 \cdot \text{Cu}^+(\text{Phen}_2)$ составил 80.8° и 81.2° соответственно, что немного меньше 90°, ожидаемого при правильной тетраэдрической геометрии. В случае $2_4 \cdot \text{Cu}^{2+}(\text{Im}_4)$ и $2_4 \cdot \text{Cu}^+(\text{Im}_4)$ – 1.6° и 3.7° соответственно, что близко к плоской квадратной геометрии.

Таблица 7. Энергии связи (в ккал моль⁻¹) комплексов **2** с катионами Cu²⁺ и Cu⁺ при различных способах связывания.

Комплекс (фрагмент связывания)	ΔЕ
2 ₃ ·Cu ²⁺ (Phen ₃)	-207.4
2 ₃ ·Cu ⁺ (Phen ₃)	-77.0
2 ₂ ·Cu ²⁺ (Phen ₂)	-185.9
2 ₃ ·Cu ²⁺ (PhenIm ₂)	-173.8
2 ₄ ·Cu ²⁺ (Im ₄)	-129.1
2 ₂ ·Cu ⁺ (Phen ₂)	-82.2
2 ₃ ·Cu ⁺ (PhenIm ₂)	-65.7
2 ₄ ·Cu ⁺ (Im ₄)	-47.5

3.5.2. Автовосстановление Cu(II)-Cu(I) в составе комплекса.

Необходимо отметить, что растворы медных комплексов **1** были стабильны при любом избытке катиона металла, не было отмечено никаких изменений в спектрах поглощения в течение нескольких дней. Для лигандов **2** и **4** наблюдалось другое поведение. Добавление перхлората Cu (II) к раствору **2** в ацетонитриле в молярном соотношении 1:3 приводило к небольшому красному сдвигу ДПП вследствие образования комплекса. Однако при добавлении 10-кратного избытка катиона металла немедленно появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом 766 нм (рисунок 26). Более того, спектр значительно изменяется во времени: интенсивность полосы 766 нм падает, при этом появляется новая полоса при 463 нм.

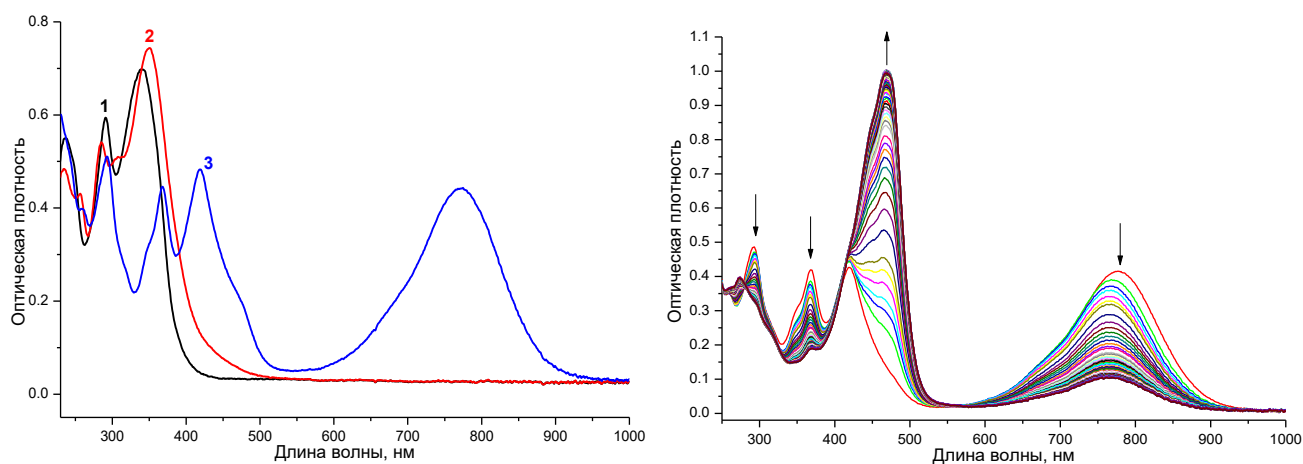


Рисунок 26. Слева: электронные спектры поглощения 2·10⁻⁵ М лиганда **2** в ацетонитриле в отсутствие Cu(ClO₄)₂ (1), в присутствии 6.67·10⁻⁶ М Cu(ClO₄)₂ (2), в присутствии 10⁻⁴ М Cu(ClO₄)₂ (3). Спектры (2) и (3) записаны через 10 сек. после добавления соли. Справа: изменения электронных спектров поглощения 2·10⁻⁵ М лиганда **2** в ацетонитриле в присутствии 2·10⁻⁴ М Cu(ClO₄)₂ во времени. Спектры были записаны за 80 минут с интервалами 10-60 сек.

Появляющуюся полосу при 766 нм следует отнести к внутримолекулярному лиганд-металл переходу (LMCT) т.е. переносу заряда с лиганда на металл. LMCT переход в данном случае возникает в результате переноса электрона с локализованных на лиганде заполненных орбиталей на не полностью занятую 3d-орбиталь катиона меди. Таким образом, перенос электрона лиганд **2** – Cu(II) приводит к восстановлению Cu(II) до Cu(I). LMCT возбужденные состояния медных комплексов были подробно рассмотрены в литературе в 90-е гг. [203]. В нашем случае автовосстановление комплексов Cu(II) в Cu(I) происходит самопроизвольно в темноте и без дополнительных восстановителей в течение примерно 80 минут. За это время интенсивность полосы 766 нм падает более чем в 4 раза, а полоса 463 нм достигает максимальной интенсивности. Данную полосу при 463 нм следует отнести к переходу металл-лиганд (MLCT) в комплексе Cu(I) [204]. Также во времени изменяется интенсивность и положение полос при 292 и 366 нм, которые следует отнести к внутрелигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам. [205].

Обнаруженное автовосстановление Cu(II) в Cu(I) можно объяснить по-меньшей мере тремя причинами: присутствие донорного заместителя в структуре лиганда, подходящая геометрия комплекса и влияние растворителя. В составе лиганда **2** присутствует сильнодонорный остаток N,N-диметиланилина, способный отдавать электрон и приводить к возникновению LMCT-состояния и восстановлению Cu(II), в то время как в лиганде **1** отсутствуют донорные группы и в его комплексах не осуществляется перенос электрона. При большом избытке лиганда **2** образуется комплекс 2_3Cu^{2+} со структурой искаженного октаэдра [206], добавление катиона меди (II) в раствор должно приводить к образованию комплекса $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ аналогично лиганду **1**, что подтверждается данными ESI-MS. Образование $2_2 \cdot \text{Cu}^{2+}$ вызывает переход к тетраэдрической конфигурации и провоцирует положительный сдвиг потенциала восстановления, обеспечивая самовосстановление Cu(II). Похожее явление было зафиксировано и в комплексах Cu(II) с производными бипиридина [204]. Также, в работе [205] описано повышение эффективности перехода Cu(II) в Cu(I) в присутствии избытка $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ для диоксиматных комплексов Cu^{2+} и стабилизация катиона меди (I) в ацетонитриле, что подтверждается в [207]. Общая схема взаимодействия лигандов **1-4, 6** с катионом Cu^{2+} приведена на рисунке 27.

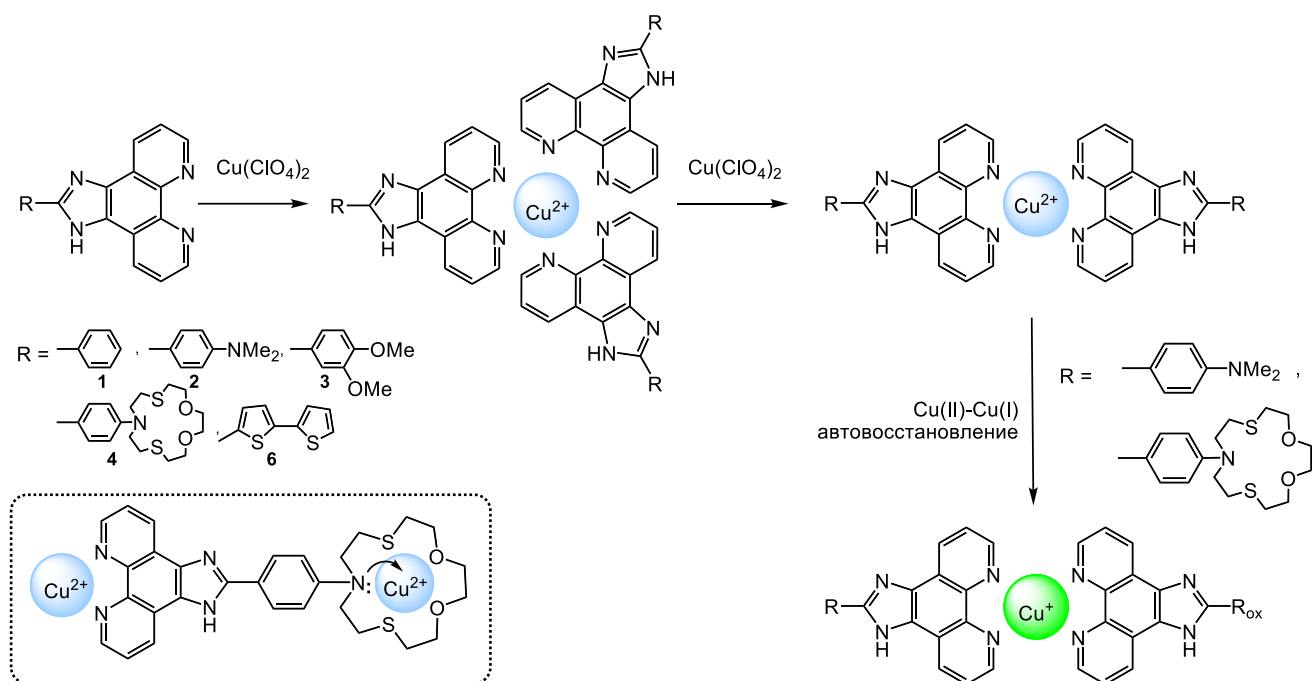


Рисунок 27. Комплексообразование лигандов **1-4, 6** скатионом Cu^{2+} и автовосстановление $\text{Cu(II)}-\text{Cu(I)}$.

Лиганд **4** содержит макроциклический фрагмент азадитиакраун-эфира, с которым, помимо гетероциклического фенантролинового остатка, может связываться Cu^{2+} . Образование комплекса $\mathbf{4}_3 \cdot \text{Cu}^{2+}$ вызывает изменения в спектрах поглощения, а добавка избытка Cu^{2+} приводит к появлению интенсивной полосы при 836 нм, которую следует отнести к LMCT-переходу (рисунок 28). Образование комплекса с макроциклическим фрагментом вероятно повлияло на положение LMCT-полосы, которая батохромно сдвинута относительно спектра лиганда **2** (766 нм). В литературе известны примеры комплексов Cu(II) с азадитиакраун-эфирами, демонстрирующими длинноволновое поглощение в области 800 нм, хотя и не такое интенсивное. [208, 209]. На рисунке 28 справа представлены изменения спектра поглощения **4** в присутствии 10-кратного избытка меди в течение 40 мин.

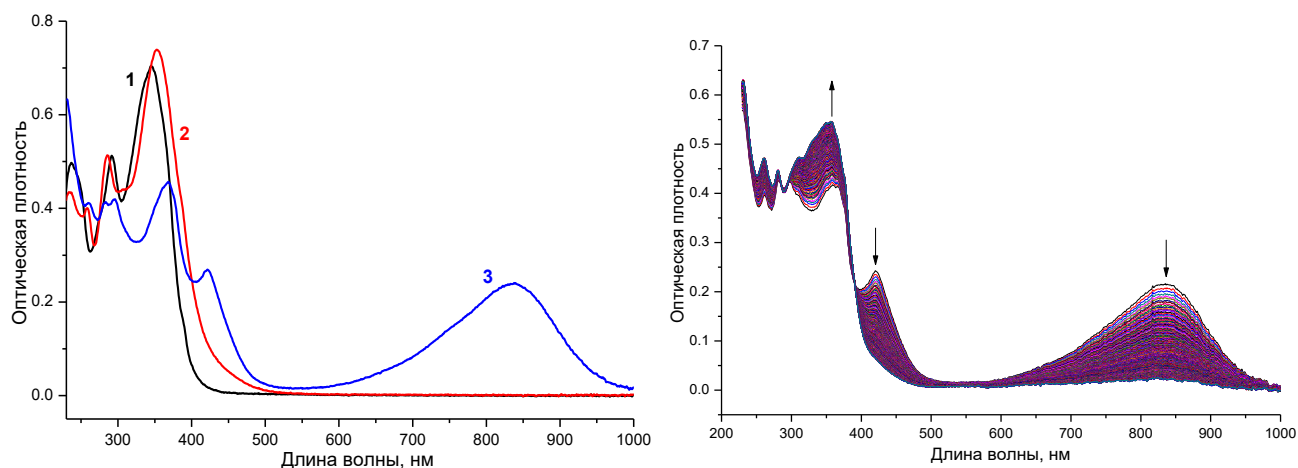


Рисунок 28. Слева: электронные спектры поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **4** в ацетонитриле в отсутствие $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), в присутствии $6.67 \cdot 10^{-6}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (2), в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (3). Спектры (2) и (3) записаны через 10 сек. после добавления соли. Справа: изменения электронных спектров поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **2** в ацетонитриле в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ во времени. Спектры были записаны за 40 минут с интервалом 10 сек.

Аналогично случаю с лигандом **2**, комплексообразование с **4** вызывает восстановление $\text{Cu}(\text{II})$ с сопутствующим окислением лигандов. Согласно данным ESI-MS (рисунок П38 в Приложении), образуются комплексы смешанной валентности $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$. Ранее французские ученые показали, что в биядерных медных (II) комплексах лигандов на основе бензоимидазола происходит частичное автовосстановление и образующийся комплекс смешанной валентности $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ более стабилен по сравнению с $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ [210]. На основе ESI-MS спектров, полученных после 48 ч после смешения перхлората $\text{Cu}(\text{II})$ и лигандов **2** и **4**, были предложены структуры окисленных лигандов (рисунок 29). Пик с m/z 442 соответствует аналогу лиганда **2** с гидроксиметиламиновой группой, что указывает на участие NMe_2 группы в процессе окисления. В лиганде **4** окисление происходит с участием атома серы азадитиакраун-эфирного фрагмента молекулы (рисунки П39 и П40 в Приложении).

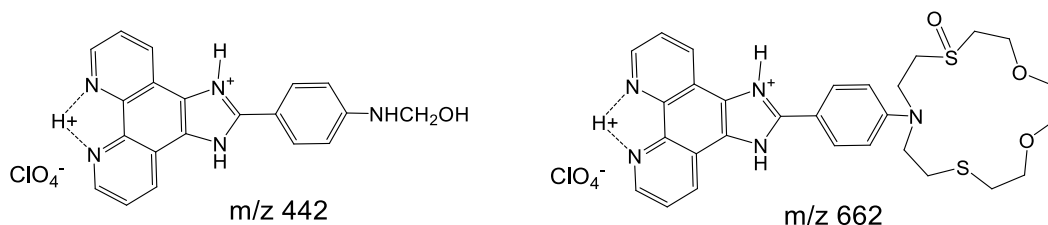


Рисунок 29. Предлагаемые структуры окисленных лигандов **2** и **4**.

Лиганды **3** и **6** демонстрируют несколько интенсивных полос поглощения в ближней УФ-области, которые следует отнести к внутрилигандным $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам. Добавление $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ к лигандам **3** и **6** даже в большом избытке отражается в гораздо более слабых изменениях в спектрах поглощения, по сравнению с **2** и **4**, в области 650-950 нм не наблюдается появление интенсивной полосы поглощения (рисунки П41-П44 в Приложении). Слабоинтенсивное

поглощение в области 420-480 нм комплекса с лигандом **3** можно отнести к MLCT переходу на основе ранее полученных данных для дифосфиновых медных (II) комплексов [43], интенсивность этой полосы слабо увеличивается в течение 40 мин., что не наблюдается в случае лиганда **1**.

Рассчитанный методом B3LYP спектр поглощения лиганда **2** (рисунок 30) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Так, интенсивное поглощение около 350 нм появляется в результате двух отдельных процессов возбуждения при 369 нм ($f=0.359$) и 331 нм ($f=0.915$). Рассчитанное значение поглощения при 404 нм относится к возбуждению с переносом заряда от диметиламиновой к фенантролиновой части лиганда.

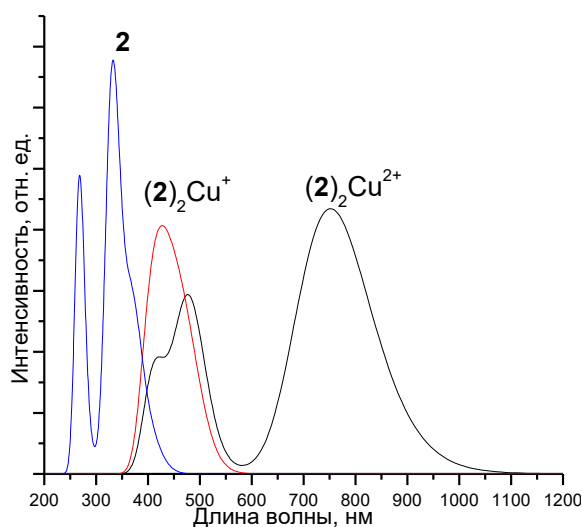


Рисунок 30. Рассчитанные методом B3LYP спектры поглощения лиганда **2** (синий), комплекса $(2)_2Cu^{2+}$ (черный) и комплекса $(2)_2Cu^+$ (красный).

Расчеты TD-DFT в ацетонитриле были выполнены согласно функционалу B3LYP для наиболее устойчивых комплексов $(2)_2 \cdot Cu^{2+}$, $(2)_2 \cdot Cu^+$. Предсказанные разрешенные переходы (синглет-синглетные для лиганда **2** и комплекса $(2)_2 \cdot Cu^+$ и дублет-дублетные для комплекса $(2)_2 \cdot Cu^{2+}$) перечислены в таблице 8, а локализация молекулярных орбиталей представлена на рис. П45 в Приложении.

Таблица 8. Наиболее важные энергетические переходы для исследованных комплексов

Состояния	$\lambda_{\text{расч.}}$ нм	Сила осциллятора (f)	Участвующие орбитали ^a	Тип перехода
2₂·Cu²⁺(Phen₂)				
S ₈	751	0.599	H-8(β) $\rightarrow$ L(β)	LCT
S ₂₁	479	0.221	H-1(α) $\rightarrow$ L(α), H(α) $\rightarrow$ L+2(α), H-2(β) $\rightarrow$ L+2(β)	MLCT + $\pi \rightarrow \pi^*$
S ₂₂	479	0.134	H-2(α) $\rightarrow$ L+2(α), H(α) $\rightarrow$ L+4(α), H(β) $\rightarrow$ L+2(β)	MLCT
S ₂₆	465	0.028	H-1(α) $\rightarrow$ L(α), H(α) $\rightarrow$ L+2(α), H-1(β) $\rightarrow$ L+1(β)	$\pi \rightarrow \pi^*$
2₂·Cu⁺(Phen₂)				
S ₂	475	0.252	H-1 $\rightarrow$ L+1, H $\rightarrow$ L	$\pi \rightarrow \pi^*$
S ₇	436	0.325	H-3 $\rightarrow$ L, H-2 $\rightarrow$ L+1	MLCT
S ₈	406	0.309	H-1 $\rightarrow$ L+2, H $\rightarrow$ L+3	$\pi \rightarrow \pi^*$

[a] H=B3MO, L=HCMO.

Для комплекса (2)₂·Cu²⁺ расчёты предсказывают интенсивный разрешенный переход при 751 нм. Данный переход осуществляется с π орбитали H-8(β), делокализованной на лиганде 2, на π^* орбиталь L(β), локализованную на фенантролиновом фрагменте того же лиганда. Поэтому переход можно охарактеризовать как перенос заряда внутри лиганда (LCT – ligand charge transfer). Анализ электронной заселенности в комплексе показывает значительную передачу заряда от лиганда к меди в основном состоянии комплекса. Действительно, рассчитанный заряд по Малликену на меди составляет +0,28. Следовательно, оставшийся заряд (+1,72) комплекса распределен на лигандах, что позволяет предположить, что их оптические свойства отличаются от незаряженного состояния. Для проверки данной гипотезы были рассчитаны оптические свойства положительно заряженного состояния лиганда 2 (рисунок 31). Результаты расчета показывают значительный bathochromный сдвиг ДПП при окислении лиганда. Таким образом, поглощение при 751 нм в комплексе 2₂·Cu²⁺ является результатом переноса заряда на лиганде в составе комплекса. Данное поглощение тесно связано с природой лиганда 2. Рассчитанный спектр поглощения комплекса (1)₂·Cu²⁺ (рисунок П46 в Приложении) не показал значительного поглощения в красной видимой и инфракрасной области, что согласуется с экспериментом.

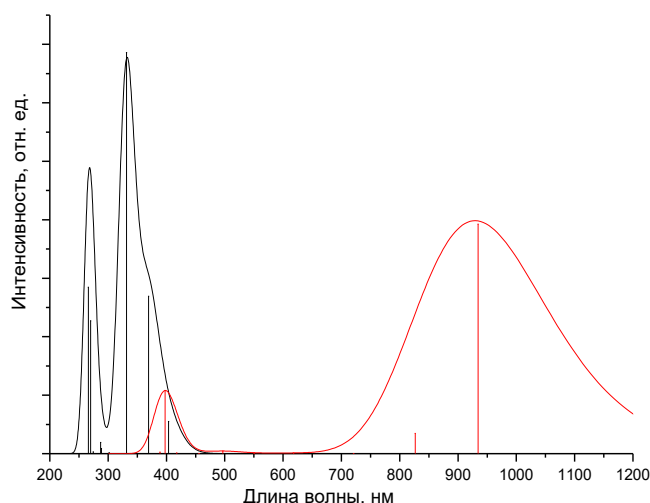


Рисунок 31. Сравнение рассчитанных спектров поглощения **2** в нейтральном (черный) и положительно заряженном состоянии (красный).

Спектр комплекса $2_2 \cdot \text{Cu}^+$, образующегося после восстановления меди, демонстрирует три разрешенных электронных перехода при 475, 436 и 406 нм. Переход с наименьшей энергией состоит из возбуждений $\text{H-1} \rightarrow \text{L+1}$ и прямого $\text{ВЗМО} \rightarrow \text{НСМО}$. ВЗМО и H-1 похожи и локализованы на аминифенильной части лиганда, в то время как НСМО и L+1 в основном распределены на фенантролиновых частях лигандов, связанных с катионом металла. Таким образом, это $\pi \rightarrow \pi^*$ перенос заряда в лиганде. Второй переход состоит из возбуждений электрона с H-2 или H-3 уровней, локализованных на меди на НСМО и L+1, локализованных на фенантролиновых частях лигандов. То есть этот переход связан с переносом заряда от металла к лиганду (MLCT). Электронный переход при 406 нм соответствует переносу заряда, внутри лиганда, как обсуждалось ранее.

3.5.3. Электрохимические исследования

Для определения окислительно-восстановительных потенциалов комплексов были зарегистрированы циклические вольтамперограммы всех лигандов и их комплексов с Cu (II) в ацетонитриле с использованием перхлората тетрабутиламмония (ТВАР) в качестве вспомогательного электролита. Циклические вольтамперограммы $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, лигандов **1-4, 6** и их комплексов с медью (II) представлены на рис. 32-34 и П47-П51 в Приложении. Полученные значения потенциалов окисления и восстановления собраны в Таблице 9.

Таблица 9. Электрохимические данные, полученные в ацетонитриле с 0.1 М ТВАР в качестве вспомогательного электролита. Потенциалы измерены относительно $\text{Ag/AgCl/KCl}_{(\text{вод. нас.})}$ электрода сравнения. После косой черты представлены потенциалы пиков при обратном сканировании.

Соединение	$E_{\text{восст}}, \text{В}$	$E_{\text{окисл}}, \text{В} (\Delta E_{\text{окисл}}, \text{мВ})$
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	1.04/1.13; -0.67/-0.44; -0.19 ^a	—
1	—	1.13; 1.45; 1.65
1 : Cu^{2+} (1:3)	0.47; 0.20; -0.61	1.55 (420); 1.69
2	—	0.75; 1.01; 1.62; 1.81
2 : Cu^{2+} (1:3)	0.83/1.00; 0.47; 0.20; -0.69	1.31 (560); 1.56; 1.75
3	—	1.08; 1.42; 1.66
3 : Cu^{2+} (1:3)	0.54; 0.22; -0.64	1.43 (350)
4	—	0.97; 1.36; 1.52
4 : Cu^{2+} (1:1)	0.51; 0.30; -0.78	1.32; 1.55
4 : Cu^{2+} (1:3)	0.42; 0.20; -0.76	1.28 (310); 1.60
6	—	1.42
6 : Cu^{2+} (1:3)	0.64; -0.39	1.66 (240)

[a] Окислительная десорбция меди (0) на электроде

На кривой $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (рисунок П47 в Приложении) заметны две обратимые волны при потенциалах 1.04/1.13 и -0.67/-0.44. Первая соответствует восстановлению $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$, а вторая $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$, также после второго этапа восстановления наблюдается десорбция металлической меди на электроде. В присутствии Cu^{2+} первые пики окисления лигандов **1-4, 6** сдвигаются в анодную область на $\Delta E_{\text{окисл}} = 240\text{-}560 \text{ мВ}$ в результате комплексообразования. Кроме того, в комплексах потенциалы восстановлений $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ и $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(0)}$ отличаются от свободного перхлората меди (II), что также подтверждает комплексообразование.

С одной стороны, тенденция изменения потенциалов окисления и восстановления при комплексообразовании с Cu(II) схожа для всех изученных лигандов, что можно объяснить образованием комплексов одного типа, когда катион меди координируется с фенантролиновой частью каждого лиганда. Также обнаруженные изменения аналогичны тем, что наблюдались ранее в литературе для комплексов меди (II) с арил-1H-имидазол[4,5f][1,10]фенантролинами. [172] Все же электрохимическое поведение каждого лиганда в присутствии катионов меди (II) имеет некоторые особенности.

Так, окисление лиганда **2** происходит в несколько одноэлектронных стадий, первые два этапа предположительно с участием аминогруппы. Добавление 3-кратного избытка перхлората меди (II) вызывает изменение цвета раствора, который становится фиолетовым, а затем бесцветным. Кривые циклической вольтамперометрии комплексов регистрировали в границах потенциалов от 1,3 В до -1,0 В (т. е. в области восстановления Cu (II)) в течение 4 часов каждый час, до тех пор пока циклические вольтамперограммы не оставались неизменными (рис. 32). Полученные циклические вольтамперограммы продемонстрировали серию пиков $E_{\text{восст}}$, относящихся к восстановлению меди (II). Пик восстановления Cu(II)→Cu(I) перхлората меди(II), взятого в избытке, вместе с двумя пиками восстановления Cu(II)→Cu(I) при 0,47 В и 0,20 В, соответствующие меди(II) в составе комплексов, присутствуют при положительных потенциалах. Также наблюдалось заметное увеличение интенсивности пика восстановления Cu(I)→Cu(0) при $E = -0,69$ В. Это явление может быть связано с процессом самопроизвольного восстановления, приводящим к увеличению количества Cu (I).

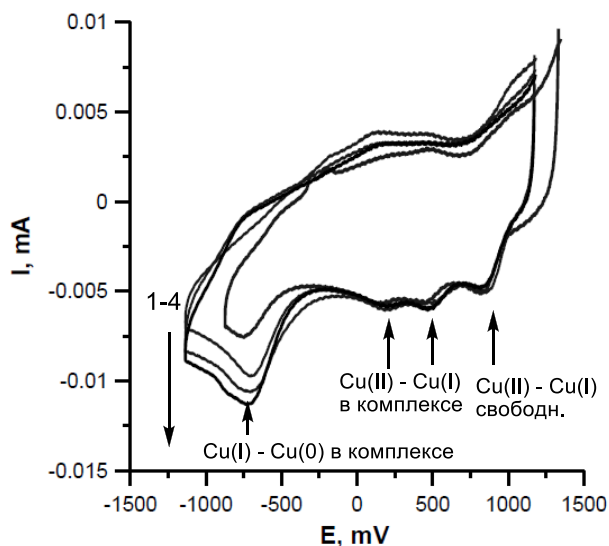


Рисунок 32. Изменения циклических вольтамперограмм $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора лиганда **2** в присутствии 3-кратного избытка перхлората меди (II) (1-4), записанные в течение 4 часов с интервалом 1 ч в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 200 мВ с^{-1}

Из полученных данных можно предположить, что восстановление Cu (II) в комплексе с **2** происходит за счет переноса электрона с диметиламиногруппы лиганда. Действительно, в циклической вольтамперограмме комплекса отсутствуют пики окисления, связанные с диметиламино-группой (рис. 33). Этот факт согласуется с данными ESI-MS, указывающими на протекание окисления группы NMe_2 после выдерживания комплексов 2_2Cu^{2+} в течение нескольких часов. Важным условием успешного процесса переноса электронов между лигандом и медью (II) является перекрывание потенциала окисления лиганда **2** ($E_{1/2}$ 0,75 В) с потенциалом восстановления $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E_{1/2}$ 1,085 В).

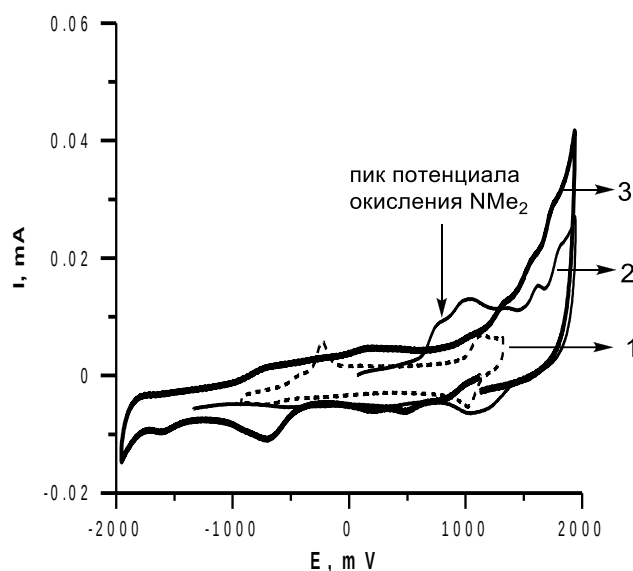


Рисунок 33. Циклические вольтамперограммы $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), лиганда **2** (2) и комплекса **2**, полученного в присутствии 3-кратного избытка меди (II) (3), записанные после выдержки в течение 4 часов в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с.

Электрохимическое поведение лиганда **4** зависит от количества меди (II), добавленной в раствор. Как и в случае с лигандом **2**, потенциал окисления лиганда **4** (0,97 В) перекрывается с потенциалом восстановления $\text{Cu}(\text{II})$, хотя и в меньшей степени. При соотношении **4** : Cu^{2+} 1:1, наблюдается значительное увеличение пика восстановления $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ при $E = -0,75$ В, аналогичное наблюдаемому для лиганда **2** (рис. 34). Это явление объясняется тем, что происходит процесс самовосстановления, приводящий к накоплению $\text{Cu}(\text{I})$. Фенантролиновый фрагмент является предпочтительным сайтом связывания меди(II), все катионы связаны только с этой частью лиганда. Таким образом, незанятый металлом краун-эфирный фрагмент действует как донорная группа в процессе восстановления $\text{Cu}(\text{II})$. В присутствии 3-кратного или большего избытка меди(II) восстановление $\text{Cu}(\text{I}) \rightarrow \text{Cu}(0)$ в комплексе с **4** не наблюдается (рис. П48 в Приложении). Это связано с тем, что медь(II) в этом состоянии координируется как с фенантролиновой, так и с азадитиакраун-эфирной частью, тем самым донорный макроцикл выключается из сопряжения с хромофорной частью молекулы. Анализ ESI-MS подтверждает образование комплексов через макроцикл при избытке меди (II) (рис. П38 в Приложении). Интерпретацию полученных электрохимических данных осуществляли с учетом опубликованных результатов электрохимических исследований комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с макроциклическими тиа-содержащими лигандами [211] и самопроизвольного восстановления $\text{Cu}(\text{II}) \rightarrow \text{Cu}(\text{I})$ в органических комплексах. [204, 212]

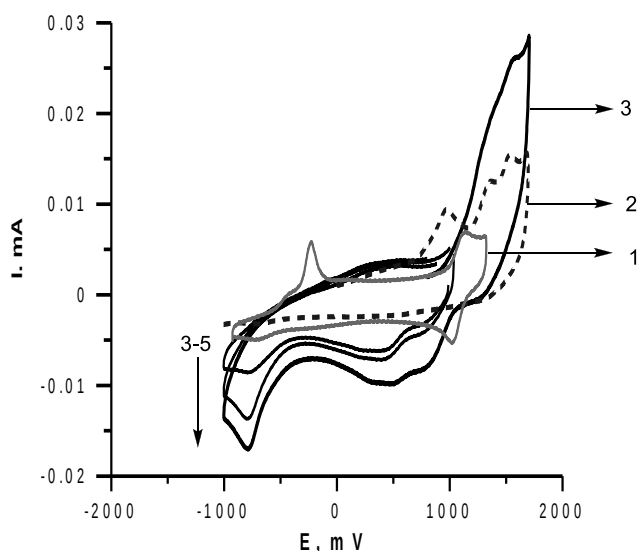


Рисунок 34. Циклические вольтамперограммы $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), лиганда **4** (2) и комплекса **2**, полученного в присутствии перхлората меди (II) (3-5) (соотношение 1:1), записанные после выдержки в течение 4 часов в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с.

Процесс самовосстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ для комплексов лигандов **1**, **3** не наблюдался (рис. П49, П50 В Приложении). Это связано с тем, что потенциалы окисления лигандов **1**, **3** не перекрываются с потенциалом восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$. Попытки изучить комплексообразование лиганда **6** провалились из-за его плохой растворимости в ацетонитриле и полимеризации на электроде (рис. П51 в Приложении).

Данное исследование прояснило необходимые условия для протекания самопроизвольного восстановления $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе комплекса с органическими лигандами. Была получена система, стабилизирующая как Cu(I) , так и Cu(II) , что представляет интерес с точки зрения модельных соединений, имитирующих биологические структуры и окислительно-восстановительные свойства. Важно отметить, как в данном примере даже малые изменения в молекулярной структуре лиганда оказали значительное влияние на свойства металлокомплекса.

3.6. Исследование рутениевых (II) комплексов 17-22

При подготовке данного раздела использованы собственные публикации автора [213, 214]

3.6.1. Оптические и фотофизические свойства Ru(II) комплексов 17-22

Спектры поглощения полученных комплексов **17-22** представлены на рисунке 35, в таблице 9 представлены спектроскопические данные. Полосы в УФ области образованы $\pi-\pi^*$ переходами лигандов. В области 285 нм перекрываются полосы переходов фрагментов 1,10-фенантролина и пиридина из разных лигандов [215, 216]. В области 320-380 нм проявляются $\pi-\pi^*$ переходы 2-замещенных 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролиновых лигандов, о чем можно судить, сравнивая спектры поглощения комплексов и соответствующих лигандов. Увеличение донорной

способности заместителя во 2-м положении имидазольного кольца приводит к батохромному сдвигу полосы соответствующего π - π^* перехода как в лиганде, так и в комплексах **17-20**. В видимой области комплексы **17-20** демонстрируют набор из двух полос MLCT-природы. Первая длинноволновая полоса (457-460 нм) соответствует переходу $d(\text{Ru})-\pi^*(2\text{-замещенный имидазо}[4,5-f][1,10]\text{фенантролиновый лиганд})$, в то время как менее интенсивная полоса при 425 нм связана с переходом $d(\text{Ru})-\pi^*(\text{bpy})$. Комплексы **18** и **20**, содержащие лиганды с электрон-донорными заместителями (фрагмент диметиламина или второе тиюфеновое ядро), демонстрируют небольшой сдвиг первой полосы MLCT в красную область до 460 нм по сравнению с **17** и **19** соответственно. В случае комплексов **21, 22** в видимой области, вероятно, накладываются MLCT- и π - π^* внутрилигандные переходы, что отражается в широких максимумах при 475 и 488 нм соответственно.

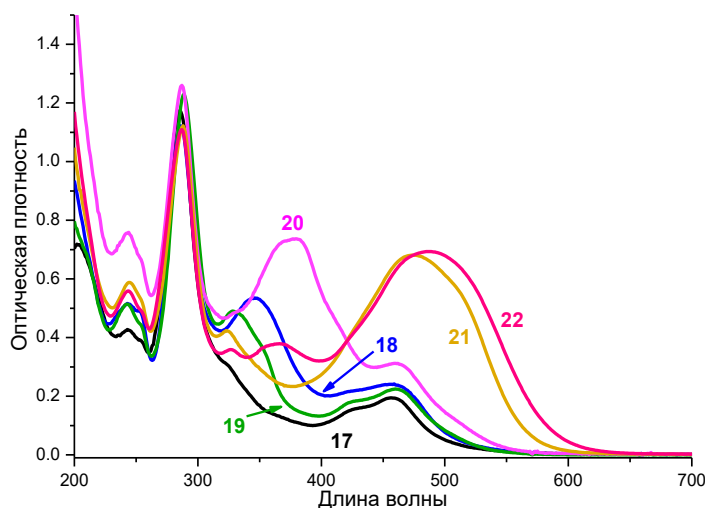


Рисунок 35. Электронные спектры поглощения комплексов **17-22** в метаноле, $C_{17-22}=1.5 \cdot 10^{-5}$ М.

Таблица 10. Спектроскопические данные для комплексов **17-22** в метаноле.

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{флуо}}$, нм	Φ , % (Φ , дегаз. р-р., %)	τ , нс (доля, %), насыщенный воздухом р-р.	τ , нс (доля, %), дегазированный р-р.
17	285, 322, 425, 457	608	1.36 (5.82)	201 (100)	939 (100)
18	286, 346, 425, 459	606	0.16 (0.43)	162 (100)	520 (35); 880 (65)
19	289, 327, 425, 460	605	0.64 (1.88)	120 (81); 231 (19)	462 (90); 1157 (10)
20	287, 380, 425, 462	614	0.02 (0.12)	198 (100)	957 (97); 15400 (3)
21	287, 327, 475	626, 667	0.95	0.4 (87); 2 (13)	-
22	287, 327, 366, 488	685	0.19	0.2 (52); 1.2 (48)	-

Комплексы **17-22** слабо люминесцируют при комнатной температуре. Спектры люминесценции представлены на рисунках П52-П57 в Приложении. Спектры испускания **17-20**

содержат широкую полосу с максимумом 605-614 нм, комплекс **21** демонстрирует еще более широкую эмиссию с двумя максимумами при 626 и 667 нм, люминесценция **22** низко интенсивна и максимально смещена в красную область. При комнатной температуре интенсивность испускания рутениевых комплексов значительно снижена, однако квантовый выход возрастает в дегазированном метаноле. Данное обстоятельство связано с эффективным тушением люминесценции растворенным кислородом. Комплексы Ru(II) испускают с триплетного $^3\text{MLCT}$ -состояния, которое характеризуется высоким временем жизни, за которое большая часть возбужденных молекул успевает передать энергию растворенному газу. [217, 218] Комплексы **17-20** демонстрируют времена жизни люминесценции в насыщенных воздухом растворах более 100 нс, которые увеличиваются до 460-1160 нс после дегазации, что подтверждает триплетную природу испускающего возбужденного состояния (рис. П58-П64 в Приложении). Комплекс **20** (рисунок 36) дополнительно обладает замедленной фосфоресценцией ($\tau=15.4$ мкс), которая вероятно связана с наличием $^3(\pi-\pi^*)$ состояния [219]

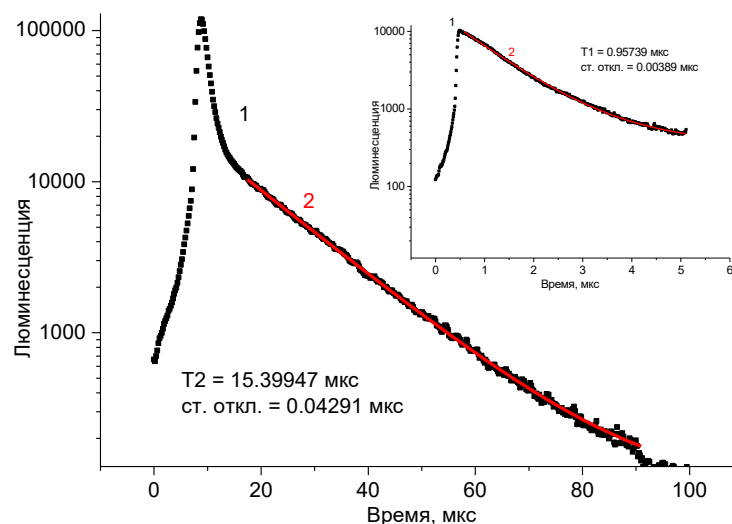


Рисунок 36. Кинетика затухания фосфоресценции **20** ($\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм, 1, черный) в дегазированном метаноле и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая долгоживущей компоненты затухания (2, красный), логарифмическая шкала. Вставка: кинетика затухания фосфоресценции **20** (тот же раствор и параметры возбуждения, 1, черный) в дегазированном метаноле на шкале 0-5 мкс и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая короткоживущей компоненты затухания (2, красный), логарифмическая шкала. T1, T2 – времена жизни фосфоресценции.

Комплексы **21** и **22** в насыщенном воздухом растворе демонстрируют значительно более короткие времена жизни возбужденных состояний, их испускания нельзя с полной уверенностью отнести к фосфоресценции с $^3\text{MLCT}$ уровня. Мы предполагаем, что в результате перекрывания $\pi-\pi^*$ внутрилигандных переходов и $d(\text{Ru})-\pi^*$ MLCT переходов (причем внутрилигандные переходы характеризуются более высокими значениями коэффициента экстинкции),

преимущественно образуются $^1(\pi-\pi^*)$ возбужденные состояния, локализованные на имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащих лигандах, которые релаксируют в основное путем быстрой флуоресценции. Небольшая доля испускания полученных в результате возбуждения триплетных состояний тушится при столкновениях с молекулами растворителя и кислорода.

С целью обнаружения триплетных возбужденных состояний комплексов **21** и **22** были получены их спектры люминесценции в замороженных растворах (рис. 37). В замороженных образцах из-за ограниченной подвижности молекул практически отсутствует тушение любых видов люминесценции растворенным кислородом.

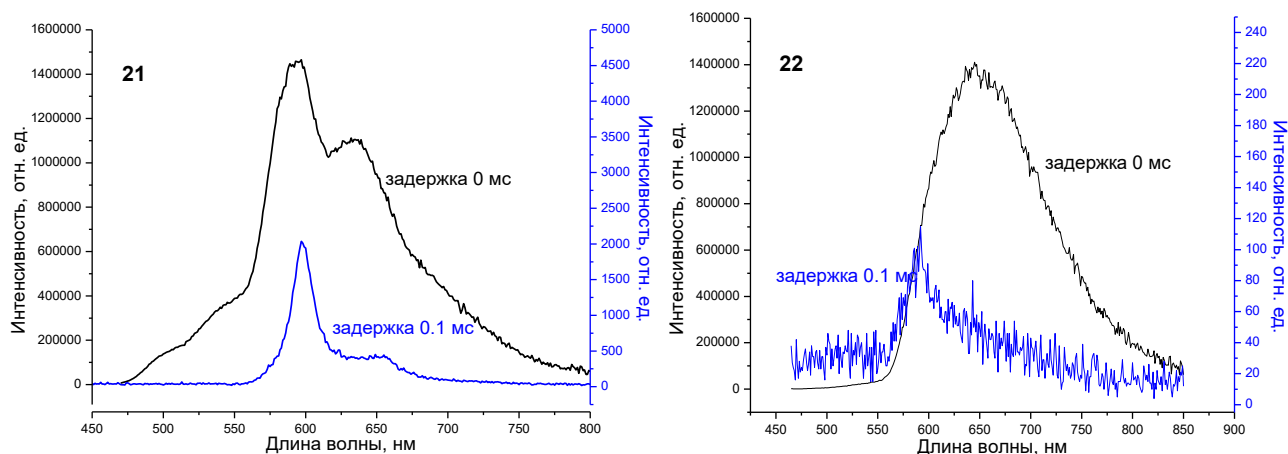


Рисунок 37. Спектры люминесценции комплексов **21** (слева) и **22** (справа) при 77 К в метаноле $\lambda_{\text{возб}}=455$ нм. Синим цветом показаны спектры, зарегистрированные с задержкой в 0.1 мс после возбуждающей вспышки, черным – без задержки.

Интенсивность испускания комплексов **21** и **22** при замораживании растворителя увеличилась, спектральные данные комплексов **21** и **22** в замороженном состоянии собраны в таблице 11.

При 77 К спектр испускания комплекса **21** с максимумами 600, 630 нм имеет выраженную колебательную структуру, характерную для MLCT полипиридиновых комплексов рутения, [220] также в синей области спектра наблюдается плечо с локальным максимумом 530 нм, предположительно относящееся к другому типу испускания. В спектре фосфоресценции с задержкой после возбуждающего импульса излучения лампы прибора в 0.1 мс присутствует узкая полоса с максимумами 597 и 630 нм и, в отличие от спектра без задержки, плечо на 530 нм не наблюдается. Из полученных спектральных данных для соединения **21** было сделано предположение о том, что замедленное испускание при 600-630 нм относится к процессу фосфоресценции и предположительно релаксации $^3\text{MLCT}$ состояния, а плечо при 500-530 нм к процессу флуоресценции с $^1(\pi-\pi^*)$ возбужденного состояния.

В случае комплекса **22**, по всей видимости, на длине волны максимума поглощения преимущественно возбуждается короткоживущая составляющая излучения, на это указывает

резкое падение интенсивности испускания после задержки в 0.1 мс. Важно отметить, что длина волны максимума испускания **22** после задержки составила 595 нм, а форма спектра схожа со спектром испускания **21** после аналогичной задержки.

Таким образом, при возбуждении в максимумы длинноволновых полос поглощения комплексов **21** и **22** в их стационарных спектрах испускания наблюдаются два излучающих состояния: долгоживущая компонента с максимумом около 600 нм, наблюдаемая после задержки 0.1 мс, и компонента, полностью затухающая за время, меньшее, чем 0.1 мс (с максимумами 530 нм для **21** и 645 нм для **22**). Были рассчитаны времена жизни данных компонент (рис. П65-П70 в Приложении).

Таблица 11. Спектральные данные испускания комплексов **21** и **22** в метаноле при 77 К.

Комплекс	$\lambda_{\text{возб}}$, нм	$\lambda_{\text{регистр}}$, нм	τ
21	455	598	2.28 мс
	455	500	0.32 нс
22	455	585	0.48 мс
	455	685	1.7 нс

Полученные времена жизни долгоживущих компонент **21** и **22** аномально высокие. Типичные времена жизни $^3\text{MLCT}$ возбужденных состояний Ru(II) комплексов в замороженных растворах – десятки мкс, что на два порядка величины меньше зафиксированных для **21** и **22**. Единицы мс наблюдаются при условии наличия близкого по энергии $^3(\pi-\pi^*)$ возбужденного состояния на лиганде. [221].

3.6.2. Электрохимические свойства и перенос электрона на полупроводниковую матрицу Ru(II) комплексов 17-20

Для исследований процесса фотосенсибилизации полупроводниковых оксидных матриц были выбраны комплексы **17-20**. Комплексы **21** и **22** были отброшены, поскольку, как показано в предыдущем разделе, при возбуждении некоторая часть молекул этих комплексов (в случае **22** – большая) переходит в синглетные состояния с короткими временами жизни, что негативно скажется на эффективности фотосенсибилизации.

Потенциалы окисления и восстановления и энергии ВЗМО-НСМО комплексов **17-20** определяли методом циклической вольтамперометрии, данные измерений приведены в таблице 12, вольтамперограммы приведены на рис. П71 в Приложении.

Таблица 12. Электрохимические данные и рассчитанные значения ВЗМО-НСМО комплексов **17-20** с 0.1 М ТВАР в качестве вспомогательного электролита в ацетонитриле. Потенциалы измерены относительно $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{вод. нас.}}$ электрода сравнения.

Комплекс	$E_{1/2}(\text{восст}), \text{В}$	$E_{1/2}(\text{окисл}), \text{В}$	$E_{\text{ВЗМО}}, \text{эВ}$	$E_{\text{НСМО}}, \text{эВ}$
17	-1.26/-1.20	1.13	-3.47	-6.10
	-1.48/-1.40	1.37		
	-1.72 мал	1.48		
	-1.96			
18	-1.18/-1.12	1.01	-3.55	-6.07
	-1.35/-1.30	1.34		
	-1.61	1.47		
	-1.94			
19	-1.30/-1.24	1.10	-3.43	-6.10
	-1.51/-1.45	1.37		
	-1.97/-1.87			
20	-1.27/-1.21	1.23	-3.46	-6.15
	-1.48/-1.41	1.42		
	-1.96/-1.84	1.52		

Вольтамперограммы комплексов **17-20** содержат три необратимые волны окисления и три или четыре волны восстановления. Все наблюдаемые процессы восстановления локализованы на лигандах. Первые два потенциала восстановления связаны с восстановлением имидазо[4,5-f[1,10]фенантролин-содержащего лиганда, поскольку он восстанавливается легче, чем бипиридиновый (bpy). В случае комплексов **18** и **20** слабый сдвиг потенциалов восстановления относительно **17** и **19** связан с донорными свойствами диметиламино-группы и второго тиофенового ядра, которые повышают π^* уровень координированного лиганда. Два принятых в ходе процесса восстановления электрона делокализуются в комплексе с образованием стабильных во времени частиц $\text{Ru}^{2+}[(\text{bpy})_2\text{L}]^{-\bullet}$ и $\text{Ru}^{2+}[(\text{bpy})_2\text{L}]^{2-}$, где L – лиганды **1, 2, 5, 6**. Третий потенциал восстановления для всех комплексов находится в области -1.96 В, что очень близко к полученному ранее для комплекса $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ значению потенциала восстановления bpy [95].

Первая волна окисления для комплексов **17-20** двухэлектронная и необратимая, она соответствует окислению двух хлорид-анионов ($2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$), и только после окисления галогенид-анионов анодный процесс протекает по донорной части комплекса. Вероятно

использование 1-го потенциала окисления не совсем правомерно для расчета энергии ВЗМО из электрохимических данных, поэтому был использован 2-ой анодный потенциал. Потенциалы окисления находятся в области от +1.34 до +1.42 и связаны с одноэлектронным окислением металл-центрированной ВЗМО.

Для эффективного переноса электрона с возбужденного органического красителя в зону проводимости необходимо, чтобы НСМО красителя лежала выше по энергии зоны проводимости полупроводника, а ВЗМО должна находиться между зон валентности и проводимости полупроводника. На рисунке 38 изображено взаимное расположение рассчитанных из электрохимических данных уровней МО красителей и зон валентности и проводимости полупроводниковых оксидов, согласно [222, 223]. Разница между НСМО красителей и нижним краем полосы проводимости для SnO_2 на 0.7 эВ больше, чем для In_2O_3 , что, как ожидается, приведет к более эффективному переносу электрона на оксид олова.

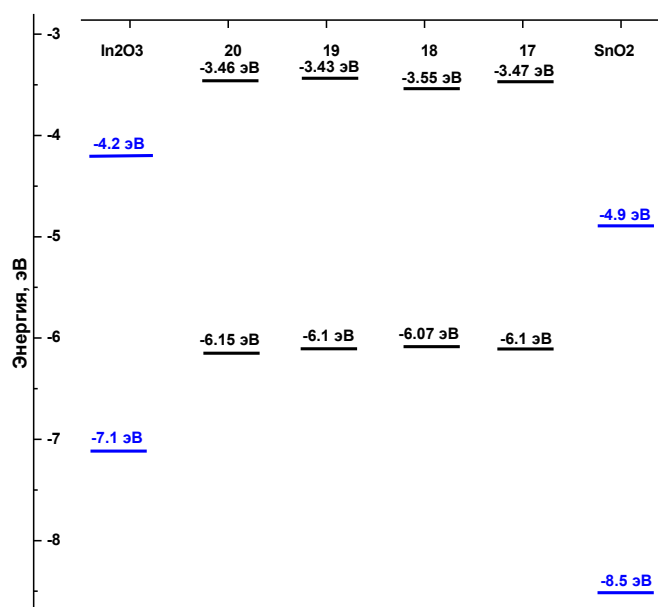


Рисунок 38. Взаимное расположение уровней энергии ВЗМО-НСМО комплексов **17-21** (черный) и зон валентности и проводимости полупроводниковых оксидов (синий)

Комплексы **17-20** были нанесены на наночастицы полупроводниковых оксидов SnO_2 и In_2O_3 . Методика синтеза наночастиц и нанесения органических фотосенсибилизаторов описана в работе [213]. Для предварительного доказательства возможности переноса электрона с органического модификатора на полупроводник были исследованы оптические и фотоэлектрические свойства гибридных материалов $20 \cdot \text{SnO}_2$ и $20 \cdot \text{In}_2\text{O}_3$. Комплекс **20** был выбран, как демонстрирующий наибольшее время жизни и наименьший квантовый выход люминесценции. Влияние модификации комплексом **20** на оптические свойства гибридных материалов отражается в видимой области спектра. Результаты представлены на рис. 39.

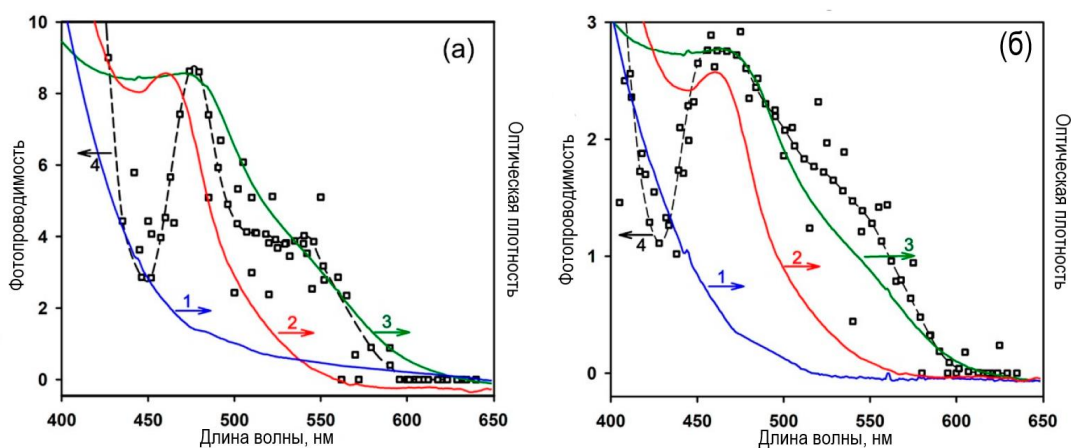


Рисунок 39. Спектры поглощения полупроводникового оксида (1), комплекса **20** в растворе (2), гибридного материала на основе **20** (3) и фотопроводимость (4) образцов **20**·In₂O₃ (а) и **20**·SnO₂ (б).

В обоих гибридных материалах благодаря наличию органического модификатора появляется интенсивная полоса поглощения с максимумом 472 нм. Она батохромно смещена относительно максимума поглощения **20** в растворе на 10 нм. Несмотря на то, что компоненты гибридных материалов по отдельности не имеют интенсивного поглощения на длинах волн более 500 нм, сами композитные материалы демонстрируют широкое плечо поглощения в области 510–620. Данное явление может быть вызвано агрегацией молекул комплекса **20** на поверхности полупроводника [224]. Фотопроводимость гибридных материалов в видимой области спектра повышается от 600 нм и достигает максимума при 480–500 нм. Форма спектров фотопроводимости согласуется со спектрами поглощения композитных материалов. Это позволяет заключить, что фотовозбуждение органического комплекса сопровождается переносом электрона с **20** на полупроводниковые оксидные матрицы.

Для дальнейшего исследования процесса переноса электрона гибридные материалы в виде суспензии в н-бутаноле помещали на пластины стекла, затем испаряли растворитель при 50°C на воздухе в течение 2 часов и изучали разрешенную во времени люминесценцию полученных толстых пленок на стекле на различных временных шкалах. На рис. 40 слева представлен процесс затухания люминесценции образца гибридного материала **19**·SnO₂ во времени на шкале 5 мкс. В излучении видны две составляющие: быстро затухающая коротковолновая компонента в области 560–620 нм и долгоживущая с максимумом около 670 нм, что соответствует фотону с энергией 1.85 эВ. На рисунке 40 справа представлен спектр долгоживущей компоненты. Необходимо отметить, что короткоживущая «сине-сдвинутая» компонента не регистрируется на данной временной шкале 5 мкс.

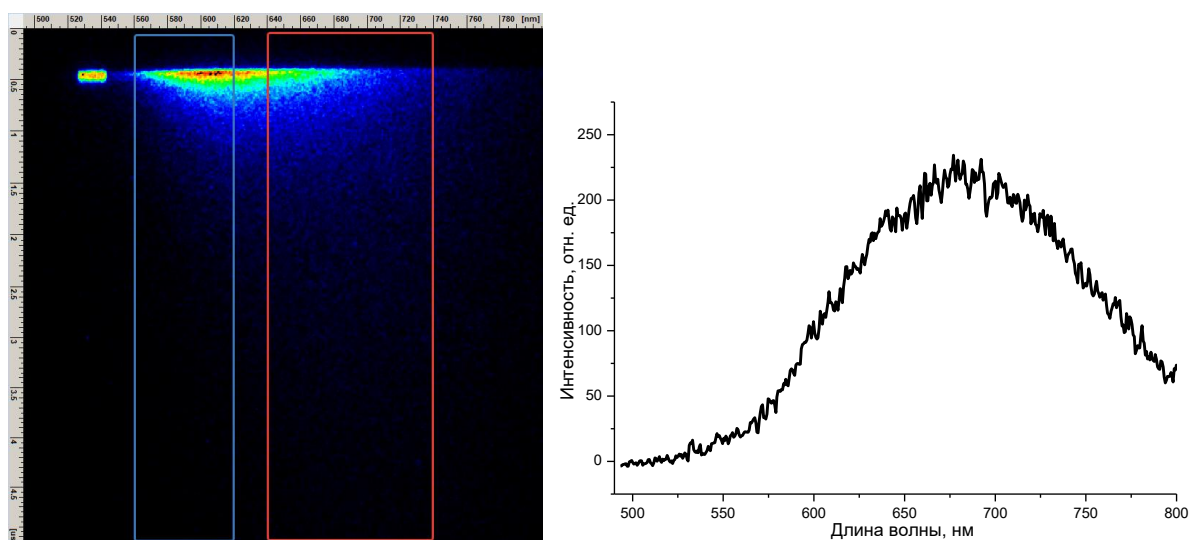


Рисунок 40. Слева: карта интенсивности люминесценции во времени по длинам волн гибридного материала $\mathbf{19} \cdot \text{SnO}_2$ на стекле на шкале 5 мкс, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм. Прямоугольниками обозначены компоненты с разным временем затухания. Справа: спектр «красной» компоненты, полученный интегрированием карты интенсивностей по длинам волн на промежутке 1.5-5 мкс.

«Синяя» компонента для комплексов **17-20** регистрируется во временном масштабе 50 нс, ее спектр для композита $\mathbf{19} \cdot \text{SnO}_2$ приведен на рисунке 41. Важно отметить, что форма и положение пика полностью совпадают со спектром люминесценции комплекса **19** в растворе, поэтому «синяя» компонента испускания была отнесена к фосфоресценции с $^3\text{MLCT}$ возбужденного состояния комплекса. Аналогичная картина испускания наблюдается для всех гибридных материалов.

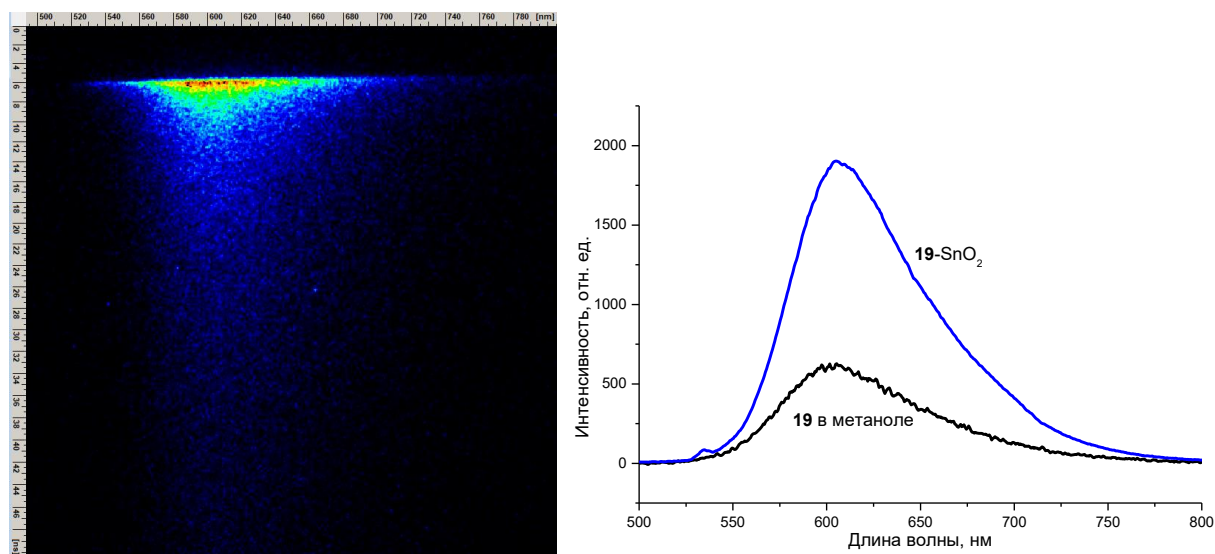


Рисунок 41. Слева: карта интенсивности люминесценции во времени по длинам волн толстой пленки гибридного материала $\mathbf{19} \cdot \text{SnO}_2$ на стекле на шкале 50 нс, $\lambda_{\text{возб}} = 460$ нм. Справа: спектр испускания комплекса **19** в растворе метанола (черный) и спектр «синей» компоненты испускания гибридного материала $\mathbf{19} \cdot \text{SnO}_2$, полученный интегрированием карты интенсивностей по длинам волн по всей временной шкале (синий)

Согласно работам [225] в оксидах олова и индия между зонами валентности и проводимости находится множество поверхностных и внутренних дефектов, как донорной, так и акцепторной природы. Поверхностные дефекты вызваны наличием кислородных вакансий, образующихся в ходе отжига образцов наночастиц. Во многих теоретических работах подчеркивается наличие донорных дефектов вблизи нижнего края полосы проводимости In_2O_3 , причем авторы сообщают о различных положениях этих дефектов относительно нижнего края зоны проводимости: 0.055 eV и 0.094 eV в статье [226], около 0.7 эВ в работе [227] и т.д. Также сообщается о дефектах акцепторного характера, [228, 229] но их точное положение в запрещенной зоне не освещается. В случае SnO_2 , в работе [230] сообщается о наборе донорных уровней, лежащих на 0.15-0.3 eV ниже минимума полосы проводимости, а также о двух поверхностных акцепторных уровнях на 2.2 и 2.7 эВ ниже минимума полосы проводимости. Таким образом, для SnO_2 разница между донорными и акцепторными дефектами составляет 2.05-1.90 и 2.55-2.40 эВ для двух разных акцепторных поверхностных состояний.

Возвращаясь к полученным гибридным материалам, конкурентным процессом для испускания с $^3\text{MLCT}$ -состояния комплекса является перенос электрона в зону проводимости полупроводниковых оксидов. Была предложена следующая схема процесса, происходящего в гибридных материалах при возбуждении в полосу поглощения красителя (рис. 42).

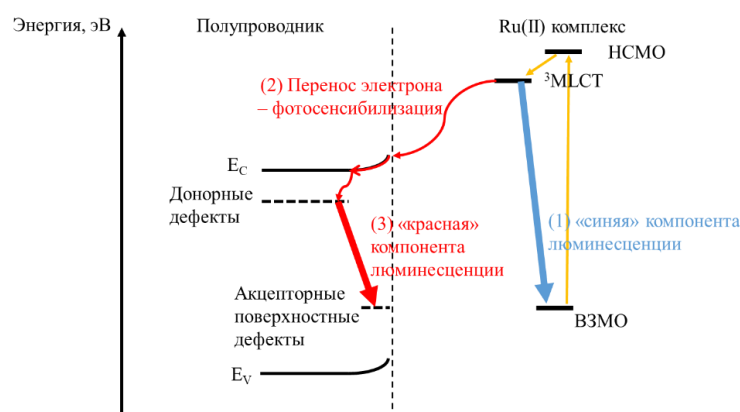


Рисунок 42. Схематическое изображение процессов, происходящих на поверхности гибридных материалов после возбуждения в полосу поглощения комплексов.

После фотовозбуждения комплекс Ru(II) переходит на $^3\text{MLCT}$ -уровень, откуда начинаются два конкурирующих процесса: (1) фосфоресценция и релаксация в основное состояние и (2) перенос электрона в зону проводимости полупроводника. Процесс переноса не является излучательным, поэтому его невозможно прямо зафиксировать оптическими методами, однако об его эффективности можно судить по скорости затухания «синей» компоненты люминесценции. Для оценки эффективности фотосенсибилизации мы определяли наименьшее время жизни испускающего возбужденного состояния гибридных материалов на шкале 50 мкс, на которой разрешается быстро затухающая коротковолновая компонента излучения. (рисунки

П72-П79 в Приложении), интегрирование по времени проводили в границах длин волн 560-620 нм, с целью максимально отсечь длинноволновую компоненту. Чем меньше значение данного времени жизни, тем эффективнее перенос электрона в зону проводимости полупроводникового оксида, полученные данные представлены в таблице 13.

Таблица 13. Времена жизни короткоживущих «синих» компонент испускания гибридных материалов в нс, $\lambda_{\text{возб.}} = 460$ нм.

	17	18	19	20
SnO ₂	3.1	1.3	1.8	0.7
In ₂ O ₃	3.9	2.0	2.3	0.9

Лучшую фотосенсибилизирующую способность демонстрирует комплекс **20**. Важно отметить, что в серии **17**→**19**→**18**→**20** увеличивается донорная способность имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащего лиганда и в той же последовательности увеличивается эффективность переноса электрона. Для всех органических красителей перенос электрона на In₂O₃ затруднен по сравнению с SnO₂, вероятно по причине большей электронной плотности около зоны проводимости оксида индия. Согласно публикации [228] уровень Ферми In₂O₃ расположен на 0.02 эВ выше нижнего края полосы проводимости, это свидетельствует о большом количестве донорных уровней вблизи полосы проводимости и даже слабом заселении нижних уровней полосы проводимости, что отражается в затруднении переноса электрона с фотосенсибилизатора в полосу проводимости.

После переноса на поверхность полупроводника электрон последовательно релаксирует на донорные дефектные уровни, откуда затем захватывается поверхностными акцепторными дефектами с испусканием фотона. Это излучение мы относим к «красной» люминесценции (3 на рис. 42), поскольку, как было сказано ранее, в SnO₂ разница между донорными и акцепторными дефектами составляет около 2.05-1.90 эВ, что хорошо согласуется с зафиксированной длиной волны испускания 660-680 нм. При таком процессе не восстанавливается заряд органического фотосенсибилизатора. Возможен частичный перенос электронов с близких к поверхности донорных уровней полупроводника на дырки, образовавшиеся на месте органических красителей в результате фотосенсибилизации, однако концентрация таких дефектов не велика.

Неполное восстановление заряда комплекса на поверхности подтверждается результатами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). На рисунке 43 представлены спектры высокого разрешения РФЭС образцов комплекса **17** и гибридных материалов на его основе. Полученный спектр (коричневая кривая) программным методом был разложен на пики C 1s и Ru 3d электронов. Оранжевая, зеленая и фиолетовая компоненты соответствуют электронам углерода в составе органических соединений. [231, 232] Широкие и низкие пики при 280.5 и 284.7

эВ в спектре комплекса **17** соответствуют $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$ спин-орбитальным компонентам рутения соответственно, что подтверждает его степень окисления +2. [233] Пики Ru 3d в образцах $\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{17}$ и $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{17}$ смещены в сторону большей энергии связи на 0,7 и 1,2 эВ соответственно по сравнению с комплексом **17**. Это может быть связано с переносом заряда с комплекса **17** на полупроводниковую матрицу и его частичным окислением от Ru^{+2} до Ru^{+3} или Ru^{+4} [233-235]

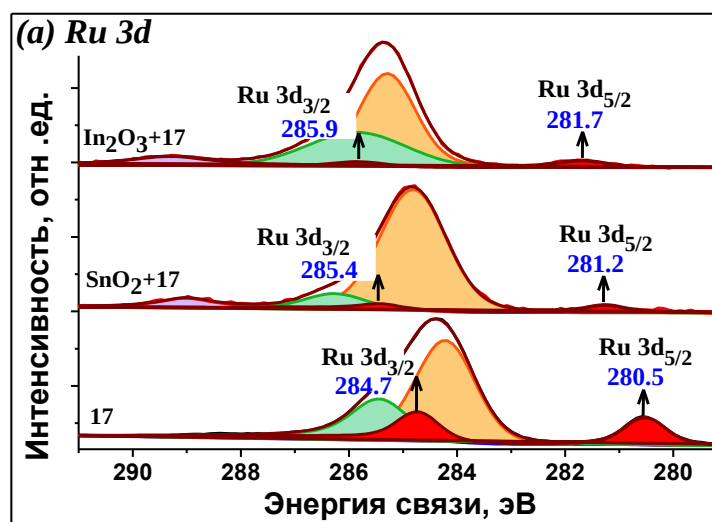


Рисунок 43. Спектры РФЭС комплекса **17** и гибридных материалов на его основе.

Эффективность фотосенсибилизации SnO_2 подтверждается исследованиями проводимости гибридных материалов и не модифицированных образцов полупроводниковых оксидов. Значения сопротивления образцов при облучении синим светодиодом с длиной волны 470 нм представлены в таблице 14. Модификация поверхности оксида олова комплексами **17-20** привела к снижению сопротивления и росту проводимости образцов при облучении синим светом. Однако в случае оксида индия все органические красители вызвали рост сопротивления по сравнению с не модифицированным образцом.

Таблица 14. Значения электрических сопротивлений полупроводниковых матриц и гибридных материалов при облучении синим светодиодом с длиной волны 470 нм.

Образец	In_2O_3	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{17}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{18}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{19}$	$\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{20}$
Сопротивление при комн. темп. на воздухе, МОм	0.013	3.7	2.1	2.3	0.36
Образец	SnO_2	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{17}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{18}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{19}$	$\text{SnO}_2 \cdot \mathbf{20}$
Сопротивление при комн. темп. на воздухе, МОм	26.2	14.7	2.5	6.5	0.8

Согласно [236] для оксида индия наблюдается нехарактерный для полупроводников p-типа изгиб зон проводимости и валентности в сторону меньших энергий у поверхности и рост числа носителей заряда в приповерхностном слое (рис. 44 (а)). Оксид олова же демонстрирует типичную для полупроводников p-типа модель приповерхностного изгиба зон с ростом числа носителей при движении от поверхности в объем (рис. 44 (б)) [237].

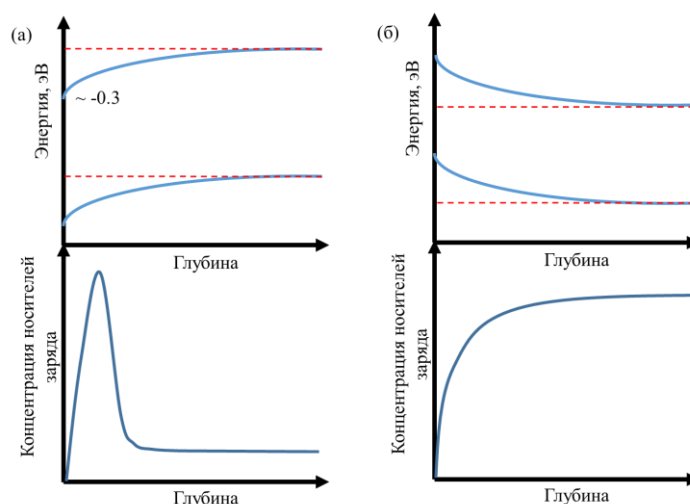


Рисунок 44. Схематическое изображение изгиба зон и распределения носителей зарядов в зависимости от глубины материала (а) In_2O_3 , (б) SnO_2 .

Таким образом, инжекция дополнительных электронов в поверхностный слой In_2O_3 с фотосенсибилизатора затруднена, но, когда она все же происходит, из-за изгиба полос в приповерхностном слое не происходит перенос носителя заряда в объем. Электрон остается на поверхности, его захватывает сорбированный на поверхности кислород, и он не участвует в увеличении проводимости. При этом большое количество донорных дефектов, расположенных близко к поверхности с энергией немного ниже полосы проводимости, легко отдают электроны молекулам органического красителя, восстанавливая его заряд, при этом они перестают участвовать в проводимости и сопротивление гибридного образца растет по сравнению с не модифицированным оксидом индия.

На рис. 45 показаны спектры РФЭС нанокристаллического In_2O_3 и гибридного материала $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot \mathbf{17}$ в области O 1s электронов атомов кислорода в составе полупроводниковой матрицы. Деконволюция пика O 1s показала две компоненты с энергиями связи 530.4 и 532 эВ. Пик при 530,4 эВ соответствует решеточным ионам кислорода в структуре In_2O_3 , а второй – кислороду, хемосорбированному на поверхности, и кислороду в составе ОН-групп [238, 239]. Сенсибилизация In_2O_3 комплексом **17** приводит к увеличению вклада более высокой энергетической составляющей O 1s электронов с 31% до 48%, что доказывает образование большего количества хемосорбированного на поверхности кислорода. Также наблюдается

химический сдвиг в сторону более низкой энергии связи, который может быть связан с переносом электронов из комплекса **17** (3d-орбитали Ru).

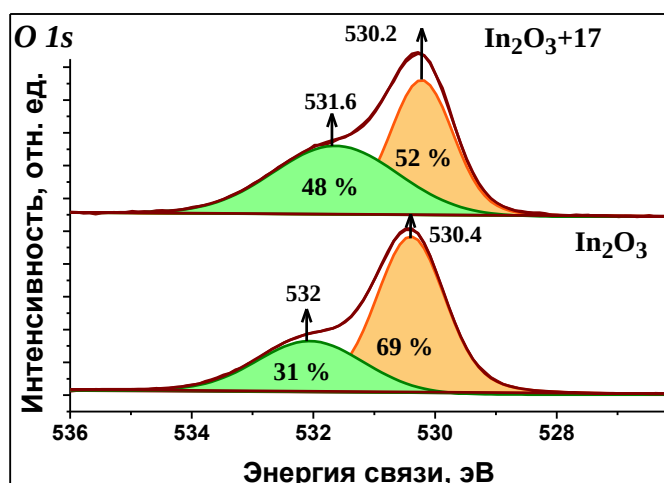


Рисунок 45. Спектры РФЭС нанокристаллического In_2O_3 и гибридного материала $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 17$.

Красную долгоживущую компоненту испускания гибридов на основе In_2O_3 , как и для SnO_2 , мы относим к переносам электрона между дефектами различной природы внутри запрещенной зоны, однако из-за расхождения между данными различных авторов, не можем соотнести с каким-либо конкретным переходом. Данная компонента для всех гибридов на основе In_2O_3 более интенсивна, чем для гибридов на оксиде олова (рис. 46), что мы связываем с большим количеством дефектов внутри запрещенной зоны оксида индия.

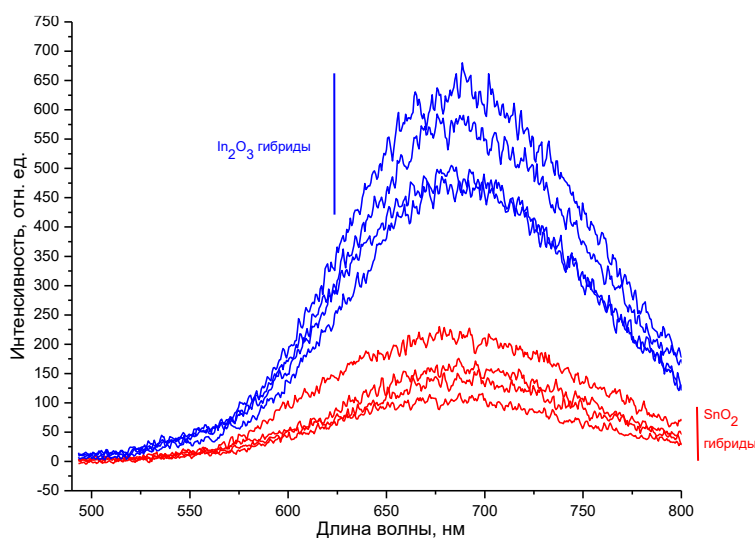


Рисунок 46. Спектры «красных» компонент гибридных материалов на основе In_2O_3 (синий) и SnO_2 (красный), полученные интегрированием карт интенсивностей по длинам волн на промежутках 1.5-5 мкс. Временной промежуток выбран так, чтобы к его началу интенсивность «синей» компоненты была минимальна.

Таким образом, нанесение на поверхность наночастиц оксида олова полипиридиновых рутениевых комплексов с имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащим лигандом приводит к

увеличению проводимости при облучении в полосу поглощения красителя. Проводимость возникает в результате инжекции электрона в зону проводимости полупроводника с НСМО органического комплекса, причем, чем более донорный имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-содержащий лиганд в составе комплекса, тем более эффективен перенос электрона. В случае оксида индия, нанесение комплексов Ru (II) **17-20** привело к снижению проводимости, по-видимому, по причине особого строения приповерхностного слоя полупроводника.

Композиты на основе комплексов **18-20** были использованы в качестве чувствительных элементов газовых сенсоров на диоксид азота. При взаимодействии NO₂ с поверхностью оксида олова или индия повышается электрическое сопротивление полупроводникового материала, поскольку молекулы газа обладают сильными акцепторными свойствами и принимают на себя электроны, снижая проводимость. Повышение сопротивления является сенсорным сигналом. При комнатной температуре адсорбция NO₂ на поверхности оксидов олова и индия необратима и сопротивление чувствительного элемента не восстанавливается до своего первоначального значения в потоке воздуха, не содержащего газа-аналита. Гибридные материалы на основе комплексов **18-20** оказываются способны к обратимой адсорбции NO₂ при облучении светом видимого диапазона при комнатной температуре.

На рис. 47 представлено изменение сопротивления гибридных материалов в зависимости от содержания NO₂ в газовой фазе. Режим измерений был следующий: при данной концентрации NO₂ светодиод был выключен в течение 2 мин, при этом сопротивление нарастало из-за адсорбции газа-акцептора, достигая максимального значения R_{dark}, затем включался светодиод, газ десорбировался, сопротивление падало до минимального значения R_{light} (рис. 47 внизу) Такой цикл повторялся 10-15 раз, затем переходили к следующей концентрации NO₂, она представлена на рисунке в ppm.

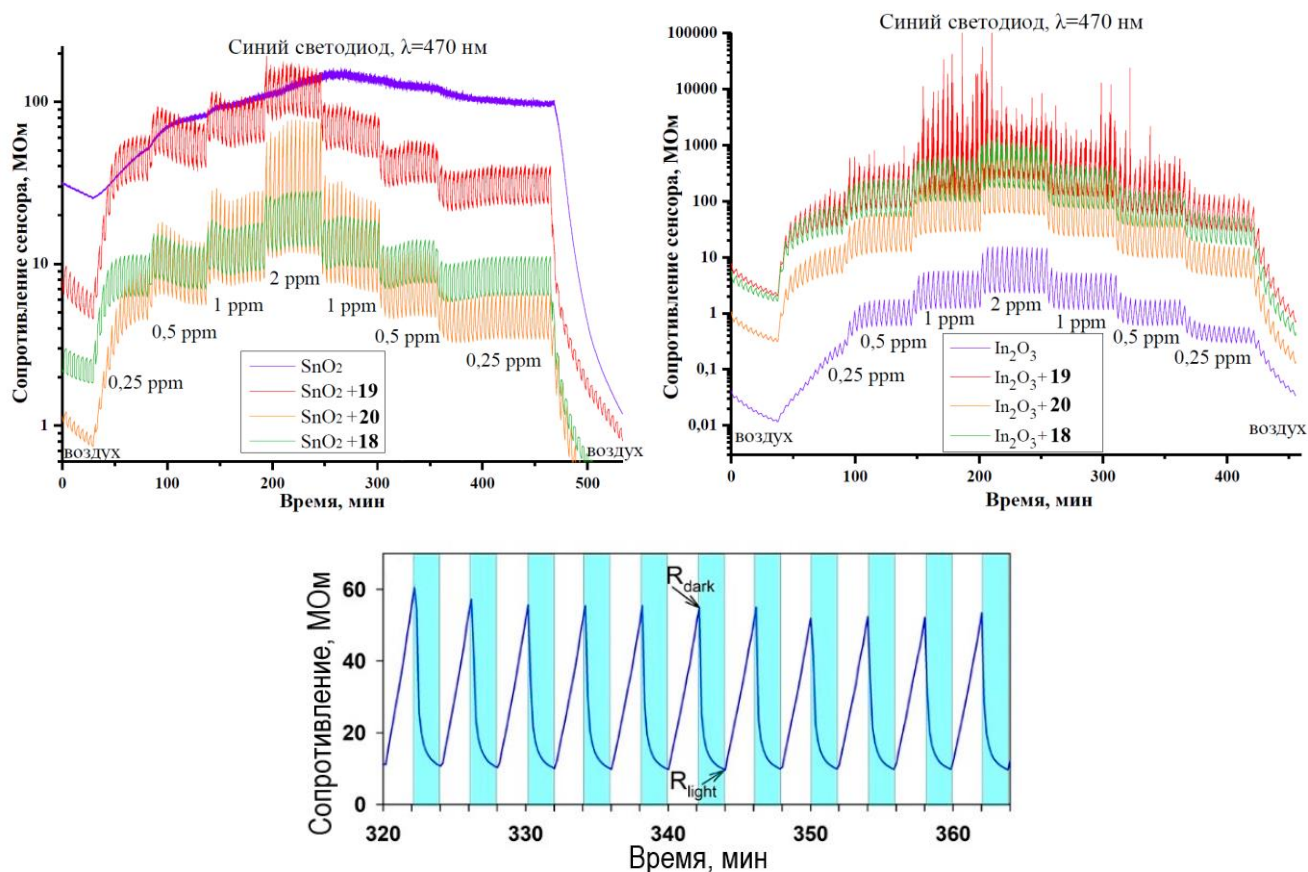


Рисунок 47. Вверху: изменения сопротивления немодифицированных оксидов олова (слева) и индия (справа) и гибридных материалов на их основе в зависимости от содержания NO_2 в атмосфере в условиях периодической подсветки синим светодиодом. Внизу: увеличенное изображение изменения сопротивления гибрида $\text{In}_2\text{O}_3\cdot\mathbf{20}$ в присутствии 0.5 ppm NO_2 , окрашенные области соответствуют периоду подсветки.

Все образцы за исключением немодифицированного SnO_2 демонстрируют фоточувствительность: снижение сопротивления при включении подсветки и его возврат к исходному значению в данной атмосфере при выключении. Величина эффективного фотоотклика ($R_{\text{dark}}/R_{\text{light}}$) и темновое сопротивление растут при увеличении концентрации NO_2 . Важно отметить, что для гибридов на основе SnO_2 сопротивления при одинаковых концентрациях газа-аналита очень близки, причем как при увеличении, так и снижении концентрации. При увеличении концентрации аналита в воздухе растет величина сенсорного сигнала (отношение темновых сопротивлений в присутствии NO_2 и в чистом воздухе $R_{\text{dark}}(x \text{ ppm})/R_{\text{dark}}(0 \text{ ppm})$) – величина, демонстрирующая как материал реагирует на состав атмосферы. Таким образом, модификация поверхности оксида олова красителями **18-20** позволяет использовать полученные гибридные материалы в качестве газовых сенсоров на NO_2 при облучении синим светодиодом.

В случае композитных материалов на основе In_2O_3 модификация органическими комплексами привела к общему росту сопротивления сенсора. При содержании газа-аналита 2

ppm гибридные материалы демонстрируют сопротивление порядка 1 ГОм, что близко к пределу измерений прибора. Результаты измерения сопротивлений **19**·In₂O₃ превысили данное значение, что привело к большой погрешности измерений. Все же, необходимо отметить, что модификация поверхности оксида индия комплексами **18-20** привела к значительному увеличению сенсорного сигнала (363 для немодифицированного In₂O₃ и 4875 для **20**·In₂O₃ при 2 ppm NO₂) при комнатной температуре.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Реагенты, методы анализа и очистки веществ

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C были зарегистрированы на спектрометрах «Bruker Avance-400», «Bruker Avance-500» и «Bruker Avance-600». Растворители – CDCl_3 , DMCO-d_6 , CD_3OD , CD_3CN . Химические сдвиги измеряли с точностью до 0.01 м.д., а константы спин-спинового взаимодействия с точностью до 0.1 Гц. ^1H - и ^{13}C -спектры расшифрованы с помощью двумерной ЯМР-спектроскопии COSY, HSQC, HMBC.

Масс-спектры в условиях электрораспыления при атмосферном давлении (ИЭР) регистрировали в режиме полного сканирования масс положительных ионов на tandemном динамическом масс-спектрометре Finnigan LCQ Advantage (США), оборудованным масс-анализатором с октапольной ионной ловушкой, насосом MS Surveyor, автосамплером Surveyor, генератором азота Schmidlin-Lab (Германия) и системой сбора и обработки данных с использованием программы X Calibur версии 1.3 фирмы Finnigan. Температура трансферного капилляра 150 °С, напряжение поля между иглой и противозлектродом 4.5 kV. Образцы концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л в растворе ацетонитрила или воды вводили в ионный источник прямого ввода со скоростью потока 50 мкл/мин через инжектор Reodyne с петлей на 20 мкл.

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

Масс-спектры электронного удара были записаны на приборе Finnigan Polaris Q (ионная ловушка). Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Образцы соединений в виде 1 масс. % раствора в CH_2Cl_2 или CHCl_3 (0.2 мкл) загружались в кварцевые микроампулы, которые вставлялись в обогреваемый наконечник штанги прямого ввода. Съемка термомасс-спектрограмм осуществлялась в процессе ступенчатого (через 50 °С) нагрева ампул от 50 до 150 °С. Перед проведением нагрева образцов в том же диапазоне температур обычно снималась термомасс-спектрограмма пустой ампулы, подтверждающая отсутствие каких-либо загрязнений ампулы и штанги.

Элементный анализ был сделан в лаборатории микроанализа Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова (Москва).

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

Контроль реакций осуществляли методом ТСХ на пластинках DC-Alufolien Kieselgel 60 F₂₅₄ и DC-Alufolien Aluminiumoxid 60 F₂₅₄neutral (Тип E). Колоночная хроматография

осуществлялась с использованием Kieselgel 60 (0.0063-0.100 mm), Kieselgel 60 (0.0063-0.200mm), Aluminium oxide 150 basic (type T) (0.0063-0.200mm) Aluminium oxide 90 active, neutral (activity 1) (0.0063-0.200mm).

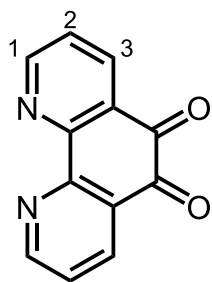
1,10-фенантролин, бромат калия, гидрокарбонат натрия, 5-бромтиофен-2-карбальдегид, бис(пинаколато)дибор, ацетат калия, [1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен]палладий (II) дихлорид, метилиодид, 4-метилпиридин, 2,2'-битиофен, оксихлорид фосфора, ацетат натрия, 2-метибензотиазол, метиловый эфир п-толуолсульфоновой кислоты, хлорная кислота, бром, водный раствор аммиака, серная кислота, ацетат аммония, бензальдегид, 4-(диметиламино)бензальдегид, 3,4-диметоксибензальдегид, тиофен-2-карбальдегид, тиофен-2,5-дикарбальдегид, пирролидин, гидроксид калия, пиридин, бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорид моногидрат, сульфат магния., сульфат натрия, перхлораты меди (II), железа (II), кадмия (II), кобальта (II), цинка и растворители (хлороформ, метанол, ДМФА, ацетонитрил, дихлорметан, гексан, этилацетат, уксусная кислота, диэтиловый эфир, этанол, ДМСО, бензол, н-бутанол, толуол) коммерчески доступны (Sigma Aldrich, Acros Organics, Merck, Экос-1) и использовались без дополнительной очистки.

5-амино-2-метилбензотиазол, 4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)бензальдегид были синтезированы ранее в нашей лаборатории.

4.2. Синтез

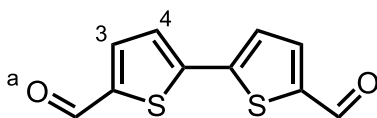
4.2.1. Синтез прекурсоров

1,10-фенантролин-5,6-дион (23)



1,10-фенантролин (1.5 г, 8.3 ммоль) растворяли в 19.4 мл 60% серной кислоты, затем небольшими порциями в течение 30 минут вводили бромат калия (1.524 г, 9.13 ммоль). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 20 ч, после чего выливали на лед и аккуратно нейтрализовали до pH 8 насыщенным раствором гидрокарбоната натрия. Выпавший осадок отфильтровывали и кипятили в хлороформе для растворения органического продукта. Полученную суспензию отфильтровывали, маточник упаривали, чистый продукт получали перекристаллизацией из метанола (1.39 г, 6.6 ммоль) в виде желтого осадка, выход 80%. $T_{пл.} = 255\text{ }^{\circ}\text{C}$, лит. данные 257°C [176]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 7.60 (дд, 2H, $^3J=4.7$, $^3J=7.9$) H(2); 8.52 (д, 2H, $^4J=1.9$, $^3J=7.9$) H(3); 9.13 (д, 2H, $^4J=1.8$, $^3J=4.7$) H(1).

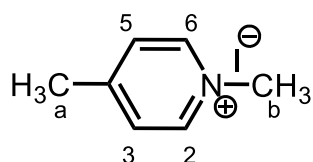
2,2'-дитиофен-5,5'-дикарбальдегид (25)



К раствору 1 г (5.23 ммоль) 5-бромтиофен-2-карбальдегида в 50 мл ДМФА добавляли 1.463 г (5.76 ммоль) бис(пинаколато)дибора, после чего смесь дегазировали 3 раза. Колбу заполняли аргоном и

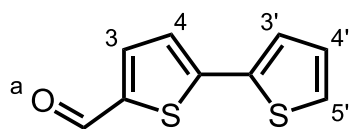
в токе инертного газа добавляли 1.537 г (15.69 ммоль) CH_3COOK и 128 мг (0.157 ммоль) $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ в качестве катализатора. Реакционную смесь повторно дегазировали, нагревали до 90°C и перемешивали 2 часа. Затем суспензию охлаждали до комнатной температуры, в токе аргона добавляли новую порцию 5-бром-2-карбальдегида (2 г, 10.46 ммоль), $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (128 мг, 0.1569 ммоль) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.77 г, 26.15 ммоль) и перемешивали ещё 7 часов при 90°C . После окончания реакции реакцию смесь упаривали досуха, растворяли остаток в хлороформе, промывали водой и сушили над прокаленным MgSO_4 . Затем упаривали растворитель, полученный темно-коричневый осадок кипятили в 35 мл ацетонитрила. Фильтрацией выделили 783 мг (3.52 ммоль) целевого продукта **25** в виде тёмно-коричневого порошка. Выход 67%, т.пл. $211\text{--}213^\circ\text{C}$, лит. данные $212\text{--}214^\circ\text{C}$ [240]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ ; м.д., J/Гц): 7.43 (д, 2H, $^3J = 3.9$) H(4); 7.73 (д, 2H, $^3J = 3.9$) H(3); 9.93 (с, 2H) H(a). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 126.47, 136.92 (CH), 143.84, 144.81 (C), 182.55 (CHO).

1,4-диметилпиридиний йодид (28)



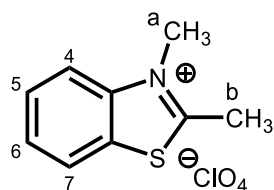
Метилйодид (0.015 моль, 1.40 г) медленно добавили к раствору 4-метилпиридина (0.022 моль, 3.12 г), нагрели до $35\text{--}38^\circ\text{C}$ и поддерживали такую температуру в течение 3 ч. Фильтрованием получили 3,82 г белого осадка. Выход 84%. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 2.58 (с, 3H) H(a); 4.25 (с, 3H) H(b); 7.94 (д, 2H, $^3J = 5.80$) H(2,6); 8.81 (д, 2H, $^3J = 5.97$) H(3,5). Лит. [31]

2,2'-дитиофен-5-карбальдегид (30)



К суспензии 1 г (6 ммоль) 2,2'-дитиофена в 10 мл CH_2Cl_2 добавляли 0,6 мл (7.7 ммоль) ДМФА и 0,7 мл (7.5 моль) POCl_3 . Реакционную смесь кипятили 6 часов. В полученную после охлаждения суспензию с большим количеством осадка добавляли 25 мл насыщенного раствора CH_3COONa . Смесь экстрагировали CH_2Cl_2 , промывали водой и сушили над прокалённым Na_2SO_4 . Чистый продукт получали перекристаллизацией из смеси гексан-этилацетат (10:1), выделили 0,87 г вещества в виде бежевого осадка. Выход 75%, т.пл. $55\text{--}57^\circ\text{C}$, лит. данные 57°C [178]. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м.д., J/Гц): 7.06 (дд, 1H, $^3J = 3.9$, $^3J = 4.9$) H(4'); 7.24 (д, 1H, $^3J = 3.9$) H(3); 7.35 (м, 2H) H(3', 5'); 7.65 (д, 1H, $^3J = 3.9$) H(4); 9.84 (с, 1H) H(a).

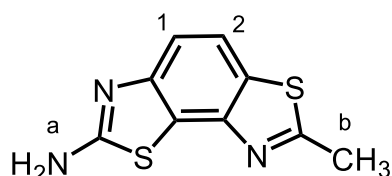
2,3-диметилбензо[d]тиазолий перхлорат (32)



Смесь 2-метилбензотиазола (16 ммоль, 2.41 г) и метилтозилата (16 ммоль, 2.98 г) перемешивали при 120°C в течение 30 мин. Полученный осадок отделяли фильтрацией, кипятили при перемешивании в бензоле и отфильтровывали горячий раствор. После сушки осадка на ротонном испарителе был получен продукт **32** в виде серо-голубого порошка (13.7 ммоль, 4.6 г), выход 86%. Спектр ^1H ЯМР (CD_3CN ; δ , м.д., J/Гц): 2.31 (с, 3H) H(OTs); 3.07 (с, 3H) H(b); 4.13 (с, 3H)

H(a); 7.11 (д, 2H, $^3J=7.8$), 7.56 (д, 2H, $^3J=8.0$) H(OTs); 7.78 (м, 1H) 7.88 (м, 1H) H (5,6); 8.06 (д, 1H, $^3J=8.6$), 8.22 (д, 1H, $^3J=8.2$) H(4,7). 2,3-диметилбензо[d]тиазолий тозилат (13.7 ммоль, 4.6 г) растворяли в минимальном количестве метанола и прибавляли 983 мкл (13.7 ммоль) хлорной кислоты, наблюдалось выпадение бежевого осадка. Фильтрованием отделили 3.62 г (13.7 ммоль) чистого продукта, выход 100%. В спектре ^1H ЯМР пропали сигналы, соответствующие OTs. Т.пл. 120-122 °С, лит. данные 122 °С [241]. Лит. [242]

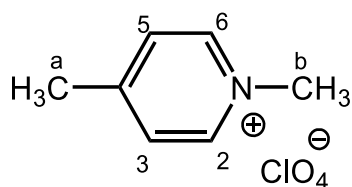
7-метилбензо[1,2-d:3,4-d']бис(тиазол)-2-амин (34)



Смесь 5-амино-2-метилбензотиазола (6.09 ммоль, 1 г) и KCNS (12.18 ммоль, 1.184 г) в ледяной уксусной кислоте (15 мл) замораживали и по каплям добавляли раствор Br_2 (6.09 ммоль, 314 мкл) в 5 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь

перемешивали 6 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отделяли, промывали уксусной кислотой и сушили на роторном испарителе. Полученный желтый порошок растворяли в горячей воде и добавляли 25% раствор аммиака до pH 10-11. Образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и сушили на роторном испарителе. Чистый продукт (2.9 ммоль, 640 мг) был получен в виде желтого порошка с выходом 48%. $t_{\text{пл}} > 300^\circ\text{C}$, лит. данные 355°C [243]. Спектр ЯМР ^1H ($\text{DMSO}-d_6$, δ ; м.д., J/Гц): 2.79 (с, 3H) H(b); 7.41 (д, 1H, $^3J=7.9$) H(2); 7.53 (с, 2H) H(b); 7.79 (д, 1H, $^3J=7.9$) H(1). Лит. [179]

1,4-диметилпиридиний перхлорат (33)



1,4-диметилпиридиний йодид **28** (2.5 ммоль, 585 мг) растворили в минимальном количестве метанола и добавили 143 мкл (2.5 ммоль) хлорной кислоты. Выпавший осадок отфильтровали и высушили на роторном испарителе. Получено 505 мг (2.4 ммоль) продукта, выход

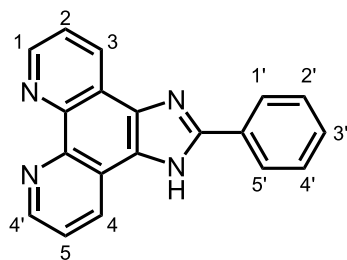
98%. Т.пл. 131 °С, лит. данные 132-134 °С [244]. Спектр ^1H ЯМР (CD_3CN ; δ , м.д., J/Гц): 2.61 (с, 3H) H(a); 4.21 (с, 3H) H(b); 7.78 (д, 2H, $^3J=6.2$) H(2,6); 8.43 (д, 1H, $^3J=6.5$) H(3,5). Лит. [31].

4.2.2. Синтез производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-10

Общая методика синтеза производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 1-6, 9, 10, 26, 27

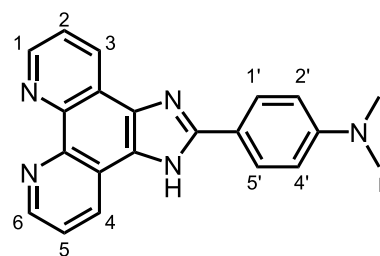
К раствору соответствующего альдегида в ледяной уксусной кислоте добавляли 1,10-фенантролин-5,6-дион **23** и ацетат аммония. Смесь кипятили в течение 4-7 ч. Затем добавляли водный раствор NH_4OH (13%) до pH~8. Выпавший осадок фильтровали на мелкопористом фильтре, промывали водой и диэтиловым эфиром. Осадок сушили на роторном испарителе при 75°C 1 час. Синтез ряда соединений описан в литературе: **1** [245], **2** [246], **5,6,10** [25].

2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин (1)



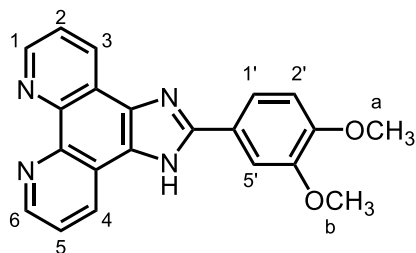
По общей методике из бензальдегида (0,47 ммоль, 50 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0,47 ммоль, 100 мг), ацетата аммония (9,8 ммоль, 756 мг), ледяной уксусной кислоты (5 мл). Кипятили 4 ч. Получили 99 мг (0,332 ммоль) чистого продукта в виде желтого осадка. Выход 85%, т.пл. > 300°C, лит. данные 392°C [247]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.52 (д, 1H, $^3J=7.6$) H(3'); 7.62 (дд, 2H, $^3J=7.6$, $^3J=7.4$) H(2',4'); 7.83 (дд, 2H, $^3J=7.9$, $^3J=4.3$) H(2,5); 8.29 (д, 2H, $^3J=7.3$) H(1',5'); 8.93 (д, 2H, $^3J=7.2$) H(3,4); 9.03 (д, 2H, $^3J=4.2$) H(1,6). ESI-MS, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 296 [1] $^+$ (100).

4-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)-*N,N*-диметиланилин (2)



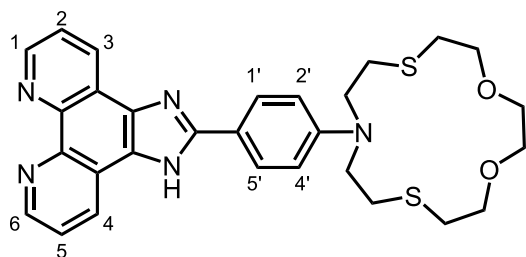
По общей методике из 4-(диметиламино)бензальдегида (0,5 ммоль, 75 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0,5 ммоль, 105 мг), ацетата аммония (10,5 ммоль, 810 мг), ледяной уксусной кислоты (5 мл). Кипятили 6 часов. Получили 129 мг (0,38 ммоль) продукта в виде светло-бежевого осадка. Выход 76%, т.пл. 225-230°C, лит. данные 226-228°C [248]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 3.03 (с, 6H) H(a,b); 6.91 (д, 2H, $^3J=9.1$) H(2',4'); 7.78-7.85 (дд, 2H, $^3J=8.3$, $^3J=4.4$) H(2,5); 8.13 (д, 2H, $^3J=8.9$) H(1',5'); 8.94 (д, 2H, $^3J=8.3$) H(3,4); 9.01 (д, 2H, $^3J=4.3$) H(1,6); 13.43 (с, 1H) H(NH). ESI-MS, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 339 [2] $^+$ (100).

2-(3,4-диметоксифенил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин (3)



По общей методике из 3,4-диметоксибензальдегида (0.48 ммоль, 80 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0.47 ммоль, 100 мг), ацетата аммония (9.5 ммоль, 756 мг), ледяной уксусной кислоты (7 мл). Кипятили 7 ч. Получили 93 мг (0.261 ммоль) чистого продукта в виде бежевого осадка. Выход 55%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 3.83 (с, 3H), 3.91 (с, 3H) H(a,b); 7.16 (д, 1H, $^3J=8.8$) H(2'); 7.80 (м, 2H) H(2,5); 7.85 (д, 1H, $^3J=8.8$) H(1'); 7.86 (с, 1H) H(5'); 8.91 (д, 2H, $^3J=8.4$) H(3,4) 8.99 (д, 2H, $^3J=4.3$). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ ; м.д.): 109.73, 111.87, 119.22, 123.18, [C]; 123.15, 129.63, 147.53 [2C]; 121.59, 148.95, 150.08, 151.02, 172.82 [CH]; 122.91, 143.40 [2CH]; 55.62, 55.68 [CH $_3$]. ESI-MS m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 546.14 [$3+\text{H}$] $^+$ (100). Вычислено для $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (%): C, 70.77; H, 4.53; N, 15.72, найдено (%): C, 70.66; H, 4.61; N, 17.58.

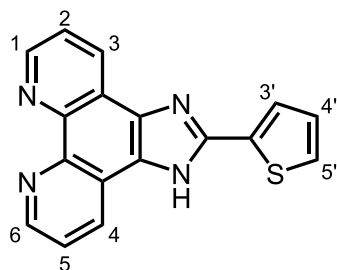
2-[4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)фенил]-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин (4)



По общей методике из 4-(1,4-диокса-7,13-дитиа-10-азациклопентадекан-10-ил)бензальдегида (0.338 ммоль, 120 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0.338 ммоль, 710 мг), ацетата аммония (6.6 ммоль, 520 мг), ледяной уксусной кислоты (5 мл). Кипятили 7 ч. Получили 118 мг

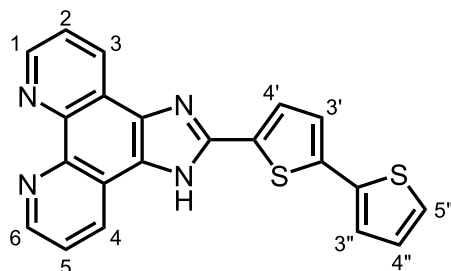
(0.216 ммоль) чистого продукта в виде бежевого осадка. Выход 64%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 2.74 (т, 4H, $^3J=5.5$), 2.84 (т, 4H, $^3J=7.2$) (CH_2S), 3.56 (м, 4H) (CH_2N), 3.68 (м, 8H) (CH_2O), 6.80 (д, 2H, $^3J=8.8$) H(2',4'); 7.79 (м, 2H) H(2,5), 8.06 (д, 2H, $^3J=8.8$) H(1',5'), 8.87 (м, 2H) H(3,4), 8.98 (м, 2H) H(1,6); 13.37 (с, 1H) (NH). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ ; м.д.): 119.25, 123.65, 125.78, 135.72, 143.06, 143.45 [C]; 117.39, 147.83, 151.58 [2C]; 122.99, 123.22, 129.32, 129.53, 147.27, 147.50 [CH]; 111.49, 127.77 [2CH]; 29.06, 30.69 [2CH $_2$ S]; 51.19 [2CH $_2$ N]; 70.00, 72.89 [2CH $_2$ O]; ESI-MS m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 546.14 [**4**+H] $^+$ (100). Вычислено для $\text{C}_{29}\text{H}_{31}\text{N}_5\text{O}_2\text{S}_2$ (%): C, 63.83; H, 5.73; N, 12.83, найдено (%): C, 63.51; H, 5.78; N, 12.72

2-(тиофен-2-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин (5)



По общей методике из тиофен-2-карбальдегида (0,089 ммоль, 10 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0,074 ммоль, 16 мг), ацетата аммония (1,85 ммоль, 143 мг), ледяной уксусной кислоты (1,5 мл). Кипятили 4 ч. Получили 20 мг (0,066 ммоль) желтого осадка. Выход 89%. %, т.пл. > 300°C, лит. данные 320 °C [249]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.30 (м, 1H) H(5'); 7.76 (дд, 1H, $^3J=5.3$, $^3J=3.3$) H(4'); 7.83 (м, 2H) H(2,5); 7.92 (д, 1H, $^3J=3.3$) H(3'); 8.86 (м, 2H) H(3,4); 9.02 (м, 2H) H(1,6). ESI-MS, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 302 [**5**] $^+$ (100).

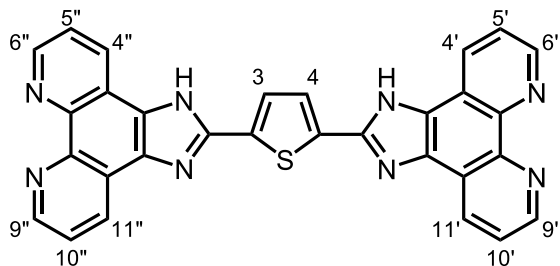
2-(2,2'-бифтиофен-5-ил)-1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин (6)



По общей методике из 2,2'-бифтиофен-5-карбальдегида **30** (0,206 ммоль, 40 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0,206 ммоль, 43 мг), ацетата аммония (4,33 ммоль, 333 мг), ледяной уксусной кислоты (5 мл). Кипятили 7 ч. Получили 61 мг (0.159 ммоль) оранжевого осадка. Выход 77%, т.пл. > 300°C, лит.

данные > 320°C [25]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.16 (м, 1H) H(4''); 7.45 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(3'); 7.48 (д, 1H, $^3J=3.4$) H(3''); 7.60 (д, 1H, $^3J=5.1$) H(5''); 7.79-7.88 (м, 2H) H(2,5); 7.85 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(4'); 8.85 (м, 2H) H(3,4); 9.03 (м, 2H) H(1,6); 13.94 (с, 1H) (NH). ESI-MS, m/z ($I_{\text{отн}}$, (%)): 384 [**6**] $^+$ (100).

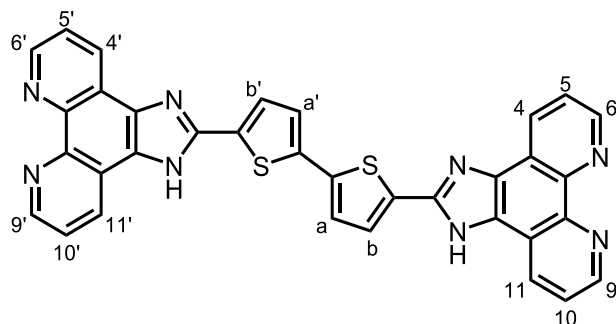
2,5-ди(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен (9)



Продукт получали по модифицированной общей методике. 1,10-фенантролин-5,6-дион **23** (3 ммоль, 600 мг) добавляли в горячий раствор тиофен-2,5-дикарбальдегида **24** (1.5 ммоль, 210 мг) и ацетата аммония (30 ммоль, 2.31 г) в 20 мл ледяной уксусной

кислоты. Смесь кипятили 6 ч, после окончания реакцию обрабатывали по общей методике, после чего полученный осадок дополнительно кипятили в 40 мл метанола в течение 30 минут. Фильтрацией горячей суспензии был получен чистый продукт в виде серо-коричневого порошка (1.05 ммоль, 548 мг, выход 70%), т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.85-7.88 (дд, 4H, $^3J=4.2$, $^3J=8.1$) H(5',5'',10',10''); 8.01 (с, 2H) H(3,4); 8.88 (д, 4H, $^3J=8.0$) H(4',4'',11',11''); 9.05 (д, 4H, $^3J=4.0$) H(6',6'',9',9''). Положение пиков значительно зависит от pH раствора. Низкая растворимость продукта **9** не позволила охарактеризовать его методом ЯМР-спектроскопии ^{13}C . MALDI-MS m/z : 522 [**9**+H] $^+$, 544 [**9**+Na] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{S}$ (%): C, 69.22; H, 3.10; N, 21.53, найдено (%): C, 69.14 H, 3.21; N, 21.31.

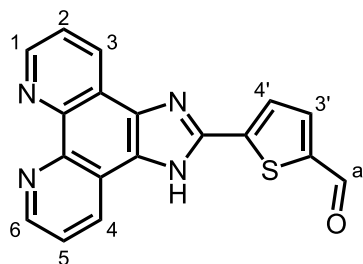
5,5'-бис(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-битиофен (10)



Продукт получали по модифицированной общей методике. 1,10-фенантролин-5,6-дион **23** (2.12 ммоль, 445 мг) добавляли в горячий раствор 2,2'-дитиофен-5,5'-дикарбальдегида **25** (1.06 ммоль, 235 мг) и ацетата аммония (21.2 ммоль, 1.63 г) в 20 мл ледяной уксусной кислоты. Смесь кипятили

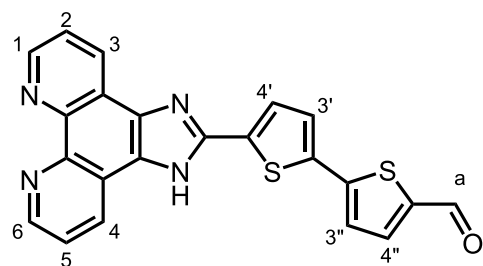
4 ч, после окончания реакцию обрабатывали по общей методике, после чего полученный осадок дополнительно кипятили в 50 мл этанола в течение 30 минут. Фильтрацией горячей суспензии был получен чистый продукт в виде темно-коричневого порошка (0.66 ммоль, 395 мг, выход 62%). Т.пл. > 300°C, лит. данные > 320°C [25]. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц): 7.65 (д, 2H, $^3J=3.9$) H(a,a',b,b'); 7.83-7.86 (дд, 2H, $^3J=8.1$, $^3J=4.2$); 7.88-7.91 (дд, 2H, $^3J=8.2$, $^3J=4.3$) H(5,5',10,10'); 7.92 (д, 2H, $^3J=3.8$) H(a,a',b,b'); 8.86 (д, 2H, $^3J=7.9$), 8.92 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(4,4',11,11'); 9.06 (м, 4H) H(6,6',9,9'). Положение пиков значительно зависит от pH раствора. Низкая растворимость продукта **10** не позволила охарактеризовать его методом ЯМР-спектроскопии ^{13}C . MALDI-MS m/z : 603 [**10**+H] $^+$, 625 [**10**+Na] $^+$.

5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-карбальдегид (**26**)



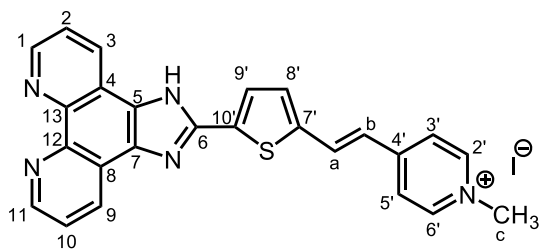
По общей методике из тиофен-2,5-дикарбальдегида **24** (3 ммоль, 420 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (2.7 ммоль, 560 мг), ацетата аммония (60 ммоль, 4.63 г), ледяной уксусной кислоты (8 мл). Дион **23** вносили маленькими порциями в горячий раствор альдегида **24** и ацетата аммония в течение 30 минут. Кипятили 6 ч. Получали смесь целевого альдегида **26** и продукта двойного присоединения **9** в соотношении 4:1 в количестве 1.12 г в виде коричневого осадка. Смесь без разделения пускали в дальнейшую реакцию синтеза **7**. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц) (**26**): 7.64 (дд, 2H, $^3J=4.3$, $^3J=8.1$) H(2,5); 7.77 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(4'); 7.95 (д, 1H, $^3J=4.0$) H(3'); 8.77 (дд, 2H, $^3J=8.0$, $^4J=1.7$) H(2,5); 8.83 (дд, 2H, $^3J=4.4$, $^4J=1.7$) H(1,6); 9.84 (с, 1H) H(a).

5'-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-бителиофен-5-карбальдегид (**27**)



По общей методике из 2,2'-дитиофен-5,5'-дикарбальдегида **25** (0.64 ммоль, 134 мг), 1,10-фенантролин-5,6-диона **23** (0.64 ммоль, 130 мг), ацетата аммония (14.2 ммоль, 1.07 г), ледяной уксусной кислоты (2 мл). Дион **23** вносили маленькими порциями в горячий раствор альдегида **25** и ацетата аммония в течение 30 минут. Кипятили 5 ч. Получали смесь целевого альдегида **27** и продукта двойного присоединения **10** в соотношении 2:1 в виде коричневого осадка. Осадок кипятили в 20 мл этанола, фильтровали, раствор переносили в колбу, а в осадок в другой колбе снова добавляли 20 мл этанола и дважды повторяли кипячение и фильтрацию для удаления сдвоенного продукта **10**. Полученные органические вытяжки упаривали, добавляли 20 мл хлороформа и кипятили для удаления непрореагировавшего дикарбальдегида **25**. Чистый продукт (141 мг, 0.34 ммоль) получали в виде коричневого осадка. Выход 53%. Т.пл. 218-220°C. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 , δ ; м.д., J/Гц) (**27**): 7.54 (д, 1H, $^3J=3.8$) H(3''); 7.57 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(4''); 7.61-7.64 (м, 3H,) H(2,5,4'); 8.00 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(3'); 8.74 (дд, 2H, $^3J=8.1$, $^4J=1.7$) H(2,5); 8.79 (дд, 2H, $^3J=4.5$, $^4J=1.6$) H(1,6); 9.87 (с, 1H) H(a). Спектр ЯМР ^{13}C (ДМСО- d_6 , δ ; м.д.): 124.89, 128.60, 134.40, 138.13, 144.04 [C]; 123.35, 129.54, 147.93 [2C]; 129.54, 131.88, 135.87, 146.78 [CH]; 122.82, 131.91, 143.49 [2CH]; 180.89 [CHO]. MALDI-MS m/z : 413 [**27**+H $^+$] $^+$. Вычислено для $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{OS}_2$ (%): C, 64.06; H, 2.93; N, 13.58, найдено (%): C, 63.92; H, 3.11; N, 13.44.

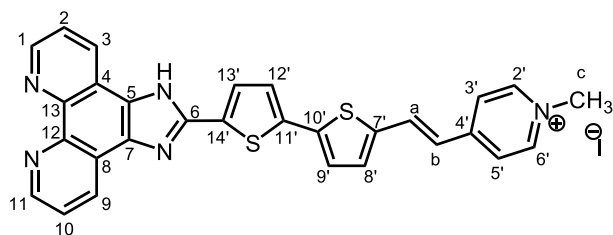
4-{(E)-2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1-метилпиридиний йодид (7)



В ампулу помещали смесь (647 мг) альдегида **26** и сдвоенного продукта **9**, 1,4-диметилпиридиний йодид **28** (1,3 ммоль, 300 мг), 0,5 мл пирролидина, 21 мл этанола. Раствор охлаждали жидким азотом, трижды дегазировали и заполняли ампулу аргоном. Ампулу

запаивали и выдерживали при температуре 100°C в течение 2 часов. Ампулу вскрывали и упаривали растворитель. К сухому веществу добавляли 15 мл ацетонитрила и кипятили 20 минут. Полученный осадок отфильтровывали, затем целевой продукт смывали с фильтра метанолом. Упаривали метанол на ротаторном испарителе. Получали 320 мг (0.585 ммоль) целевого продукта **7** в виде темно-фиолетового порошка. Выход 45%. Т.пл. 182-185 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ; м.д., J/Гц): 4.17 (с, 3H) H(c); 7.11 (д, 1H, ³J=15.9) H(b); 7.47 (д, 1H, ³J=3.8) H(8'); 7.71 (дд, 2H, ³J=7.8, ³J=4.7) H(2,5); 7.77 (д, 1H, ³J=3.8) H(9'); 8.10 (д, 2H, ³J=6.9) H(3',5'); 8.19 (д, 1H, ³J=15.9) H(a); 8.72 (д, 2H, ³J=6.9) H(2',6'); 8.84 (м, 4H) H(1,3,9,11). Спектр ЯМР ¹³C АРТ (ДМСО-d₆, δ; м.д.): 124.32 (4,8), 129.73 (10'), 136.25 (5,7), 138.23 (7'), 142.74 (12,13), 145.42 (6), 152.45 (4') [C]; 120.07 (b), 122.58 (3',5'), 122.75 (2,10), 124.18 (9'), 129.72 (3,9), 133.87 (8'), 134.54 (a), 144.52 (2',6'), 145.85 (1,11) [CH]; 46.55 (c) [CH₃]. MALDI-MS m/z: 420.2 [7-I]⁺. Вычислено для C₂₅H₁₈N₅S (%): C, 71.41; H, 4.31; N, 16.65, найдено (%): C, 71.48; H, 4.28; N, 16.83.

(E)-4-(2-(5'-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)-2,2'-бителиофен-5-ил)винил)-1-метилпиридиний йодид (8)



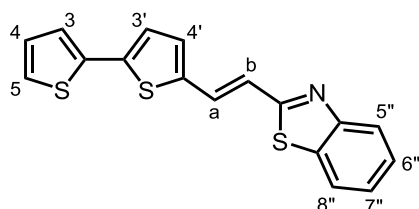
В ампулу помещали смесь (56 мг, 0.136 ммоль) альдегида **27**, 1,4-диметилпиридиний йодид **28** (29 мг, 0.123 ммоль), 56 мкл пирролидина, 10 мл этанола. Раствор охлаждали жидким азотом, трижды дегазировали и заполняли ампулу

аргоном. Ампулу запаивали и выдерживали при температуре 100°C в течение 2 часов. Ампулу вскрывали и упаривали растворитель. К сухому веществу добавляли 2 мл ацетонитрила и кипятили 10 минут. Полученный осадок отфильтровывали, промывали ацетонитрилом и небольшим количеством метанола затем целевой продукт смывали с фильтра метанолом. Упаривали метанол на ротаторном испарителе. Получали 32 мг (0.05 ммоль) целевого продукта **8** в виде черного порошка. Выход 41%. Т.пл. 217-221 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆, δ; м.д., J/Гц): 4.21 (с, 3H) H(c); 7.14 (д, 1H, ³J=15.8) H(b); 7.43-7.49 (м, 3H) H(8',9',12'); 7.58 (д, 1H, ³J=3.5) H(13'), 7.63 (дд, 2H, ³J=7.8, ³J=4.7) H(2,5); 8.17 (д, 2H, ³J=6.6) H(3',5'); 8.19 (д, 1H, ³J=16.0) H(a); 8.72 (д, 2H, ³J=6.8) H(2',6'); 8.77-8.81 (м, 4H) H(1,3,9,11). Спектр ЯМР ¹³C АРТ (ДМСО-d₆, δ;

м.д.): 123.38 (4,8), 124.39 (7'), 124.56 (10'), 132.78 (14'), 133.60, 133.78 (5,7), 137.24 (11'), 138.18 (12,13), 141.49 (6), 152.50 (4') [C]; 121.11 (b), 122.31 (3',5'), 122.89 (2,10), 126.45 (13'), 129.08 (3,9), 130.77 (9'), 131.43 (12'), 133.94 (a), 142.92 (8'), 144.72 (2',6'), 145.19 (1,11) [CH]; 46.70 (c) [CH₃]. MALDI-MS m/z: 502.1 [8-I]⁺. Вычислено для C₂₉H₂₀N₅S₂ (%): C, 69.30; H, 4.01; N, 13.93, найдено (%): C, 68.98; H, 4.19; N, 13.71.

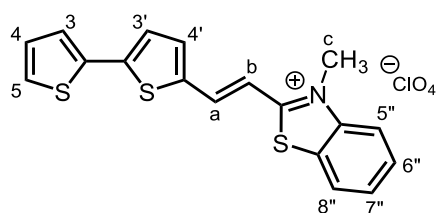
4.2.3. Синтез тиофен-содержащих производных 11-16

(Е)-2-(2-([2,2'-бифтиофен]-5-ил)винил)бензо[d]тиазол (11)



Раствор 2,2-бифтиофен-5-карбальдегида **30** (1.55 ммоль, 300 мг) и 2-метилбензо[d]тиазола (1.55 ммоль, 196 мкл) в 7 мл ДМСО перемешивали 10 минут, затем добавляли 18.75 мл 50% водного раствора КОН. Смесь оставляли в темноте без перемешивания на 2 дня. После окончания реакции образовавшийся осадок фильтровали, промывали водой и метанолом и сушили на фильтре. Получили 297 мг (0.91 ммоль) чистого продукта в виде оранжевого осадка, выход 62%. Т.пл. 167-170 °С Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃, δ; м.д., J/Гц): 7.04 (дд, 1H, ³J=3.8, ³J=4.9) H(4); 7.12-7.18 (м, 3H) H(a,b), H(3,3',4'); 7.25 (д, 1H, ³J=3.4) H(3,3',4'); 7.27 (д, 1H, ³J=4.9) H(5); 7.37 (дд, 1H, ³J=7.8, ³J=7.6), 7.48 (дд, 1H, ³J=7.6, ³J=7.8) H(6'',7''); 7.61-7.65 (д, 1H, ³J=15.9) H(a,b); 7.85 (д, 1H, ³J=7.8), 8.00 (д, 1H, ³J=7.8) H(5'',8''). Спектр ЯМР ¹³C АРТ (CDCl₃; δ; м.д.): 119.28, 134.20, 136.85, 139.34, 141.96, 166.35 [C]; 120.62, 121.47, 122.76, 124.39, 124.53, 125.26, 125.33, 126.40, 128.04, 130.06, 130.44 [CH]. MS, m/z (%): 324.6 [M-H⁺] (100). Вычислено для C₁₇H₁₁NS₃ (%): C, 62.73; H, 3.41; N, 4.30; найдено (%): C, 62.51 H, 3.67; N, 4.09.

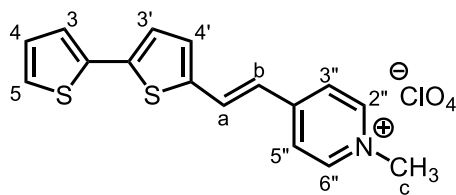
(Е)-2-(2-([2,2'-бифтиофен]-5-ил)винил)бензо[d]тиазол-3-ий перхлорат (12)



Раствор 2,2-бифтиофен-5-карбальдегида **30** (0.77 ммоль, 150 мг) и 2,3-диметилбензо[d]тиазол-3-ия перхлората **32** (0.77 ммоль, 203 мг) и 750 мкл пиридина в 7 мл этанола перемешивали при кипении 30 ч в темноте. Реакционную смесь упаривали насухо и добавляли 10 мл метанола. Смесь кипятили 1 мин для растворения реагентов и примесей. Фильтрацией горячего раствора был получен чистый продукт в виде темно-коричневого порошка (0.34 ммоль, 149 мг, выход 44%). Т.пл. 195 °С с разложением. Спектр ЯМР ¹H (CD₃CN; δ; м.д., J/Гц): 4.18 (с, 3H) H(c); 7.15 (дд, 1H, ³J=5.0, ³J=3.7) H(4); 7.29-7.33 (д, 1H, ³J=15.5) H(a,b); 7.40 (д, 1H, ³J=4.0), 7.67 (д, 1H, ³J=4.0) H(3',4'); 7.48 (д, 1H, ³J=3.7) H(3); 7.52 (д, 1H, ³J=5.1) H(5); 7.74 (дд, 1H, ³J=7.9, ³J=8.4), 7.84 (дд, 1H, ³J=8.5, ³J=8.4) H(6'',7''); 7.97 (д, 1H, ³J=8.5) H(5'',8''); 8.16-8.22 (м, 2H) H(5'',8''a,b). Спектр ЯМР ¹³C АРТ (CD₃CN; δ; м.д.): 127.33, 135.34, 137.21, 141.77, 144.93, 170.97 [C]; 109.83, 115.84, 123.31, 125.28, 126.07, 127.47, 128.19, 128.46, 129.26, 136.94, 140.83 [CH]; 35.62 [CH₃]. ESI-MS в MeCN, m/z: 340.071 [12]⁺ (100).

Вычислено для $C_{18}H_{14}ClNO_4S_3$ (%): C, 49.14; H, 3.21; N, 3.18; найдено (%): C, 48.93; H, 3.42; N, 3.01.

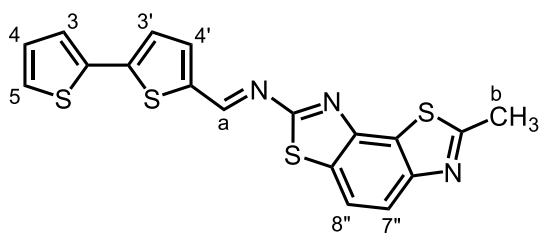
(Е)-4-(2-([2,2'-бителифен]-5-ил)винил)-1-метилпиридин-1-ий перхлорат (13)



Смесь 2,2-бителифен-5-карбальдегида **30** (1.97 ммоль, 383 мг), 1,4-диметилпиридиния перхлората **33** (1.97 ммоль, 410 мг), пирролидина (1.97 ммоль, 140 мкл) в 10 мл н-бутанола перемешивали при кипении в темноте 30 мин. Полученный

осадок фильтровали, промывали на фильтре метанолом, сушили и перекристаллизовывали из смеси ацетонитрил/бензол 1:1. Чистый продукт был получен в виде оранжевого порошка (1.22 ммоль, 468 мг, выход 62%). Т.пл. 210 °С с разложением. Спектр ЯМР 1H (CD_3CN ; δ ; м.д., J/Гц): 4.16 (с, 3H) H(c); 6.99-7.03 (д, 1H, $^3J=16.0$) H(a,b); 7.11 (дд, 1H, $^3J=3.7$, $^3J=5.1$) H(4); 7.28 (д, 1H, $^3J=3.9$), 7.37-7.39 (м, 2H) H(3,3',4'); 7.44 (д, 1H, $^3J=5.3$) H(5); 7.88-7.92 (м, 3H) H(a,b), H(2'',3'',5'',6''); 8.37 (д, 2H, $^3J=7.0$) H(2'',3'',5'',6''). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (CD_3CN ; δ ; м.д.): 129.55, 137.12, 140.09, 142.07 [C]; 122.17, 124.27, 126.03, 126.38, 127.61, 129.28, 134.48, 134.71, 145.46 [CH]; 48.07 [CH₃]. ESI-MS 283.922 [**13**]⁺. Вычислено для $C_{16}H_{14}ClNO_4S_2$ (%): C, 50.06; H, 3.68; N, 3.65; найдено (%): C, 49.90; H, 3.86; N, 3.38.

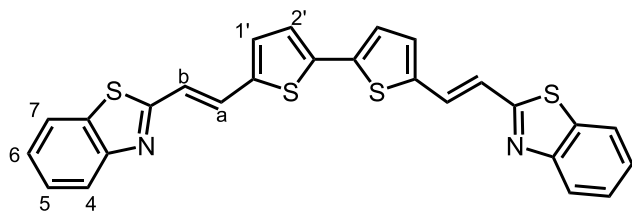
(Е)-N-([2,2'-бителифен]-5-илметил)-2-метилбензо[1,2-d:3,4-d']бис(тиазол)-7-амин (14)



7-метилбензо[1,2-d:3,4-d'] бис(тиазол)-2-амин (0.9 ммоль, 200 мг) и 2,2-бителифен-5-карбальдегид **30** (0.9 ммоль, 176 мг) по отдельности растворяли в минимальных количествах толуола. В случае амина требуется непродолжительный нагрев. Растворы в

толуоле смешивали и добавляли 3 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь перемешивали при кипячении 30 ч. После остывания упаривали растворитель, добавляли 10 мл этанола и перемешивали при кипячении 5-10 мин. Полученный осадок фильтровали и промывали этанолом. Чистый продукт (0.459 ммоль, 182 мг) с выходом 51% был получен колоночной хроматографией на SiO_2 (бензол/ацетонитрил 12:1). Т.пл. 180 °С с разложением. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$; δ ; м.д., J/Гц): 2.88 (с, 3H) H(b); 7.19 (дд, 1H, $^3J=5.0$, $^3J=3.7$) H(4); 7.55 (д, 1H, $^3J=4.00$), 7.61 (д, 1H, $^3J=3.6$), 7.99 (д, 1H, $^3J=3.9$) H(3,3',4'); 7.71 (д, 1H, $^3J=5.1$) H(5); 7.93 (д, 1H, $^3J=8.7$), 8.15 (д, 1H, $^3J=8.6$) H(7'',8''). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ ($d-DMCO$; δ ; м.д.): 126.34, 131.54, 135.55, 138.83, 144.85, 146.07, 150.54, 169.93, 170.37 [C]; 119.24, 120.23, 125.54, 126.84, 128.30, 128.95, 139.68, 159.14 [CH]; 19.83 [CH₃]. MS, m/z (%): 398.5 [**14**+H⁺]⁺ (100) Вычислено для $C_{18}H_{11}N_3S_4$ (%): C, 54.38; H, 2.79; N, 10.57; найдено (%): C, 54.18; H, 2.93; N, 10.30.

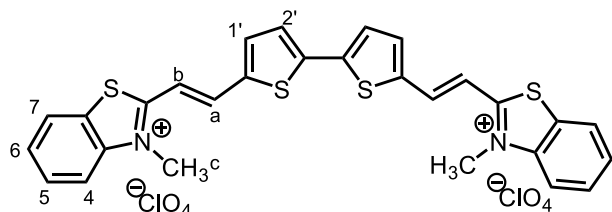
5,5'-бис((Е)-2-(бензо[d]тиазол-2-ил)винил)-2,2'-битиофен (15)



2,2'-дитиофен-5,5'-дикарбальдегид 25 (0.45 ммоль, 100 мг) и 2-метилбензотиазол (0.9 ммоль, 134 мг) растворяли в ДМСО, перемешивали 10 мин и добавляли 50% водный раствор КОН (4

мл). Двухслойную смесь оставляли без перемешивания и нагревания на 2 дня в темноте. Полученный осадок фильтровали, промывали водой и метанолом. Затем осадок переносили в колбу, добавляли по 1 мл бензол, тетрахлорметан, этилацетат и метанол. Смесь помешали в УЗ баню в темноте на 10 мин при 40 °С. Осадок фильтровали и сушили в роторном испарителе. Чистый продукт был получен в виде красно-коричневого осадка (0.19 ммоль, 92 мг) с выходом 42%. Т.пл. 223-225 °С. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; δ ; м.д., J/Гц): 7.28 (д, 2H, $^3J=15.7$) H(a,b); 7.44 (т, 2H, $^3J=7.8$, $^3J=7.5$) H(5,6); 7.46 (д, 2H, $^3J=3.7$) H(1',2'); 7.51-7.54 (м, 4H) H(1',2',5,6); 7.84 (д, 2H, $^3J=15.9$) H(a,b); 7.96 (д, 2H, $^3J=8.3$), 8.07 (д, 2H, $^3J=7.8$) H(4,7). Низкая растворимость продукта **15** не позволила охарактеризовать его методом ЯМР-спектроскопии ^{13}C . Вычислено для $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}_4$ (%): C, 64.43; H, 3.33; N, 5.78; найдено (%): C, 64.20 H, 3.51; N, 5.54. MS, m/z: 485,6 $[\text{M}+\text{H}^+]^+$.

2,2'-((1E,1'E)-[2,2'-битиофен]-5,5'-диилбис(этен-2,1-диил))бис(3-метилбензо[d]тиазол-3-иум) (16)



Смесь 2,2'-дитиофен-5,5'-дикарбальдегида 25 (0.315 ммоль, 71 мг), 2,3-диметилбензо[d]тиазол-3-ия перхлората **32** (0.63 ммоль, 166.2 мг) и 700 мкл пирролидина в 5 мл этанола перемешивали

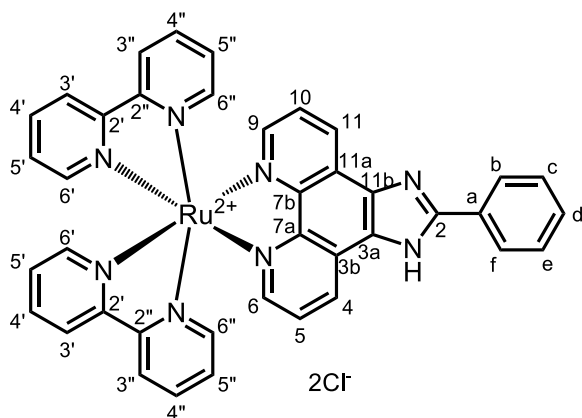
при кипении в темноте 12 часов. После упаривания растворителя дважды повторяли последовательность кипячения осадка в 5 мл этанола и фильтрования. Чистый продукт был получен в виде черно-фиолетового осадка (0.2 ммоль, 143 мг) с выходом 64%. Т.пл. 240 °С с разложением. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6 ; δ ; м.д., J/Гц): 4.33 (с, 6H) H(c); 7.75-7.82 (м, 6H) H(4,5,6,7,a,b); 7.89 (дд, 2H, $^3J=7.8$, $^3J=7.4$) H(5,6); 8.02 (д, 2H, $^3J=3.9$) H(1',2'); 8.24 (д, 2H, $^3J=8.0$) H(4,7); 8.42-8.49 (м, 4H) H(1',2',a,b). Спектр ЯМР ^{13}C АРТ (d-ДМСО; δ ; м.д.): 112.78, 128.05, 129.46, 139.91, 142.17 [C]; 116.79, 124.26, 127.87, 128.42, 136.56, 139.80, 142.05, 170.85 [CH]; 36.29 [CH₃]. Вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$ (%): C, 47.12; H, 3.11; N, 3.93; найдено (%): C, 46.96 H, 3.24; N, 3.72. ESI-MS 257.295 $[\text{16}]^{2+}$.

4.2.4. Синтез рутениевых (II) комплексов производных имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина 17-22

Общая методика синтеза рутениевых (II) комплексов 17-22.

Соответствующее производное 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина **1,2,5-8** и бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорид моногидрат в абсолютном этаноле помещали в стеклянную ампулу, 3 раза дегазировали при замораживании, заполняли ампулу аргоном, запаивали и в темноте выдерживали при температуре 80°C в течение 8 ч. Затем ампулу вскрывали, растворитель отгоняли на ротаторном испарителе, остаток очищали методом колоночной хроматографии на оксиде алюминия (бензол/метанол 10:1). Методика подобрана на основе [81].

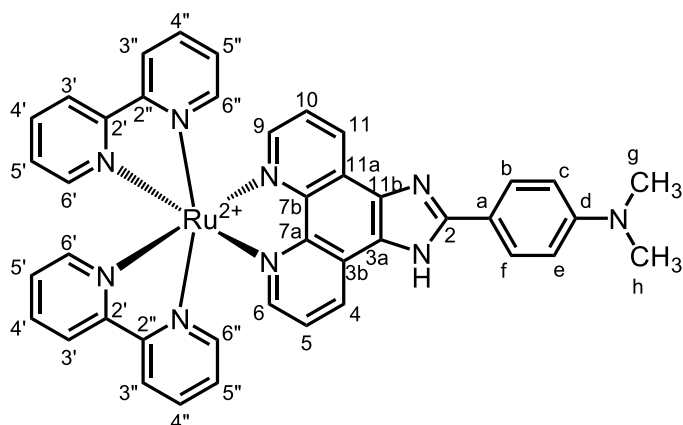
Бис(2,2'-бипиридин- k^2N^1, N^1')(2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин- k^2N^7, N^8)рутений(II) дихлорид (**17**)



По общей методике из 2-фенил-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина (**1**) (0,21 ммоль, 61 мг), бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорида моногидрата (0,21 ммоль, 100 мг) и 6,5 мл абсолютного этанола получили 100 мг красно-оранжевого осадка. Выход 62%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР 1H (CD_3OD-d_4 , δ ; м.д., J/Гц): 7.34 (дд, 2H, $^3J=7.1$, $^3J=7.4$) H(5'); 7.46 (т, 1H, $^3J=7.4$) H(d);

7.55 (м, 4H) H(c,e,5''); 7.69 (д, 2H, $^3J=5.7$) H(6'); 7.78 (дд, 2H, $^3J=5.2$, $^3J=8.2$) H(5,10); 7.98 (м, 4H) H(6'',6,9); 8.06 (дд, 2H, $^3J=7.9$, $^3J=8.0$) H(4'); 8.19 (дд, 2H, $^3J=7.9$, $^3J=8.1$) H(4''); 8.35 (д, 2H, $^3J=7.9$) H(b,f); 8.73 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(3'); 8.77 (д, 2H, $^3J=8.2$) H(3); 9.18 (д, 2H, $^3J=8.2$) H(4, 11). Спектр ЯМР ^{13}C APT (CD_3OD-d_4 , δ ; м.д., J/Гц): 125.54 (2C) (3b,11a), 133.50 (a), 136.36 (2C) (3a, 11b), 144.60 (2C) (7a, 7b), 157.23, 157.46 (4C) (2'',2'), 159.78 (2) [C]; 124.09, 124.17 (4C) (3'',3'), 125.00 (2C) (5,10), 126.72 (2C) (b,f), 127.37, 127.45 (4C) (5'',5'), 128.41 (2C) (c,e), 128.60 (d), 130.42 (2C) (4,11), 137.56, 137.69 (4C) (4'',4'), 147.79 (2C) (6,9), 151.21, 151.42 (4C) Py(6'',6') [CH]. MALDI-MS m/z: 355 [**17-2Cl**] $^{2+}$. Вычислено для $C_{39}H_{28}Cl_2N_8Ru$ (%): C, 60.00; H, 3.62; N, 14.35; Ru, 12.95 найдено (%): C, 59.84 H, 3.74; N, 14.41; Ru, 12.79.

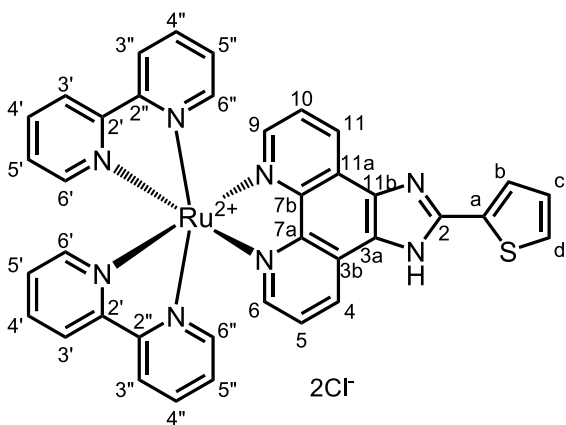
Бис(2,2'-бипиридин- k^2N^1,N^1')[4-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил- k^2N^7,N^8)-N,N-диметиланилин]рутений(II) дихлорид (18)



По общей методике из 4-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)N,N-диметиланилина **2** (0,21 ммоль, 70 мг), бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорида моногидрата (0,21 ммоль, 100 мг) и 1,5 мл абсолютного этанола получили 98 мг темно-фиолетового осадка. Выход 58%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, δ ; м.д., J/Гц): 3.03 (с, 6H) H(g,h); 6.73 (д, 2H, $^3J=8.1$)

H(c,e); 7.40 (дд, 2H, $^3J=7.1$, $^3J=7.4$) H(5'); 7.59 (т, 2H, $^3J=6.4$) H(6'); 7.79 (д, 2H, $^3J=5.1$) H(6''); 7.89 (т, 2H, $^3J=6.5$) H(5,10); 7.98 (дд, 2H, $^3J=7.1$, $^3J=7.2$) H(5''); 8.10 (м, 4H) H(b,f,4'); 8.17 (д, 2H, $^3J=4.4$) H(6,9); 8.22 (дд, 2H, $^3J=7.9$, $^3J=8.2$) H(4''); 8.77 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(3'); 8.80 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(3''); 9.20 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(4,11). Спектр ЯМР ^{13}C APT ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, δ ; м.д., J/Гц): 117.30 (a), 122.84 (2C) (7a, 7b), 128.17 (2C) (3b, 11a), 145.41 (2C) (3a, 11b), 152.27 (d) [C]; 111.83 (2C) (c,e), 124.22, 124.28 (4C) (3'',3'), 125.94 (2C) (5,10), 127.56, 127.59 (4C) (b,f,5'',5), 130.75 (2C) (4,11), 137.82, 137.95 (4C) (4'',4'), 151.47 (4C) (6'',6'), 157.17, 157.35 (2C) (6,9) [CH]; 39.30 (2C) (g,h) [CH₃]. MALDI-MS m/z: 376 [**18**-2Cl] $^{2+}$. Вычислено для C₄₁H₃₃Cl₂N₉Ru (%): C, 59.78; H, 4.04; N, 15.30; Ru, 12.27 найдено (%): C, 59.54 H, 4.20; N, 15.13; Ru, 12.20.

Бис(2,2'-бипиридин- k^2N^1,N^1')[2-(тиофен-2-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-- k^2N^7,N^8]рутений(II) дихлорид (19)

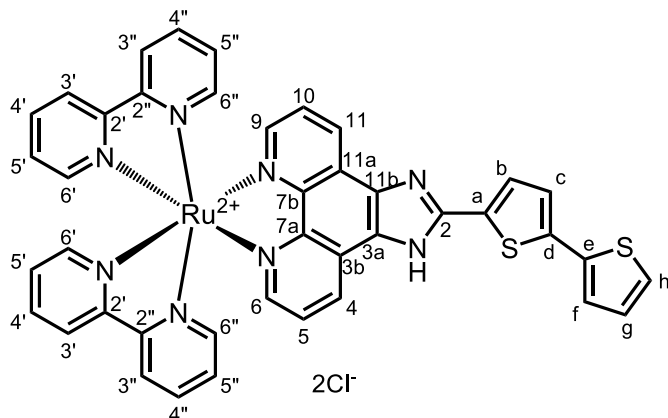


По общей методике из 2-(тиофен-2-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина **5** (0,21 ммоль, 61 мг), бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорида моногидрата (0,21 ммоль, 100 мг) и 6,5 мл абсолютного этанола получили 70 мг красно-оранжевого осадка. Выход 43%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ^1H ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, δ ; м.д., J/Гц): 7.27 (м, 1H) H(c); 7.34 (дд, 2H, $^3J=7.3$, $^3J=7.5$) H(5'); 7.57 (дд, 2H, $^3J=7.1$,

$^3J=7.5$) H(5''); 7.64 (м, 1H) H(d); 7.69 (д, 2H, $^3J=5.6$) H(6'); 7.82 (м, 4H) H(5,10); 7.98 (м, 3H) H(6'',b); 8.07 (м, 4H) H(4',6,9); 8.19 (дд, 2H, $^3J=7.7$, $^3J=8.1$) H(4''); 8.73 (д, 2H, $^3J=8.1$) H(3'); 8.77 (д, 2H, $^3J=8.2$) H(3''); 9.14 (д, 2H, $^3J=8.2$) H(4,11). Спектр ЯМР ^{13}C APT ($\text{CD}_3\text{OD}-d_4$, δ ; м.д., J/Гц): 120.44 (2C) (7a,7b), 130.51 (a), 134.11 (2C) (3b,11a), 144.98 (2C) (3a,11b), 152.89 (2), 157.21 (2C) Py(2'), 157.44 (2C) Py(2'') [C]; 124.12 (2C) (3'), 124.19 (2C) (3''), 125.35 (2C) (5,10), 126.34 (b), 127.41 (2C)

(5'), 127.48 (3C) (d,5''), 127.80 (c), 130.45 (2C) (4,11), 137.64 (2C) H(4'), 137.77 (2C) H(4''), 148.63 (2C) H(6, 9), 151.29 (2C) H(6'), 151.43 (2C) H(6'') [CH]. MALDI-MS m/z: 358 [19-2Cl]²⁺. Вычислено для C₃₇H₂₆Cl₂N₈Ru (%): C, 56.49; H, 3.33; N, 14.24; Ru, 12.85 найдено (%): C, 56.33 H, 3.47; N, 14.15; Ru, 12.72.

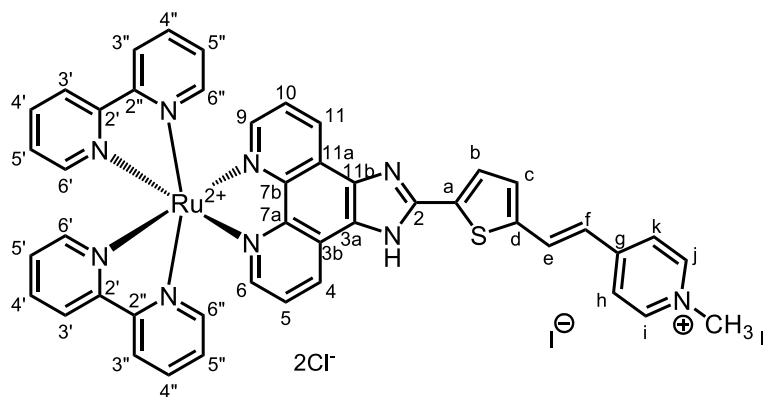
Бис(2,2'-бипиридин-k²N¹,N^{1'})[2-(2,2'-битиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин--k²N⁷,N⁸]рутений(II) дихлорид (20)



По общей методике из 2-(2,2'-битиофен-5-ил)-1H-имидазо[4,5-f][1,10] фенантролина **6** (0,21 ммоль, 80 мг), бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорида моногидрата (0,21 ммоль, 100 мг) и 6,5 мл абсолютного этанола получили 74 мг оранжевого осадка. Выход 41%, т.пл. > 300°C. Спектр ЯМР ¹H (CD₃OD-d₄, δ; м.д., J/Гц): 7.08 (т, 1H, ³J = 4.3) H(g); 7.22 (д, 1H, ³J

= 3.8) H(f); 7.26 (д, 1H, ³J = 3.5) H(c); 7.37 (м, 3H) H(h,5'); 7.57 (дд, 2H, ³J = 7.1, ³J = 7.3) H(5''); 7.71 (дд, 2H, ³J = 5.3, ³J = 8.2) H(5,10); 7.74 (д, 2H, ³J = 5.7) H(6'); 7.81 (д, 1H, ³J = 3.7) H(b); 7.97 (м, 4H) H(6,9,6''); 8.07 (дд, 2H, ³J = 7.7, ³J = 7.9) H(4'); 8.18 (дд, 2H, ³J = 7.9, ³J = 8.1) H(4''); 8.74 (д, 2H, ³J = 8.1) H(3'); 8.77 (д, 2H, ³J = 8.2) H(3''); 8.99 (д, 2H, ³J = 8.2) H(4,11). Спектр ЯМР ¹³C (APT) (CD₃OD-d₄, δ; м.д., J/Гц): 125.00 (3b,11a), 135.33 (a), 135.94 (3a,11b), 136.77 (e), 138.05 (d), 144.60 (7a,7b), 154.01 (2), 157.16 (2'), 157.40 (2'') [C]; 123.63 (f), 123.99 (c), 124.07 (3'), 124.12 (3''), 124.61 (h), 124.90 (5,10), 126.21 (b), 127.39 (5'), 127.41 (5''), 127.70 (g), 130.25 (4,11), 137.53 (4'), 137.65 (4''), 147.84 (6,9), 151.30 (6'), 151.36 (6'') [CH]. MALDI-MS m/z: 398.3 [20-2Cl]²⁺. Вычислено для C₄₁H₂₈Cl₂N₈RuS₂ (%): C, 56.68; H, 3.25; N, 12.90; Ru, 11.63, найдено (%): C, 56.78 H, 3.24; N, 13.03; Ru, 11.56.

Бис(2,2'-бипиридин-k²N¹,N^{1'})[4-{(E)-2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1-метилпиридиний йодид]рутений (II) дихлорид (21)



Продукт получали по общей методике из 4-{(E)-2-[5-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)тиофен-2-ил]этинил}-1 метилпиридиний йодида **7** (0.18 ммоль, 100 мг), бис(2,2'-бипиридил)рутений (II) дихлорида моногидрата (0,18 ммоль, 81 мг) и 10,5 мл абсолютного этанола. При очистке

124.51 (b,c) 124.82 (2C) (5,10), 125.72 (b,c), 125.95 (f), 127.28 (2C) (5'), 127.34 (2C) (5''), 130.22 (2C) (4,11), 133.40 (g), 134.86 (j), 137.45 (2C) (4'), 137.58 (2C) (4''), 144.30 (2C) (m,n), 147.54 (2C) (6,9), 151.10 (2C) (6'), 151.31 (2C) (6'') [CH]; 46.08 (p) [CH₃]. ESI-MS m/z: 458 [**22**-2Cl⁻-I-H⁺]²⁺. Вычислено для C₄₅H₃₄Cl₂IN₉RuS (%): C, 52.84; H, 3.26; N, 11.32; Ru, 9.07, найдено (%): C, 52.67 H, 3.41; N, 11.20 Ru, 8.94.

4.3. Исследование свойств полученных соединений и их комплексов.

Стационарные спектры поглощения и люминесценции

Спектры поглощения в УФ-видимой области были записаны на спектрофотометрах Varian Cary 300 и Avantes AvaSpec-2048. Спектры флуоресценции – на спектрофлюориметрах FluoLog-3-221 (Horiba Scientific) и Agilent Cary Eclipse при 20±1 °C.

Методика спектрофотометрического титрования

Для измерения констант устойчивости комплексов лигандов с металлами использовали методы спектрофотометрического титрования при 20±1 °C, варьируя концентрацию перхлората металла при постоянной концентрации лиганда. Известный объём раствора лиганда в ацетонитриле наливали в кварцевую кювету и записывали спектр поглощения. Затем в кювету порциями известного объема добавляли раствор с известной общей концентрацией перхлората металла. После каждой добавки и перемешивания записывали спектр поглощения раствора. Титрование прекращали по возможности, когда при дальнейшем добавлении соли металла спектры поглощения растворов практически не изменялись, что свидетельствовало о полном комплексообразовании. Обработку результатов спектрофотометрического титрования и расчет констант устойчивости комплексов проводили с помощью программы «SPECFIT 32».

Определение квантовых выходов люминесценции

Все полученные спектры люминесценции были скорректированы с учетом спектральной чувствительности детекторов. Квантовые выходы люминесценции красителей и комплексов определяли относительно стандартов: антрацен (φ = 0.27), трис(бипиридин)рутений(II) дихлорид (φ = 0.028), кумарин 6 (φ = 0.78), родамин 6Ж (φ = 0.95) в этаноле по формуле:

$$\varphi_i = \varphi_0 \frac{(1 - 10^{-A_0}) * S_i * n_i^2}{(1 - 10^{-A_i}) * S_0 * n_0^2},$$

где φ_i и φ₀ – квантовые выходы люминесценции растворов определяемого вещества и стандарта соответственно; A_i и A₀ – оптические плотности растворов определяемого вещества и стандарта соответственно; S_i и S₀ – площади под кривыми спектров люминесценции растворов определяемого вещества и стандарта соответственно; n_i и n₀ – показатели преломления растворителей в растворах определяемого вещества и стандарта соответственно.

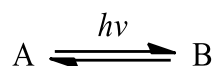
Определение квантовых выходов $E \rightleftharpoons Z$ -изомеризации.

Для определения квантовых выходов прямой и обратной $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации предварительно были рассчитаны спектры поглощения соответствующих Z -изомеров и отношения квантовых выходов прямой и обратной реакций фотоизомеризации по методу Фишера [250] на основании спектров поглощения E -изомера и двух фотостационарных состояний, полученных при облучении светом с длинами волн $\lambda = 365$ и 436 нм.

В предположении, что отношение квантовых выходов прямой и обратной реакций фотоизомеризации ($\varphi_{Z \rightarrow E}/\varphi_{E \rightarrow Z}$) не зависит от длины волны облучения, были рассчитаны доли Z -изомера в фотостационарных состояниях, спектр поглощения Z -изомера и отношение квантовых выходов прямой и обратной реакций фотоизомеризации.

Квантовые выходы прямой и обратной реакций $E \rightleftharpoons Z$ -фотоизомеризации были рассчитаны следующим образом [251].

Для обратимой фотохимической реакции:



Уравнения для скорости образования веществ A и B записываются в виде:

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -\varphi_{A \rightarrow B} \cdot I_{\text{погл}}^A + \varphi_{B \rightarrow A} \cdot I_{\text{погл}}^B, \\ \frac{d[B]}{dt} &= +\varphi_{A \rightarrow B} \cdot I_{\text{погл}}^A - \varphi_{B \rightarrow A} \cdot I_{\text{погл}}^B,\end{aligned}$$

где $I_{\text{погл}}^A$ и $I_{\text{погл}}^B$ – количество поглощенных A и B квантов света за время dt ; $\varphi_{A \rightarrow B}$ и $\varphi_{B \rightarrow A}$ – квантовые выходы прямой и обратной реакций соответственно; $d[A]$ и $d[B]$ – изменения концентрации A и B за время dt .

Количество квантов света, поглощаемых веществами A и B , определяется следующим образом:

$$\begin{aligned}I_{\text{погл}}^A &= I_{\text{погл}}^{\Sigma} \cdot \left(\frac{D_A}{D_{\Sigma}}\right), \\ I_{\text{погл}}^B &= I_{\text{погл}}^{\Sigma} \cdot \left(\frac{D_B}{D_{\Sigma}}\right),\end{aligned}$$

В данном случае

$$I_{\text{погл}}^{\Sigma} = I_0(1 - 10^{-D_{\Sigma}}),$$

где D_{Σ} – полное поглощение всех компонентов, D_A and D_B – оптические плотности соответствующих веществ, $I_{\text{полл}}^{\Sigma}$ общее количество поглощенных квантов света за время dt , и I_0 – интенсивность падающего излучения.

Квантовые выходы $\varphi_{A \rightarrow B}$ and $\varphi_{B \rightarrow A}$ определяли путем численного решения соответствующих дифференциальных уравнений с использованием заранее заданного значения и полученного по методу Фишера отношения квантовых выходов прямой и обратной реакций. Значения квантового выхода были оптимизированы методом итераций с использованием программы Sa3.3, разработанной Домиником Лавабре и другими [252]. Абсолютную интенсивность света I_0 измеряли с помощью ферриоксалатного актиометра [253]. Точность измерения не превышает 20%.

Регистрация кинетики затухания люминесценции и расчет времени жизни возбужденного состояния

Кинетики затухания люминесценции растворов красителей **11-14** и комплексов **17-20**, а также пленок композитных материалов на основе **17-20** In_2O_3 и SnO_2 были изучены с использованием следующей установки. Ti-сапфировый лазер, излучающий импульсы 800 нм длительностью 30 фс и частотой 1 кГц с энергией 0,6 мДж (Femtopower Compact Pro) с встроенным оптическим параметрическим генератором и смесителями частоты, использовался для возбуждения образцов на максимуме устойчивого поглощения. Все времена жизни в возбужденном состоянии были получены с использованием деполяризованного света возбуждения. Самые высокие энергии импульсов, используемые для возбуждения люминесценции, не превышали 100 нДж, а средняя мощность возбуждающего пучка составляла 0,1 мВт при частоте повторения импульсов 1 кГц. Пучок фокусировали в пятно диаметром 0,1 мм на стенке 10 мм кюветы или пленки композита на стекле. Флуоресценция, излучаемая в прямом направлении, собиралась с помощью отражающей оптики и фокусировалась сферическим зеркалом на входную щель спектрографа (Chromex 250), соединенную с камерой (Hamamatsu 5680, оснащена быстродействующим блоком развертки M5676, временное разрешение 2 пс). Анализ кинетики люминесценции проводился методом наименьших квадратов Левенберга — Марквардта на основе решения дифференциального уравнения, описывающего поведение во времени одного возбужденного состояния без учета изменения в населении основного состояния:

$$\frac{dI}{dt} = \text{Gauss}(t_0, \Delta t, A) - \frac{I(t)}{\tau},$$

где $I(t)$ – интенсивность люминесценции, Gauss – гауссовый профиль импульса возбуждения, в котором t_0 – задержка поступления импульса возбуждения, Δt – ширина импульса возбуждения и A – амплитуда. Параметр τ является временем жизни возбужденного состояния. Начальное

условие уравнения $I(-\infty) = 0$. Как правило результаты подгонки демонстрируют значения χ^2 (критерий Пирсона) лучше чем 10^{-4} , а коэффициент корреляции $R > 0.999$. Относительная ошибка определения времени жизни менее 1%. Обычно, время накопления люминесценции в измерениях не превышает 90 с.

Кинетики затухания люминесценции растворов красителей **15,16** и комплексов **21,22** проводили на спектрофлуориметре FluoroLog-3-221 (Horiba Scientific), оснащенным модулем разрешенного во времени счета одиночных фотонов (Time-Correlated Single Photon Counting – TCSPC) и твердотельным импульсным лазером NanoLED, излучающим при 455 нм с частотой 1 МГц. Для определения времен жизни возбужденных состояний анализировали кинетики затухания люминесценции путем подбора кривых затухания с использованием программы DAS6. Относительная точность измерений времени жизни составляла $\pm 0,01$ нс.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Измерения проводились на системе РФЭС (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), снабженной полусферическим анализатором и использующей монохроматическое излучение Al K α в качестве источника рентгеновского излучения (1486,7 эВ). Анализ данных проводился с использованием программного обеспечения Unifit (v. 2014, Лейпциг, Германия), вычитание фона осуществлялось методом Ширли. Сигналы отдельных элементов устанавливали с использованием асимметричной и симметричной функций свертки.

Измерение мобильности носителей зарядов

В тонких слоях композитов подвижность носителей заряда (μ) измеряли с использованием метода выделения заряда путем линейного увеличения напряжения (charge extraction by linearly increasing voltage – CELIV) с диодными структурами металл-изолятор-полупроводник (metal-insulator-semiconductor – MIS). Тонкий слой композита PF-EP/краситель **9-16** (5 мас.%) толщиной (d_s) 100-130 нм наносили распылением раствора в этаноле и ацетонитриле (95:5 об.) с концентрацией 5 мг/мл на вращающуюся подложку из SiO₂/ITO/стекло при скорости 1000 об./мин и сушили при 60 °С в течение 3 часов. Затем верхний электрод из алюминия толщиной 80 нм наносили на композитный слой термическим испарением материала в вакууме при 10^{-6} мбар со скоростью 1 Å/с. Слой SiO₂, блокирующий движение носителей заряда, толщиной d_i = 70 нм, был предварительно нанесен на стекло, покрытое ITO, методом магнетронного распыления при 10^{-3} мбар.

Установка CELIV включала цифровой USB-осциллограф (DL-Analog Discovery, Digilent Co.), который играл роль генератора основного импульса и измерителя импульсов переходного тока. Константы RC были как минимум в 20 раз меньше, чем измеряемые временные масштабы. Смещение было зафиксировано в диапазоне от 10 до 100 кГц.

В эксперименте MIS-CELIV использовался режим извлечения небольшого заряда. Условие $\Delta j \leq j(0)$, где Δj – максимальный ток однополярных носителей заряда, а $j(0)$ – емкостный ток. Соответствующее время прохождения малого заряда t_{max} , за которое пласт носителей достигает извлекающего контакта, определяет подвижность носителей заряда следующим образом [254]:

$$\mu = \frac{2d_s^2}{At_{max}^2} (1 + f),$$

где отношение геометрических емкостей слоев органического полупроводника и диэлектрика $\text{SiO}_2 f \equiv (\epsilon_s d_i)/(\epsilon_i d_s)$ находится в диапазоне от $\sim 0,34$ до $\sim 0,45$ для диэлектрических постоянных: $\epsilon_i = 3,9$ и $\epsilon_s = \sim 2,5$ для SiO_2 и композита PF-EP/краситель (5 мас.%) соответственно.

Электрохимические измерения

Для электрохимических исследований использовали потенциостат IPC-Pro M. Рабочим электродом выступал стеклоуглеродный ($d = 2$ мм) диск, фоновый электролит – 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 (Fluka) в безводном CH_3CN или ДМФА, электрод сравнения – $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{(\text{нас.})}$, вспомогательный электрод – платиновая пластина. Скорость развертки потенциала 200 мВ/с. Все измерения проводили в атмосфере сухого аргона, образцы растворяли в заранее деаэрированном растворителе. Исследования проводились при температуре 22 °С.

5. ВЫВОДЫ

1. В работе синтезирована серия нейтральных и положительно заряженных гетероароматических производных, сочетающая в своем составе фрагменты тиофенов, 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина, замещенного бензола, бензотиазола и пиридина.

2. Изучено комплексообразование производных 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина с катионами Fe^{+2} , Cd^{+2} , Co^{+2} , Zn^{+2} , Cu^{+2} и Ru^{+2} . Определены устойчивость, состав образующихся комплексов, изучены их оптические и электрохимические свойства.

3. Выявлены необходимые условия для протекания внутримолекулярного переноса электрона с донорной группы органического лиганда на центральный катион Cu(II) , сопровождающийся восстановлением $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ в составе металлокомплекса с производными 1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролина. Определена система, стабилизирующая одновременно Cu(I) и Cu(II) .

4. Предложены новые тиофен-содержащие красители, в том числе имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-содержащие, которые при добавке в проводящий полимерный слой улучшают его электронную проводимость. Применение допированных тиофен-содержащими красителями композитов в качестве транспортного слоя в полимерных светодиодах повышает вдвое интенсивность свечения при 15V.

5. Показано, что комплексы производных имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролинов с Ru(II) демонстрируют фотоиндуцированный перенос электрона на полупроводниковую оксидную матрицу, что ведет к росту проводимости под действием видимого света. Продемонстрировано, что такие гибридные материалы способны эффективно выступать активными компонентами газовых сенсоров на газы окислители.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang R. Y., Jia W. L., Aziz H., Vamvounis G., Wang S., Hu N. X., Coggan J. A. 1-Methyl-2-(anthryl)-imidazo [4, 5-f][1, 10]-phenanthroline: A Highly Efficient Electron-Transport Compound and a Bright Blue-Light Emitter for Electroluminescent Devices //Advanced functional materials. – 2005. – Vol. 15. – №. 9. – P. 1483-1487.
2. Xiao S., Yi T., Zhou Y., Zhao Q., Li F., Huang C. Multi-state molecular switches based on dithienylperfluorocyclopentene and imidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline. //Tetrahedron. – 2006. – Vol. 62. – P. 10072-10078.
3. Lee J. F., Chen Y. C., Wu C. C., Chen C. Y., Dai C. A., Chao C. Y., Liao W. B. Blue light-emitting and electron-transporting materials based on dialkyl-functionlized anthracene imidazophenanthrolines //Tetrahedron. – 2011. – Vol. 67. – №. 9. – P. 1696-1702.
4. Bing Y. J., Leung L. M., Menglian G. Synthesis of efficient blue and red light emitting phenanthroline derivatives containing both hole and electron transporting properties //Tetrahedron letters. – 2004. – Vol. 45. – №. 33. – P. 6361-6363.
5. Peng J., Sun J., Gong P., Xue P., Zhang Z., Zhang G., Lu R. Luminescent nanofibers fabricated from phenanthroimidazole derivatives by organogelation: fluorescence response towards acid with high performance //Chemistry–An Asian Journal. – 2015. – Vol. 10. – №. 8. – P. 1717-1724.
6. Jayabharathi J., Thanikachalam V., Perumal M. V. Characterization, photophysical and DFT calculation study on 2-(2, 4-difluorophenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline ligand //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2012. – Vol. 95. – P. 614-621.
7. Wu J. Z., Yang G., Chen S., Ji L. N., Zhou J. Y., Xu Y. Intercalation into calf thymus DNA of 2-(4-arylphenyl) imidazo [4, 5-f]-[1, 10] phenanthroline (aryl=-OMe,-NMe₂ or-NO₂) in its bipyridyl ruthenium (II) complex //Inorganica chimica acta. – 1998. – Vol. 283. – №. 1. – P. 17-23.
8. Zhen N., Yang Q., Zheng K., Han Z., Sun F., Mei W., Yu Y. MiroRNA-127-3p targets XRCC3 to enhance the chemosensitivity of esophageal cancer cells to a novel phenanthroline-dione derivative //The international journal of biochemistry & cell biology. – 2016. – Vol. 79. – P. 158-167.
9. Liao S., Zhang Z., Wu Q., Wang X., Mei W. Microwave-assisted synthesis of phenanthroimidazole derivatives as stabilizer of c-myc G-quadruplex DNA //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2014. – Vol. 22. – №. 22. – P. 6503-6508.
10. Zhen N., Yang Q., Wu Q., Zhu X., Wang Y., Sun F., Yu Y. A novel synthesized phenanthroline derivative is a promising DNA-damaging anticancer agent inhibiting G1/S checkpoint transition

- and inducing cell apoptosis in cancer cells //Cancer chemotherapy and pharmacology. – 2016. – Vol. 77. – №. 1. – P. 169-180.
11. Rajarajeswari C., Ganeshpandian M., Palaniandavar M., Riyasdeen A., Akbarsha M. A. Mixed ligand copper (II) complexes of 1, 10-phenanthroline with tridentate phenolate/pyridyl/(benz)imidazolyl Schiff base ligands: Covalent vs non-covalent DNA binding, DNA cleavage and cytotoxicity //Journal of inorganic biochemistry. – 2014. – Vol. 140. – P. 255-268.
 12. Calucci L., Pampaloni G., Pinzino C., Prescimone A. Transition metal derivatives of 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives //Inorganica chimica acta. – 2006. – Vol. 359. – №. 12. – P. 3911-3920.
 13. Ju C. C., Zhang A. G., Yuan C. L., Zhao X. L., Wang K. Z. The interesting DNA-binding properties of three novel dinuclear Ru (II) complexes with varied lengths of flexible bridges //Journal of inorganic biochemistry. – 2011. – Vol. 105. – №. 3. – P. 435-443.
 14. Xu F., Peng Y. X., Hu B., Tao T., Huang W. Comparative structural and spectral analyses for mononuclear and dinuclear metal complexes of 2-thiophen and 2-(5-bromothiophen) imidazo [4,5-f][1,10] phenanthroline //CrystEngComm. – 2012. – Vol. 14. – №. 23. – P. 8023-8032.
 15. Gholamkhash B., Mametsuka H., Koike K., Tanabe T., Furue M., Ishitani, O. Architecture of Supramolecular Metal Complexes for Photocatalytic CO₂ Reduction: Ruthenium– Rhenium Bi- and Tetranuclear Complexes //Inorganic chemistry. – 2005. – Vol. 44. – №. 7. – P. 2326-2336.
 16. Day A. R., Steck E. A. Reactions of phenanthraquinone and retenequinone with aldehydes and ammonium acetate in acetic acid solution. // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – Vol. 65. – P. 452-456.
 17. Zhao Z., Qi W., Qiong W., Xiao-Ying H., Cheng-Xi W., Wen-Jie M., Yun-Yi T., Wei-Li W., Wen-Jie Z. Microwave-assisted synthesis of imidazole[4,5f][1,10]phenanthroline derivatives and microwave nonthermal effect. // Chem. J. Chin. Univ. – 2012. – Vol. 33. – №11. – P.2441-2446.
 18. Wu Q., Chen T., Zhang Z., Liao S., Wu X., Wu J., Mei W., Chen Y., Wu W., Zeng L, Zheng W. Microwave-assisted synthesis of arene ruthenium (II) complexes [(η⁶-RC₆H₅) Ru (m-MOPIP) Cl] Cl (R=-H and-CH₃) as groove binder to c-myc G4 DNA //Dalton Transactions. – 2014. – Vol. 43. – №. 24. – P. 9216-9225.
 19. Zhang Z., Mei W., Wu X., Wang X., Wang B. Synthesis and characterization of chiral ruthenium (II) complexes Λ/Δ-[Ru (bpy) 2 (H₂iip)](ClO₄) 2 as stabilizers of c-myc G-quadruplex DNA //Journal of Coordination Chemistry. – 2015. – Vol. 68. – №. 8. – P. 1465-1475.
 20. Wu Q., Wu J., Mei W. J., Wang Q., Zhang Z., Wu X. H., Sun F. Y., Wu W. L., Chen Y. H., Hu X. Y., Tao Y. Y. Microwave-Assisted Synthesis of Arene Ruthenium (ii) Complex as Apoptosis Inducer of A549 Cells //Australian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 66. – №. 11. – P. 1422-1427.

21. Qasim S. S., Ali S. S., Ahmed S. K. SnCl₂·2H₂O catalyzed one-pot synthesis of 2-phenylimidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline //Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci. – 2011. – Vol. 2. – №. 2. – P. 423-428.
22. Ali S. S. Potassium ferro-cyanide trihydrate complex catalyzed one-pot synthesis of 2-phenylimidazo[4,5-f][1,10] phenanthroline //Chinese Chemical Letters. – 2011. – Vol. 22. – №. 7. – P. 793-796.
23. Karslioglu S., Demir S., Yilmaz H., Gördük S. A rational synthesis of a novel imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline templated Schiff base: characterization, photoluminescence and DFT/TD-DFTY study. // Bull. Chem. Soc. Ethiop. – 2017. – Vol. 31. – P. 137-147.
24. He G. S., Tan L. S., Zheng Q., Prasad P. N. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications //Chemical reviews. – 2008. – Vol. 108. – №. 4. – P. 1245-1330.
25. Batista R.M.F., Costa S.P.G., Belsley M., Lodeiro C., Raposo M.M.M. Synthesis and characterization of novel (oligo)thienyl-imidazo-phenanthrolines as versatile p-conjugated systems for several optical applications. // Tetrahedron. – 2008. – Vol. 64. – № 39. – P. 9230-9238.
26. Costa S. P. G., Batista R. M., Sousa A. M., Raposo M. M. M. New fluorescent heterocyclic materials: synthesis, solvatochromic and fluorescence properties //Materials science forum. – Trans Tech Publications, 2006. – Vol. 514. – P. 147-151.
27. Batista R.M.F., Costa S.P.G., Belsley M., Raposo M.M.M Synthesis and optical properties of novel, thermally stable phenanthrolines bearing an arylthienyl-imidazo conjugation pathway. // Dyes and Pigments. – 2009. – Vol. 80. – P. 329-336.
28. Jayabharathi J., Thanikachalam V., Sathishkumar R., Jayamoorthy K. Physico-chemical studies of fused phenanthrimidazole derivative as sensitive NLO material //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – Vol. 101. – P. 249-253.
29. Sotnikova Y., Lukovskaya E., Boblyyova A., Fedorov Y., Novikov V., Peregudov A., Anisimov A., D'Aleo A., Fages F., Fedorova O. Cation-dependent structural diversity of zinc (II), calcium (II) mono-and binuclear complexes of aryl-imidazo-1, 10-phenanthroline derivatives //Inorganica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 445. – P. 103-109.
30. Wang X., Zheng W., Lin H., Liu G., Chen Y., Fang. J. A new selective phenanthroline-based fluorescent chemosensor for Co²⁺ // Tetrahedron Letters. – 2009. – Vol. 50. – P. 1536–1538.
31. Zhang X., Li L., Liu Y. Fluorescent detection and imaging of Hg²⁺ using a novel phenanthroline derivative based single-and two-photon excitation //Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol. 59. – P. 916-923.

32. Liu Y., Duan Z. Y., Zhang H. Y., Jiang X. L. Han J. R. Selective binding and inverse fluorescent behavior of magnesium ion by podand possessing plural imidazo [4, 5-f]-1, 10-phenanthroline groups and its Ru (II) complex //The Journal of organic chemistry. – 2005. – Vol. 70. – №. 4. – P. 1450-1455.
33. Zheng Z.-B., Duan Z.-M., Zhang J.-X., Wang K-Z. Chromogenic and fluorogenic sensing properties toward cations and anions by a terpyridine/phenylimidazo [4,5-f]phenanthroline hybrid. // Sens. Actuators B. – 2012. – Vol. 169. – P. 312-319.
34. Wei C. Y., Wang J. H., Wen Y., Liu J., Wang L. H. 4-(1H-Imidazo [4, 5-f]-1, 10-phenanthroline-2-yl) phenol-based G-quadruplex DNA binding agents: Telomerase inhibition, cytotoxicity and DNA-binding studies //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2013. – Vol. 21. – №. 11. – P. 3379-3387.
35. Wang L., Wen Y., Liu J., Zhou J., Li C., Wei C. Promoting the formation and stabilization of human telomeric G-quadruplex DNA, inhibition of telomerase and cytotoxicity by phenanthroline derivatives //Organic & biomolecular chemistry. – 2011. – Vol. 9. – №. 8. – P. 2648-2653.
36. Liao S., Zhang Z., Wu Q., Wang X., Mei W. Microwave-assisted synthesis of phenanthroimidazole derivatives as stabilizer of c-myc G-quadruplex DNA //Bioorganic & medicinal chemistry. – 2014. – Vol. 22. – №. 22. – P. 6503-6508.
37. Zhen N., Yang Q., Wu Q., Zhu X., Wang Y., Sun F., Mei W., Yu Y. A novel synthesized phenanthroline derivative is a promising DNA-damaging anticancer agent inhibiting G1/S checkpoint transition and inducing cell apoptosis in cancer cells //Cancer chemotherapy and pharmacology. – 2016. – Vol. 77. – №. 1. – P. 169-180.
38. Li L., Cao J.Q., Liu H.M., Wu Q., Pan Q.H., Zeng Z.P., Lan Y.T., Li Y.M., Mei W.J., Wang X.J., Zheng W.J. Microwave-assisted synthesis of imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline derivatives as apoptosis inducers in chemotherapy by stabilizing bcl-2 G-quadruplex DNA // *Molecules*. – 2017. – Vol. 22. – P. 829-839.
39. Obot I. B., Obi-Egbedi N. O., Eseola A. O. Anticorrosion potential of 2-mesityl-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline on mild steel in sulfuric acid solution: experimental and theoretical study //Industrial & engineering chemistry research. – 2011. – Vol. 50. – №. 4. – P. 2098-2110.
40. Obi-Egbedi N. O., Obot I. B., Eseola A. O. Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of 2-(6-methylpyridin-2-yl)-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline on mild steel in sulphuric acid //Arabian Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 7. – №. 2. – P. 197-207.
41. Wang Y., Zhang Y., Zhu D., Ma K., Ni H., Tang G. Synthesis, structural characterization and theoretical approach of the tri(2-(2,6-dichlorophenyl)-1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline) cobalt(II) // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2015. – Vol. 147. – P. 31–42.

42. Erden I., Demirhan N., Avciata U. Synthesis and characterization of a new imidazole ligand and its complexes with cobalt(II), nickel(II) and copper(II). // *Inorg. and Nano-Met. Chem.* – 2006. – Vol. 36. – №7. – P. 559-562.
43. Liu R., Huang M.-M., Yao X.-X., Li H.-H., Yang F.-L., Li X.-L. Synthesis, structures and aggregation-induced emissive properties of copper(I) complexes with 1H-imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline derivative and diphosphine as ligands. // *Inorganica Chimica Acta.* – 2015. – Vol. 434. – P. 172-180.
44. Chen X.-L., Han Z.-X., Hu H.-M., Wang J.-J., Chen S.-H., Fu F., Li N., Yang M.-L., Xue G.-L. Assembly of two novel cadmium(II) supramolecular architectures constructed from pyridine-functionalized 1,10-phenanthroline ligand // *Inorganica Chimica Acta.* – 2009. – Vol. 362. – P. 3963-3968.
45. Zhong C., Huang H., He A., Zhang H. Synthesis and luminescent properties of novel polymeric metal complexes with bis(1,10-phenanthroline) group. // *Dyes and Pigments.* – 2008. – Vol. 777. P. 578-583.
46. Czaja A. U., Trukhan N., Müller U. Industrial applications of metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews.* – 2009. – Vol. 38. – №. 5. – P. 1284-1293.
47. Che G. B., Liu S. Y., Zhang Q., Liu C. B., Zhang X. J. Syntheses, structures and photoluminescence of lanthanide-organic frameworks assembled from multifunctional N, O-donor ligand // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2015. – Vol. 225. – P. 378-382.
48. Qiao Y. et al. Syntheses, structures, and photocatalytic properties of two new one-dimensional chain transition metal complexes with mixed N, O-donor ligands // *Inorganica Chimica Acta.* – 2017. – Vol. 466. – P. 291-297.
49. Sun H. Y., Liu C. B., Cong Y., Yu M. H., Bai H. Y., Che G. B. New photocatalyst for the degradation of organic dyes based on [Co₂ (1, 4-BDC)(NCP) 2]n4nH₂O // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2013. – Vol. 35. – P. 130-134.
50. Wang C. J., Xu X. J., Liu C. B., Che G. B. Poly [(μ-benzene-1, 4-dicarboxylato) bis [μ-4-(1H-1, 3, 7, 8-tetraazacyclopenta [1] phenanthren-2-yl) benzoato] dizinc] tetrahydrate] // *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online.* – 2011. – Vol. 67. – №. 11. – P. m1493-m1494.
51. Wei Y., Yu Y., Wu K. Highly stable diamondoid network coordination polymer [Mn (NCP) 2] n with notable NLO, magnetic, and luminescence properties // *Crystal Growth and Design.* – 2007. – Vol. 7. – №. 11. – P. 2262-2264.
52. Wei Y., Wu K., He KJ., Zheng W., Xiao X. A chirally helical coordination polymer self-assembled with the ligand 2-(2-carboxyphenyl) imidazo (4, 5-f)(1, 10) phenanthroline: crystal structure, SHG response and tunable photoluminescence // *CrystEngComm.* – 2011. – Vol. 13. – №. 1. – P. 52-54.

53. Niu S. Y., Zhang S. S. Wang L., Li X. M. Hybridization biosensor using di (1, 10-phenanthroline)(imidazo [f] 1, 10-phenanthroline) cobalt (II) as electrochemical indicator for detection of human immunodeficiency virus DNA //Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 597. – №. 2. – P. 111-118.
54. Zhang Q. L., Liu J. G., Liu J., Xue G. Q., Li H., Liu J. Z., Zhou H. DNA-binding and photocleavage studies of cobalt (III) mixed-polypyridyl complexes containing 2-(2-chloro-5-nitrophenyl) imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline //Journal of inorganic biochemistry. – 2001. – Vol. 85. – №. 4. – P. 291-296.
55. Zhang Q. L., Liu J. G., Chao H., Xue G. Q., Ji L. N. DNA-binding and photocleavage studies of cobalt (III) polypyridyl complexes:[Co (phen) 2IP] 3+ and [Co (phen) 2PIP] 3+ //Journal of Inorganic Biochemistry. – 2001. – Vol. 83. – №. 1. – P. 49-55.
56. Shilpa M., Latha J. N. L., Devi A. G., Nagarjuna A., Kumar Y. P., Nagababu P., Satyanarayana S. DNA–interactions of ruthenium (II) & cobalt (III) phenanthroline and bipyridine complexes with a planar aromatic ligand 2-(2-fluoronyl) 1H-imidazo [4, 5-f][1, 10-Phenanthroline] //Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry. – 2011. – Vol. 70. – №. 1-2. – P. 187-195.
57. Bracco L. L. B., Reznar R. O., Munos-Zuniga J., Ruiz G. T., Feliz M. R., Ferraudi G. J., Einschlag F. S. G., Wolcan E. On the mechanism of formation and spectral properties of radical anions generated by the reduction of–[ReI (CO) 3 (5-nitro-1, 10-phenanthroline)]+ and–[ReI (CO) 3 (3, 4, 7, 8-tetramethyl-1, 10-phenanthroline)]+ pendants in poly-4-vinylpyridine polymers //Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 370. – №. 1. – P. 482-491.
58. Murphy D. M., McNamara K., Richardson P., Sanchez-Romaguera V., Winpenny R. E. P., Yellowlees L. J. Electrochemical and spectroelectrochemical studies of complexes of 1, 10-phenanthroline-5, 6-dione //Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 374. – №. 1. – P. 435-441.
59. Lee J. K. W., Ko C. C., Wong K. M. C., Zhu N., Yam V. W. W. A photochromic platinum (II) bis (alkynyl) complex containing a versatile 5, 6-dithienyl-1, 10-phenanthroline //Organometallics. – 2007. – Vol. 26. – №. 1. – P. 12-15.
60. Ko C. C., Kwok W. M., Yam V. W. W., Phillips D. L. Triplet MLCT Photosensitization of the Ring-Closing Reaction of Diarylethenes by Design and Synthesis of a Photochromic Rhenium (I) Complex of a Diarylene-Containing 1, 10-Phenanthroline Ligand //Chemistry–A European Journal. – 2006. – Vol. 12. – №. 22. – P. 5840-5848.
61. Zhao F., Wang J., Wang Y. A rhenium (I) complex with indolyl-containing ligand: Synthesis, photophysical properties and theoretical studies //Inorganica Chimica Acta. – 2012. – Vol. 387. – P. 100-105.
62. Park H. J., Kim K., Chung Y. K. ReI–IrI bimetallic complexes based on a bis (chelating) ligand composed of 1, 10-phenanthroline and N-heterocyclic carbene: Coordination chemistry and their

- application for optical indicator of CO gas // *Inorganica Chimica Acta*. – 2014. – Vol. 410. – P. 214-220.
63. Park H. J., Chung Y. K. Ru (II)–M (I)(M= Rh and Ir) bimetallic complexes based on a bridging ligand composed of 1, 10-phenanthroline and N-heterocyclic carbene: Coordination chemistry and detection property of carbon monoxide // *Inorganica Chimica Acta*. – 2012. – Vol. 391. – P. 105-113.
 64. Luo X.-J., Qin Q.-P., Li Y.-L., Liu Y.-C., Chen Z.-F., Liang H. Three platinum(II) complexes of 2-(methoxy-phenyl)-imidazo-[4,5-f]-[1,10] phenanthroline: cell apoptosis induction by sub-G1 phase cell cycle arrest and G-quadruplex binding properties. // *Inorg. Chem. Comm.* – 2014. – Vol. 46. – P. 176-179.
 65. Bünzli J. C. G., Piguet C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions // *Chemical Society Reviews*. – 2005. – Vol. 34. – №. 12. – P. 1048-1077.
 66. Bian Z., Gao D., Min G., Hao X., Fuyou L., Huang C., Kezhi W., Linpei J. Electroluminescent properties of three ternary europium complexes with different phenanthroline derivatives // *Science in China Series B: Chemistry*. – 2004. – Vol. 47. – №. 4. – P. 326-334.
 67. Bian Z. Q., Wang K. Z., Jin L. P. Syntheses, spectroscopic and crystal structural studies of novel imidazo [4, 5-f] 1, 10-phenanthroline derivatives and their Eu (III) ternary complexes with dibenzoylmethane // *Polyhedron*. – 2002. – Vol. 21. – №. 3. – P. 313-319.
 68. Liu Q. Q., Geng J., Wang X. X., Gu K. H., Huang W., Zheng Y. X. Luminescent lanthanide (III)-cored complexes based on the combination of 2-(5-bromothiophen) imidazo [4,5-f][1,10] phenanthroline and 2-thenoyltrifluoroacetate ligands // *Polyhedron*. – 2013. – Vol. 59. – P. 52-57.
 69. Lenaerts P., Storms A., Mullens J., D’Haen J.. Thin Films of highly luminescent lanthanide complexes covalently linked to an organic– inorganic hybrid material via 2-substituted imidazo [4, 5-f]-1, 10-phenanthroline groups // *Chemistry of materials*. – 2005. – Vol. 17. – №. 20. – P. 5194-5201.
 70. Balzani V., Bergamini G., Marchioni F., Ceroni P. Ru (II)-bipyridine complexes in supramolecular systems, devices and machines // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2006. – Vol. 250. – №. 11-12. – P. 1254-1266.
 71. Chen C. Y., Wang M., Li J. Y., Pootrakulchote N., Alibabaei L., Ngoc-le C., Decoppet J. D., Tsai J. H., Gratzel C., Wu C. G. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells // *ACS nano*. – 2009. – Vol. 3. – №. 10. – P. 3103-3109.
 72. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-sensitized solar cells // *Chemical reviews*. – 2010. – Vol. 110. – №. 11. – P. 6595-6663.

73. Schindler J., Stephan K., Wächtler M., Guthmuller J., Rau S., Dietzek B. Photophysics of a Ruthenium 4H-Imidazole Panchromatic Dye in Interaction with Titanium Dioxide //ChemPhysChem. – 2015. – Vol. 16. – №. 5. – P. 1061-1070.
74. Tschierlei S., Karnahl M., Presselt M., Dietzek B., Guthmuller J., González L., Schmitt M., Rau S., Popp J. Photochemical fate: the first step determines efficiency of H₂ formation with a supramolecular photocatalyst //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49. – №. 23. – P. 3981-3984.
75. Andreiadis E. S., Chavarot-Kerlidou M., Fontecave M., Artero V. Artificial Photosynthesis: From Molecular Catalysts for Light-driven Water Splitting to Photoelectrochemical Cells //Photochemistry and photobiology. – 2011. – Vol. 87. – №. 5. – P. 946-964.
76. Karkas M. D., Verho O., Johnston E. V., Åkermark B. Artificial photosynthesis: molecular systems for catalytic water oxidation //Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114. – №. 24. – P. 11863-12001.
77. Ji S., Wu W., Wu W., Song P., Han K., Wang Z., Liu S., Guo H., Zhao J. Tuning the luminescence lifetimes of ruthenium (II) polypyridine complexes and its application in luminescent oxygen sensing //Journal of Materials Chemistry. – 2010. – Vol. 20. – №. 10. – P. 1953-1963.
78. Monro S., Scott J., Chouai A., Lincoln R., Zong R., Thummel R. P., McFarland S. Photobiological activity of Ru (II) dyads based on (pyren-1-yl) ethynyl derivatives of 1, 10-phenanthroline //Inorganic chemistry. – 2010. – Vol. 49. – №. 6. – P. 2889-2900.
79. Goldbach R. E., Rodriguez-Garcia I., van Lenthe J. H., Siegler M., Bonnet S. N-Acetylmethionine and Biotin as Photocleavable Protective Groups for Ruthenium Polypyridyl Complexes //Chemistry–A European Journal. – 2011. – Vol. 17. – №. 36. – P. 9924-9929.
80. Rau S., Zheng S. Therapeutic potential of photochemically active metal complexes based on interaction with enzymes //Current topics in medicinal chemistry. – 2012. – Vol. 12. – №. 3. – P. 197-209.
81. Li Z. S., Yang H. X., Zhang A. G., Luo H., Wang K. Z. pH effects on optical and DNA binding properties of a thiophene-containing ruthenium (II) complex //Inorganica Chimica Acta. – 2011. – Vol. 370. – №. 1. – P. 132-140.
82. Han M. J., Gao L. H., Lu Y. Y., Wang K. Z. Ruthenium (II) Complex of Hbopip: Synthesis, Characterization, pH-Induced Luminescence “Off– On– Off” Switch, and Avid Binding to DNA //The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – №. 5. – P. 2364-2371.
83. Ji S., Wu W., Wu W., Guo H., Yang Q., Wang Q. Synthesis of polypyridyl ruthenium complexes with 2-(1-aryl)-1H-imidazo [4, 5-f]-1, 10-phenanthroline ligand and its application for luminescent oxygen sensing //Frontiers of Chemistry in China. – 2010. – Vol. 5. – №. 2. – P. 193-199.

84. Mariappan M., Maiya B. G. Effects of Anthracene and Pyrene Units on the Interactions of Novel Polypyridylruthenium (II) Mixed-Ligand Complexes with DNA //European journal of inorganic chemistry. – 2005. – Vol. 2005. – №. 11. – P. 2164-2173.
85. Rau S., Schäfer B., Grüßing A., Schebesta S., Lamm K., Vieth J., Birkner, E. Efficient synthesis of ruthenium complexes of the type (R-bpy) 2RuCl_2 and [(R-bpy) 2Ru (L–L)] Cl_2 by microwave-activated reactions (R: H, Me, tert-But)(L–L: substituted bibenzimidazoles, bipyrimidine, and phenanthroline) //Inorganica chimica acta. – 2004. – Vol. 357. – №. 15. – P. 4496-4503.
86. Pedras B., Batista R.M.F., Tormo L., Costa S.P.G., Manuela M.M., Raposo M., Orellana G., Luís Capelo J. Synthesis, characterization, photophysical studies and interaction with DNA of a new family of Ru(II) furyl- and thienyl-imidazophenanthroline polypyridyl complexes. // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – V. 381. – P. 95–103.
87. Stephenson M., Reichardt C., Pinto M., Wachtler M., Sainuddin T., Shi G., Yin H., Monro S., Sampson E., Dietzek B., McFarland S. A. Ru (II) Dyads Derived from 2-(1-Pyrenyl)-1 H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline: Versatile Photosensitizers for Photodynamic Applications //The Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 118. – №. 45. – P. 10507-10521.
88. Reichardt C., Pinto M., Wachtler M., Stephenson M., Kupfer S., Sainuddin T., Guthmuller J., McFarland S. A., Dietzek B. Photophysics of ru (ii) dyads derived from pyrenyl-substitued imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline ligands //The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Vol. 119. – №. 17. – P. 3986-3994.
89. Reichardt C., Sainuddin T., Wächtler M., Monro S., Kupfer S., Guthmuller J., Dietzek B. Influence of Protonation State on the Excited State Dynamics of a Photobiologically Active Ru (II) Dyad //The Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 120. – №. 32. – P. 6379-6388.
90. Reichardt C., Schneider K. R., Sainuddin T., Wächtler M., McFarland S. A., Dietzek B. Excited state dynamics of a photobiologically active Ru (II) dyad are altered in biologically relevant environments //The Journal of Physical Chemistry A. – 2017. – Vol. 121. – №. 30. – P. 5635-5644.
91. Pérez-Prieto J., Pérez, L. P., González-Béjar M., Miranda M. A., Stiriba S. E. Pyrene-benzoylthiophene bichromophores as selective triplet photosensitizers //Chemical Communications. – 2005. – №. 44. – P. 5569-5571.
92. McClenaghan N. D., Leydet Y., Maubert B., Indelli M. T., Campagna S. Excited-state equilibration: a process leading to long-lived metal-to-ligand charge transfer luminescence in supramolecular systems //Coordination chemistry reviews. – 2005. – Vol. 249. – №. 13-14. – P. 1336-1350.
93. Chao H., Li R. H., Ye B. H., Li H., Feng X. L., Cai J. W., Ji L. N. Syntheses, characterization and third order non-linear optical properties of the ruthenium (II) complexes containing 2-

- phenylimidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline derivatives //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – №. 21. – P. 3711-3717.
94. Jiang C. W., Chao H., Li R. H., Li H., Ji L. N. Ruthenium (II) complexes of 2-phenylimidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline. Synthesis, characterization and third order nonlinear optical properties //Transition metal chemistry. – 2002. – Vol. 27. – №. 5. – P. 520-525.
 95. Li M., Liu J., Sun L., Pan J., Zhao C. Oligothiophene-2-yl-vinyl bridged mono-and binuclear ruthenium (II) tris-bipyridine complexes: Synthesis, photophysics, electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence //Journal of Organometallic Chemistry. – 2008. – Vol. 693. – №. 1. – P. 46-56.
 96. Xu H. H., Tao X., Li Y. Q., Shen Y. Z., Wei Y. H. Synthesis and characterization of a series of transition metal polypyridyl complexes and the pH-induced luminescence switch of Zn (II) and Ru (II) complexes //Polyhedron. – 2012. – Vol. 33. – №. 1. – P. 347-352.
 97. Fan S. H., Zhang A. G., Ju C. C., Gao L. H., Wang K. Z. A Triphenylamine-grafted imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline ruthenium (II) complex: Acid– base and photoelectric properties //Inorganic chemistry. – 2010. – Vol. 49. – №. 8. – P. 3752-3763.
 98. Gao J., Wang Z. P., Yuan C. L., Jia H. S., Wang, K. Z. A Ru (II) complex with 2-(4-(methylsulfonyl) phenyl)-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline: Synthesis, characterization, and acid–base and DNA-binding properties //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2011. – Vol. 79. – №. 5. – P. 1815-1822.
 99. Gao F., Chao H., Zhou F., Peng B., Ji L. N. pH responsive “off–on–off” luminescent switch of a novel ruthenium (II) complex [Ru (bpy) 2 (pipipH₂)]²⁺ //Inorganic Chemistry Communications. – 2007. – Vol. 10. – №. 2. – P. 170-173.
 100. Cheng F., Tang N. pH-induced molecular switch of a novel trinuclear Ru (II) polypyridyl complex //Inorganic Chemistry Communications. – 2008. – Vol. 11. – №. 5. – P. 506-508.
 101. Liu F., Wang K., Bai G., Zhang Y., Gao L. The pH-induced emission switching and interesting DNA-binding properties of a novel dinuclear ruthenium (II) complex //Inorganic chemistry. – 2004. – Vol. 43. – №. 5. – P. 1799-1806.
 102. Xu L., Liu P. X., Liao G. L., Chen X., Chao H., Ji L. N. Synthesis, Characterization, and Acid–Base Properties of Ruthenium (ii) Complexes Containing N-ethyl-4-([1, 10]-phenanthroline [5, 6–f] imidazol-2-yl) carbazole //Australian journal of chemistry. – 2010. – Vol. 63. – №. 4. – P. 700-708.
 103. Meng T. T., Wang H., Zheng Z. B., Wang K. Z. pH-Switchable “Off–On–Off” Near-Infrared Luminescence Based on a Dinuclear Ruthenium (II) Complex //Inorganic chemistry. – 2017. – Vol. 56. – №. 9. – P. 4775-4779.

104. Jingxia W. Mesoporous MCM-41 embeded with Ru (II)-based chemosensor: Preparation, characterization, and emission variation towards pH //Journal of Luminescence. – 2014. – Vol. 151. – P. 41-46.
105. O'regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films //nature. – 1991. – Vol. 353. – №. 6346. – P. 737.
106. Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells //Accounts of chemical research. – 2009. – Vol. 42. – №. 11. – P. 1788-1798.
107. Dimroth F. Grave M., Beutel P., Fiedeler U., Karcher C., Tibbits T. N., Bett A. W. Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency //Progress in Photovoltaics: Research and Applications. – 2014. – Vol. 22. – №. 3. – P. 277-282.
108. Islam A., Singh S. P., Han L. Synthesis and application of new ruthenium complexes containing β -diketonato ligands as sensitizers for nanocrystalline TiO₂ solar cells //International Journal of Photoenergy. – 2011. – Vol. 2011.
109. Chen C. Y., Lu H. C., Wu C. G., Chen J. G., Ho K. C. New ruthenium complexes containing oligoalkylthiophene-substituted 1, 10-phenanthroline for nanocrystalline dye-sensitized solar cells //Advanced Functional Materials. – 2007. – Vol. 17. – №. 1. – P. 29-36.
110. Kuang D., Klein C., Ito S., Moser J. E., Humphry-Baker R., Evans N., Grätzel M. High-efficiency and stable mesoscopic dye-sensitized solar cells based on a high molar extinction coefficient ruthenium sensitizer and nonvolatile electrolyte //Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19. – №. 8. – P. 1133-1137.
111. Lee J. K., Yang M. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells //Materials Science and Engineering: B. – 2011. – Vol. 176. – №. 15. – P. 1142-1160.
112. Prades J. D., Jiménez-Díaz R., Hernandez-Ramirez F., Barth S., Cirera A., Romano-Rodriguez A., Morante J. R. Equivalence between thermal and room temperature UV light-modulated responses of gas sensors based on individual SnO₂ nanowires //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2009. – Vol. 140. – №. 2. – P. 337-341.
113. Wagner T., Kohl C. D., Malagù C., Donato N., Latino M., Neri G., Tiemann M. UV light-enhanced NO₂ sensing by mesoporous In₂O₃: Interpretation of results by a new sensing model //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol. 187. – P. 488-494.
114. Yang M., Wang D., Peng L., Zhao Q., Lin Y., Wei X. Surface photocurrent gas sensor with properties dependent on Ru (dcbpy)₂ (NCS)₂-sensitized ZnO nanoparticles //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 117. – №. 1. – P. 80-85.
115. Zhang C., Wang J., Olivier M. G., Debliquy M. Room temperature nitrogen dioxide sensors based on N719-dye sensitized amorphous zinc oxide sensors performed under visible-light illumination //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2015. – Vol. 209. – P. 69-77.

116. Mari C., Pierroz V., Ferrari S., Gasser G. Combination of Ru (II) complexes and light: new frontiers in cancer therapy //Chemical science. – 2015. – Vol. 6. – №. 5. – P. 2660-2686.
117. Knoll J. D., Turro C. Control and utilization of ruthenium and rhodium metal complex excited states for photoactivated cancer therapy //Coordination chemistry reviews. – 2015. – Vol. 282. – P. 110-126.
118. F., Jenni S., Sour A., Heitz V. Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy //Chemical Communications. – 2017. – Vol. 53. – №. 96. – P. 12857-12877.
119. Heinemann F., Karges J., Gasser G. Critical overview of the use of Ru (II) polypyridyl complexes as photosensitizers in one-photon and two-photon photodynamic therapy //Accounts of chemical research. – 2017. – Vol. 50. – №. 11. – P. 2727-2736.
120. Liu J., Zhang C., Rees T. W., Ke L., Ji L., Chao H. Harnessing ruthenium (II) as photodynamic agents: Encouraging advances in cancer therapy //Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – Vol. 363. – P. 17-28.
121. McKenzie L. K., Bryant H. E., Weinstein J. A. Transition metal complexes as photosensitisers in one-and two-photon photodynamic therapy //Coordination Chemistry Reviews. – 2019. – Vol. 379. – P. 2-29.
122. Bonnett R. Chemical aspects of photodynamic therapy. – CRC Press, 2014.
123. Liu J., Chen Y., Li G., Zhang P., Jin C., Zeng L., Chao H. Ruthenium (II) polypyridyl complexes as mitochondria-targeted two-photon photodynamic anticancer agents //Biomaterials. – 2015. – Vol. 56. – P. 140-153.
124. Chakraborty S., Agrawalla B. K., Stumper A., Vegi N. M., Fischer S., Reichardt C., Rau S. Mitochondria targeted protein-ruthenium photosensitizer for efficient photodynamic applications //Journal of the American Chemical Society. – 2017. – Vol. 139. – №. 6. – P. 2512-2519.
125. Ke H., Wang H., Wong W. K., Mak N. K., Kwong D. W., Wong K. L., Tam H. L. Responsive and mitochondria-specific ruthenium (II) complex for dual in vitro applications: two-photon (near-infrared) induced imaging and regioselective cell killing //Chemical Communications. – 2010. – Vol. 46. – №. 36. – P. 6678-6680.
126. Zhang P., Pei L., Chen Y., Xu W., Lin Q., Wang J., Chao H. A Dinuclear Ruthenium (II) Complex as a One-and Two-Photon Luminescent Probe for Biological Cu²⁺ Detection //Chemistry–A European Journal. – 2013. – Vol. 19. – №. 46. – P. 15494-15503.
127. Xu W., Zuo J., Wang L., Ji L., Chao H. Dinuclear ruthenium (II) polypyridyl complexes as single and two-photon luminescence cellular imaging probes //Chemical Communications. – 2014. – Vol. 50. – №. 17. – P. 2123-2125.

128. Wang Y., Li B., Zhang L., Song H. Multifunctional mesoporous nanocomposites with magnetic, optical, and sensing features: synthesis, characterization, and their oxygen-sensing performance //Langmuir. – 2013. – Vol. 29. – №. 4. – P. 1273-1279.
129. Lei B., Li B., Zhang H., Zhang L., Li W. Synthesis, characterization, and oxygen sensing properties of functionalized mesoporous SBA-15 and MCM-41 with a covalently linked ruthenium (II) complex //The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111. – №. 30. – P. 11291-11301.
130. Yang X., Li Y. Construction and O₂ sensing performance of a core-shell structured magnetic-mesoporous composite functionalized with a ruthenium complex //Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 215. – P. 84-90.
131. Pu W., Lisha W. On a magnetic-mesoporous silica molecular sieve loaded with a Ru (II)-complex: Construction, characterization and emission response to molecular O₂ //Inorganica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 436. – P. 45-51.
132. Chen L. Sun S., Li J., Fang Z. Modifying a composite based on silica molecular sieve and a Ru (II)-based probe with Fe₃O₄ particles: Construction and oxygen sensing performance //Inorganica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 446. – P. 24-31.
133. Yuqing Z., Yuping T. Towards a core-shell composite structure loaded with a Ru-based sensing probe and its improved site-specific oxygen sensing performance //Inorganica Chimica Acta. – 2016. – Vol. 450. – P. 146-153.
134. Wang L., Wu J. Z., Yang G., Zeng T. X., Yang H. Y., Ji L. N. Synthesis, characterization of ruthenium (II) polypyridine complexes and interaction with DNA //Journal of Inorganic Biochemistry. – 1995. – Vol. 59. – №. 2-3. – P. 174-174.
135. Wu J. Z., Ye B. H., Wang L., Ji L. N., Zhou J. Y., Li R.H. Bis (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) complexes with imidazo [4, 5-f][1, 10]-phenanthroline or 2-phenylimidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1997. – №. 8. – P. 1395-1402.
136. Wu J. Z., Li L., Zeng T. X., Ji L. N. Synthesis, characterization and luminescent DNA-binding study of a series of ruthenium complexes containing 2-arylimidazo [f] 1, 10-phenanthroline //Polyhedron. – 1997. – Vol. 16. – №. 1. – P. 103-107.
137. Wang L., Wu J., Yang G., Zeng T., Ji L. Synthesis, characterization and interaction with DNA of ruthenium (II) mixed-ligand complexes containing pyridino[3,2-f][1,7] phenanthroline //Transition Metal Chemistry. – 1996. – Vol. 21. – №. 6. – P. 487-490.
138. Xiong Y., Ji L. N. Synthesis, DNA-binding and DNA-mediated luminescence quenching of Ru (II) polypyridine complexes //Coordination chemistry reviews. – 1999. – Vol. 185. – P. 711-733.

139. Liu Y. J., Chao H., Yuan Y. X., Yu H. J., Ji L. N. Ruthenium (II) mixed-ligand complexes containing 2-(6-methyl-3-chromonyl)imidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline: Synthesis, DNA-binding and photocleavage studies // *Inorganica chimica acta*. – 2006. – Vol. 359. – №. 12. – P. 3807-3814.
140. Liu Y. J., Guan X. Y., Wei X. Y., He L. X., Mei W. J. Ruthenium (II) complexes containing 2, 9-dimethyl-1, 10-phenanthroline and 4, 4'-dimethyl-2, 2'-bipyridine as ancillary ligands: synthesis, characterization and DNA-binding // *Transition Metal Chemistry*. – 2008. – Vol. 33. – №. 3. – P. 289-294.
141. Shi S., Liu J., Li J., Zheng K.-C., Huang X.-M., Tan C.-P., Chen L.-M., Ji L.-N. Synthesis, characterization and DNA-binding of novel chiral complexes Δ - and Λ -[Ru(bpy)₂L]²⁺ (L = o-mopip and p-mopip). // *Journal of Inorg. Biochem.* – 2006. – Vol. 100. – P. 385-395.
142. Kou J. F., Qian C., Wang J. Q., Chen X., Wang L. L. Chiral ruthenium (II) anthraquinone complexes as dual inhibitors of topoisomerases I and II // *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*. – 2012. – Vol. 17. – №. 1. – P. 81-96.
143. Wang Y. C., Qian C., Peng Z. L., Hou X. J., Wang L. L. Dual topoisomerase I and II poisoning by chiral Ru (II) complexes containing 2-thiophenylimidazo [4,5-f][1, 10] phenanthroline derivatives // *Journal of inorganic biochemistry*. – 2014. – Vol. 130. – P. 15-27.
144. Tan L. F., Chao H., Liu Y. J., Li H., Sun B., Ji L. N. DNA-binding and photocleavage studies of [Ru (phen) 2 (NMIP)] 2+ // *Inorganica chimica acta*. – 2005. – Vol. 358. – №. 7. – P. 2191-2198.
145. Tan L. F., Chao H., Zhou Y. F., Ji L. N. Synthesis, characterization, DNA-binding and DNA-photocleavage studies of [Ru (bpy) 2 (BPIP)] 2+ and [Ru (phen) 2 (BPIP)] 2+ (BPIP= 2-(4'-biphenyl) imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline) // *Polyhedron*. – 2007. – Vol. 26. – №. 13. – P. 3029-3036.
146. Shi S., Liu J., Tao Y., Geng X., Jiang L., Yang Q. Promoting the formation and stabilization of G-quadruplex by dinuclear RuII complex Ru₂ (obip) L₄ // *Inorganic chemistry*. – 2008. – Vol. 47. – №. 8. – P. 2910-2912.
147. Xu L., Liao G. L., Chen X., Zhao C. Y., Chao H. Trinuclear Ru (II) polypyridyl complexes as human telomeric quadruplex DNA stabilizers // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2010. – Vol. 13. – №. 9. – P. 1050-1053.
148. Liu D., Liu Y., Wang C., Shii S., Sun D., Gao F. Polypyridyl Complexes of Ruthenium (II): Stabilization of G-quadruplex DNA and Inhibition of Telomerase Activity // *ChemPlusChem*. – 2012. – Vol. 77. – №. 7. – P. 551-562.
149. Reed J. E., Arnal A. A., Neidle S., Vilar R. Stabilization of G-quadruplex DNA and inhibition of telomerase activity by square-planar nickel (II) complexes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128. – №. 18. – P. 5992-5993.

150. Zhang Z., Wu Q., Wu X H., Sun F. Y., Chen L. M. Ruthenium (II) complexes as apoptosis inducers by stabilizing c-myc G-quadruplex DNA //European journal of medicinal chemistry. – 2014. – Vol. 80. – P. 316-324.
151. Li Q., Zhang J., Yang L., Yu Q., Chen Q., Qin X., Le F. Stabilization of G-quadruplex DNA and inhibition of telomerase activity studies of ruthenium (II) complexes //Journal of inorganic biochemistry. – 2014. – Vol. 130. – P. 122-129.
152. Zhang S., Microwave-assisted synthesis of ruthenium (II) complexes with alkynes as potential inhibitor by selectively recognizing c-myc G-quadruplex DNA //Journal of inorganic biochemistry. – 2017. – Vol. 176. – P. 113-122.
153. Wu Q., Mei W., Zheng K., Ding Y. Self-assembly of c-myc DNA promoted by a single enantiomer ruthenium complex as a potential nuclear targeting gene carrier //Scientific reports. – 2016. – Vol. 6. – P. 28582.
154. Wang C., Yu Q., Lang Y., Liu Y., Sun D., Huang Y., Zhou Y. Ruthenium (II) polypyridyl complexes stabilize the bcl-2 promoter quadruplex and induce apoptosis of HeLa tumor cells //Biometals. – 2013. – Vol. 26. – №. 3. – P. 387-402.
155. Zhang Z., Wu Q., Wu X. H., Sun F. Y., Chen L. M. Ruthenium (II) complexes as apoptosis inducers by stabilizing c-myc G-quadruplex DNA //European journal of medicinal chemistry. – 2014. – Vol. 80. – P. 316-324.
156. Yu Q., Liu Y., Xu L., Zheng C., Le F., Qin X., Liu Y. Ruthenium (II) polypyridyl complexes: cellular uptake, cell image and apoptosis of HeLa cancer cells induced by double targets //European journal of medicinal chemistry. – 2014. – Vol. 82. – P. 82-95.
157. Liao G., Chen X., Wu J., Qian C., Wang Y., Ji L. Ruthenium (II) polypyridyl complexes as dual inhibitors of telomerase and topoisomerase //Dalton Transactions. – 2015. – Vol. 44. – №. 34. – P. 15145-15156.
158. Reddy P. V., Reddy M. R., Avudoddi S., Kumar Y. P. Design, synthesis, DNA-binding affinity, cytotoxicity, apoptosis, and cell cycle arrest of Ru (II) polypyridyl complexes //Analytical biochemistry. – 2015. – Vol. 485. – P. 49-58.
159. Xu L., Zhang D., Huang J., Deng M., Zhang M. High fluorescence selectivity and visual detection of G-quadruplex structures by a novel dinuclear ruthenium complex //Chemical Communications. – 2010. – Vol. 46. – №. 5. – P. 743-745.
160. Crouch D. J., Skabara P. J., Lohr J. E., McDouall J. J., Heeney M., McCulloch I., Hursthouse M. B. Thiophene and selenophene copolymers incorporating fluorinated phenylene units in the main chain: synthesis, characterization, and application in organic field-effect transistors //Chemistry of materials. – 2005. – Vol. 17. – №. 26. – P. 6567-6578.

161. Zrig S., Rémy P., Andrioletti B., Rose E., Asselberghs I., Clays K. Engineering tuneable light-harvesting systems with oligothiophene donors and mono-or bis-bodipy acceptors //The Journal of organic chemistry. – 2008. – Vol. 73. – №. 4. – P. 1563-1566.
162. Muccini M., Koopman W., Toffanin S. The photonic perspective of organic light-emitting transistors //Laser & Photonics Reviews. – 2012. – Vol. 6. – №. 2. – P. 258-275.
163. Li Y., Guo Q., Li Z., Pei J., Tian W. Solution processable D–A small molecules for bulk-heterojunction solar cells //Energy & Environmental Science. – 2010. – Vol. 3. – №. 10. – P. 1427-1436.
164. Loser S., Bruns C. J., Miyauchi H., Ortiz R. P., Facchetti A., Stupp S. I., Marks T. J. A naphthodithiophene-diketopyrrolopyrrole donor molecule for efficient solution-processed solar cells //Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133. – №. 21. – P. 8142-8145.
165. Shang H., Fan H., Shi Q., Li S., Li Y., Zhan X. Solution processable DAD molecules based on triphenylamine for efficient organic solar cells //Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2010. – Vol. 94. – №. 3. – P. 457-464.
166. Yin B., Yang L., Liu Y., Chen Y., Qi Q., Zhang F., Yin S. Solution-processed bulk heterojunction organic solar cells based on an oligothiophene derivative //Applied Physics Letters. – 2010. – Vol. 97. – №. 2. – P. 139.
167. Rudkevich D. M. Emerging supramolecular chemistry of gases //Angewandte Chemie International Edition. – 2004. – Vol. 43. – №. 5. – P. 558-571.
168. Callone E., Carturan G., Ischia M., Epifani M., Forleo A., Siciliano P., Paolesse R. The hydrolytic route to Co-porphyrin-doped SnO₂ gas-sensing materials: Chemical study of Co-porphyrin versus Sn (IV) oxide interactions //Inorganica Chimica Acta. – 2008. – Vol. 361. – №. 1. – P. 79-85.
169. Collman J. P., Brauman J. I., Fitzgerald J. P., Sparapany J. W., Ibers J. A. Reversible binding of dinitrogen and dioxygen by a ruthenium picnic-basket porphyrin //Journal of the American Chemical Society. – 1988. – Vol. 110. – №. 11. – P. 3486-3495.
170. Albrecht M., Gossage R. A., Frey U., Ehlers A. W., Baerends E. J., Merbach A. E., van Koten G. Mechanistic aspects of the reversible binding of SO₂ on arylplatinum complexes: experimental and ab initio studies //Inorganic chemistry. – 2001. – Vol. 40. – №. 5. – P. 850-855.
171. Solomon E. I., Szilagyi, R. K., DeBeer George, S., & Basumallick, L. Electronic structures of metal sites in proteins and models: contributions to function in blue copper proteins //Chemical reviews. – 2004. – Vol. 104. – №. 2. – P. 419-458.
172. Rajebhosale B. S., Dongre S. N., Deshpande S. S., Kate A. N., Kumbhar A. A. Aryl-1H-imidazole [4, 5f][1, 10] phenanthroline Cu (II) complexes: electrochemical and DNA interaction studies //Journal of inorganic biochemistry. – 2017. – Vol. 175. – P. 129-137

173. Liu X., Li R., Ma L., Feng X., Ding Y. Influences of the protonic state of an imidazole-phenanthroline ligand on the luminescence properties of copper (i) complexes: experimental and theoretical research //New Journal of Chemistry. – 2016. – Vol. 40. – №. 1. – P. 619-625.
174. Mathias J. L., Arora H., Lavi R., Vezin H., Yufit D., Orio M., Benisvy L. Redox-switchable tetra-copper assembly of N, N-, N, O-phenolate-phenanthroimidazolate bridging ligands //Dalton Transactions. – 2013. – Vol. 42. – №. 7. – P. 2358-2361.
175. Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Токарев С. Д., Федоров Ю. В., Долганов А. В., Анисимов А. В. Комплексообразование производных имидазофенантролина с перхлоратом меди (II) // Усп. хим. и хим. техн. – 2016. – Vol. 30. – P. 8-10
176. Zheng R. H., Guo H. C., Jiang H. J., Xu K. H., Liu B. B., Sun W. L., Shen Z. Q.. A new and convenient synthesis of phendiones oxidated by KBrO₃/H₂SO₄ at room temperature. // Chinese Chemical Letters. – 2010. –Vol. 21. – №11. –P. 1270-1272
177. Belowich M. E., Stoddart J. F. Dynamic imine chemistry //Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. 41. – №. 6. – P. 2003-2024
178. Kim Y. S., Son Y. A. Synthesis of 2, 2-bithiophene Based Dye Sensor and Optical Properties Toward Metal Cations //Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2011. – Vol. 551. – №. 1. – P. 163-171.
179. Kiprianov A. I., Mikhailenko F. A. Synthesis and structures of isomeric benzobisthiazoles //Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1967. – Vol. 3. – №. 4. – P. 205-209.
180. Holler M. G., Campo L. F., Brandelli A., Stefani V. Synthesis and spectroscopic characterisation of 2-(2'-hydroxyphenyl) benzazole isothiocyanates as new fluorescent probes for proteins //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2002. – Vol. 149. – №. 1-3. – P. 217-225.
181. Tokarev S. D., Sotnikova Yu. A., Anisimov A. V., Fedorov Yu. V., Jonusauskas G., Lypenko D.A., Malov V. V., Tameev A. R., Maltsev E. I., Fedorova O. A. Donor–acceptor (E)-2-(2-(2,2'-bithiophen-5-yl)vinyl)benzo[d]thiazole: synthesis, optical, electrochemical studies and charge transport characteristics //Mend. Comm. – 2019. – Vol. 29. – №. 5. – P. 567-569.
182. Токарев С. Д., Сотникова Ю. А., Луковская Е. В., Бобылева А. А., Федорова О. А. Разработка подходов к синтезу краунсодержащих полигетероциклических мультипараметрических сенсоров на катионы тяжелых и переходных металлов. // Усп. хим. и хим. техн. – 2015. – Vol. 29. – P. 102-105
183. Ginocchietti G., Mazzucato U., Spalletti A. Excited state behaviour of some thio-analogues of 1, 3-distyrylbenzene //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. – Vol. 196. – №. 2-3. – P. 233-238.

184. Gajdek P., Becker R. S., Elisei F., Mazzucato U., Spalletti A. Excited state behaviour of some trans-stilbene analogues bearing thiophene rings //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 1996. – Vol. 100. – №. 1-3. – P. 57-64.
185. Zhang B., Qin C., Ding J., Chen L., Xie Z., Cheng Y., Wang L. High-Performance All-Polymer White-Light-Emitting Diodes Using Polyfluorene Containing Phosphonate Groups as an Efficient Electron-Injection Layer //Advanced Functional Materials. – 2010. – Vol. 20. – №. 17. – P. 2951-2957.
186. Gao Y., Pivrikas A., Xu B., Liu Y., Xu W., Van Loosdrecht P. H., Tian W. Measuring electron and hole mobilities in organic systems: charge selective CELIV //Synthetic Metals. – 2015. – Vol. 203. – P. 187-191.
187. Irgashev R. A., Kazin N. A., Makarova N. I., Dorogan I. V., Malov V. V., Tameev A. R., Charushin V. N. Synthesis and properties of new π -conjugated imidazole/carbazole structures //Dyes and Pigments. – 2017. – Vol. 141. – P. 512-520.
188. Yang C. H., Bhongale C. J., Chou C. H., Yang S. H., Lo C. N., Chen T. M., Hsu C. S. Synthesis and light emitting properties of sulfide-containing polyfluorenes and their nanocomposites with CdSe nanocrystals: A simple process to suppress keto-defect //Polymer. – 2007. – Vol. 48. – №. 1. – P. 116-128.
189. Yuan S., Dai C., Weng J., Mei Q., Ling Q., Wang L., Huang W. Theoretical studies of electron transport in thiophene dimer: Effects of substituent group and heteroatom //The Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 115. – №. 17. – P. 4535-4546.
190. Fang J., Wallikewitz B. H., Gao F., Tu G., Müller C., Pace G., Huck W. T. Conjugated zwitterionic polyelectrolyte as the charge injection layer for high-performance polymer light-emitting diodes //Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol. 133. – №. 4. – P. 683-685.
191. Georgiadou D. G., Vasilopoulou M., Palilis L. C., Petsalakis I. D., Theodorakopoulos G., Constantoudis V., Argitis P. All-organic sulfonium salts acting as efficient solution processed electron injection layer for PLEDs //ACS applied materials & interfaces. – 2013. – Vol. 5. – №. 23. – P. 12346-12354.
192. Ie Y., Jinnai S., Karakawa M., Saeki A., Seki S., Aso Y. Synthesis, properties, and semiconducting characteristics of electron-transporting three-dimensional π -conjugated compounds containing dicyanomethylene-substituted difluorocyclopenta [b] thiophene //Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Vol. 174. – P. 75-80.
193. Demas J. N. Design and applications of highly luminescent transition metal complexes //Analytical Chemistry. – 1991. – Vol. 63. – №. 17. – P. 829A-837A.

194. Crosby G. A., Demas J. N. Quantum efficiencies on transition metal complexes. II. Charge-transfer luminescence //Journal of the American Chemical Society. – 1971. – Vol. 93. – №. 12. – P. 2841-2847.
195. Kerzig C., Wenger O. S. Sensitized triplet–triplet annihilation upconversion in water and its application to photochemical transformations //Chemical science. – 2018. – T. 9. – №. 32. – C. 6670-6678.
196. Barbieri A., Accorsi G., Armaroli N. Luminescent complexes beyond the platinum group: the d10 avenue //Chemical Communications. – 2008. – №. 19. – P. 2185-2193.
197. Zheng S. L., Chen X. M. Recent advances in luminescent monomeric, multinuclear, and polymeric Zn (II) and Cd (II) coordination complexes //Australian journal of chemistry. – 2004. – Vol. 57. – №. 8. – P. 703-712.
198. Yang Z., Yan C., Chen Y., Zhu C., Zhang C., Dong X., He W. A novel terpyridine/benzofurazan hybrid fluorophore: metal sensing behavior and application //Dalton Transactions. – 2011. – Vol. 40. – №. 10. – P. 2173-2176.
199. Yoshioka N., Inoue, H. Iron (II) and nickel (II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline //Transition Metal Chemistry. – 1999. – Vol. 24. – №. 2. – P. 210-217.
200. von Eschwege K. G., Conradie J. Iron phenanthrolines: A density functional theory study //Inorganica Chimica Acta. – 2018. – Vol. 471. – P. 391-396.
201. Huang X. W., Zhu W. T., Zhang J. C., Su G. J. Effects of the ancillary ligands of polypyridyl cobalt (II) complexes on pH-induced spectral properties and DNA binding properties //Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly. – 2012. – Vol. 143. – №. 1. – P. 101-107.
202. Fedorova O. A., Shepel N. E., Tokarev S. D., Lukovskaya E. V., Sotnikova Y. A., Moiseeva A. A., Fedorov Y. V. Intramolecular electron transfer in Cu (ii) complexes with aryl-imidazo-1, 10-phenanthroline derivatives: experimental and quantum chemical calculation studies //New Journal of Chemistry. – 2019. – Vol. 43. – №. 6. – P. 2817-2827
203. McMillin D. R., McNett K. M. Photoprocesses of copper complexes that bind to DNA //Chemical reviews. – 1998. – Vol. 98. – №. 3. – P. 1201-1220.
204. Kitagawa S., Munakata M., Higashie A. Autoreduction of copper (II) complexes of 6, 6'-diakyl-2, 2'-bipyridine and characterization of their copper (I) complexes //Inorganica chimica acta. – 1984. – Vol. 84. – №. 1. – P. 79-84.
205. Das O., Paria S., Zangrando E., Paine T. K. Copper (II)-mediated oxidative transformation of vic-dioxime to furoxan: evidence for a copper (II)-dinitrosoalkene intermediate //Inorganic chemistry. – 2011. – Vol. 50. – №. 22. – P. 11375-11383.

206. Anderson O. P. Crystal and molecular structure of tris-(1, 10-phenanthroline) copper (II) perchlorate //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1973. – №. 12. – P. 1237-1241.
207. Beloglazkina E. K., Shimorsky A. V., Majouga A. G., Moiseeva A. A., Zyk N. V. Synthesis and electrochemical characterization of Co II, Ni II, and Cu II complexes with organic N 2 S 2-type ligands derived from 2-thio-substituted benzaldehydes and aromatic amines //Russian Chemical Bulletin. – 2007. – Vol. 56. – №. 11. – P. 2189-2199.
208. Tulyakova E. V., Fedorova, O. A., Fedorov, Y. V., Jonusauskas, G., & Anisimov, A. V. Spectroscopic study of mono-and bis (styryl) dyes of the pyridinium series containing azathiacrown ether residue //Journal of Physical Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 21. – №. 5. – P. 372-380.
209. Berdnikova D. V., Fedorov Y. V., Fedorova O. A. Azadithiacrown ether based ditopic receptors capable of simultaneous multi-ionic recognition of Ag⁺ and Hg²⁺ //Dyes and Pigments. – 2013. – Vol. 96. – №. 1. – P. 287-295.
210. Latour J. M., Limosin D., Rey P. Dicopper complexes of a new binucleating ligand involving sulphides and benzimidazoles //Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1985. – №. 8. – P. 464-466.
211. Sivagnanam U., Palaniandavar M. Influence of chelate-ring size and number of sulfur-donor atoms on spectra and redox behaviour of copper (II) bis (benzimidazolyl) tetra-and penta-thioether complexes //Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1994. – №. 15. – P. 2277-2283.
212. Jardine F. H. Copper (I) complexes //Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – Academic Press, 1975. – Vol. 17. – P. 115-163.
213. Rumyantseva M., Nasriddinov A., Vladimirova S., Tokarev S., Fedorova O., Krylov I., Gaskov A. Photosensitive Organic-Inorganic Hybrid Materials for Room Temperature Gas Sensor Applications //Nanomaterials. – 2018. – Vol. 8. – №. 9. – P. 671.
214. Токарев С. Д., Сотникова Ю. А., Дьяченко Н. В., Федорова О. А. Комплексы Ru (II) с производными 1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролина: синтез и физико-химические свойства // Усп. хим. и хим. техн. – 2018. – Vol. 32. – P. 117-119.
215. Jing B., Wu T., Tian C., Zhang M., Shen T. pH-dependent luminescence of ruthenium (II) polypyridine complexes //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 2000. – Vol. 73. – №. 8. – P. 1749-1755.
216. Tan L. F., Wang F., Chao H. Synthesis, DNA Binding, and DNA Photocleavage of the Ruthenium (II) Complexes [Ru (bpy)(btip)]²⁺ and [Ru (dmb)(btip)]²⁺(bpy= 2, 2'-Bipyridine; btip= 2-Benzo

- [b] thien-2-yl-1H-imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthroline; dmb= 4, 4'-Dimethyl-2, 2'-bipyridine) //Helvetica chimica acta. – 2007. – Vol. 90. – №. 1. – P. 205-215.
217. Monti F., Hahn U., Pavoni E., Delavaux-Nicot B., Nierengarten J. F., Armaroli N. Homoleptic and heteroleptic RuII complexes with extended phenanthroline-based ligands //Polyhedron. – 2014. – Vol. 82. – P. 122-131.
 218. Bukowski R. M., Ciriminna R., Pagliaro M., Bright F. V. High-performance quenchometric oxygen sensors based on fluorinated xerogels doped with [Ru (dpp) 3] 2+ //Analytical chemistry. – 2005. – Vol. 77. – №. 8. – P. 2670-2672.
 219. Shaw J. R., Webb R. T., Schmehl R. H. Intersystem crossing to both ligand-localized and charge-transfer excited states in mononuclear and dinuclear ruthenium (II) diimine complexes //Journal of the American Chemical Society. – 1990. – Vol. 112. – №. 3. – P. 1117-1123.
 220. Juris A., Balzani V., Barigelletti F., Campagna S., Belser P. L., Von Zelewsky A. Ru (II) polypyridine complexes: photophysics, photochemistry, electrochemistry, and chemiluminescence //Coordination Chemistry Reviews. – 1988. – Vol. 84. – P. 85-277.
 221. Simon J. A., Curry S. L., Schmehl R. H., Schatz T. R., Piotrowiak P., Jin X., Thummel R. P. Intramolecular electronic energy transfer in ruthenium (II) diimine donor/pyrene acceptor complexes linked by a single C–C bond //Journal of the American Chemical Society. – 1997. – T. 119. – №. 45. – C. 11012-11022.
 222. Robertson J. Electronic structure of SnO₂, GeO₂, PbO₂, TeO₂ and MgF₂ //Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1979. – Vol. 12. – №. 22. – P. 4767.
 223. Klein A. Electronic properties of In₂O₃ surfaces //Applied Physics Letters. – 2000. – Vol. 77. – №. 13. – P. 2009-2011.
 224. Sivalingam Y., Martinelli E., Catini A., Magna G., Pomarico G., Basoli F., Di Natale C. Gas-sensitive photoconductivity of porphyrin-functionalized ZnO nanorods //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – №. 16. – P. 9151-9157.
 225. Das S., Jayaraman V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors //Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 66. – P. 112-255. //Bierwagen O. Indium oxide—a transparent, wide-band gap semiconductor for (opto) electronic applications //Semiconductor Science and Technology. – 2015. – Vol. 30. – №. 2. – P. 024001.
 226. Gan J., Lu X., Wu J., Xie S., Zhai T., Yu M., Tong Y. Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In₂O₃ nanocubes //Scientific reports. – 2013. – Vol. 3. – P. 1021
 227. Braun D., Scherer V., Janowitz C., Galazka Z., Fornari R., Manzke R. In-gap states of In₂O₃ single crystals investigated by scanning tunneling spectroscopy //physica status solidi (a). – 2014. – Vol. 211. – №. 1. – P. 59-65.

228. King P. D. C., Veal T. D., Payne D. J., Bourlange A., Egde R. G., McConville C. F. Surface electron accumulation and the charge neutrality level in In_2O_3 //Physical review letters. – 2008. – Vol. 101. – №. 11. – P. 116808.
229. Korhonen E., Tuomisto F., Bierwagen O., Speck J. S., Galazka Z. Compensating vacancy defects in Sn-and Mg-doped In_2O_3 //Physical Review B. – 2014. – Vol. 90. – №. 24. – P. 245307.
230. Prades J. D., Arbiol J., Cirera A., Morante J. R., Avella M., Zanotti L., Sberveglieri G. Defect study of SnO_2 nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2007. – Vol. 126. – №. 1. – P. 6-12.
231. Hosseini M. G., Shahryari E. Anchoring RuO_2 nanoparticles on reduced graphene oxide-multi-walled carbon nanotubes as a high-performance supercapacitor //Ionics. – 2019. – Vol. 25. – №. 5. – P. 2383-2391.
232. Liu G., Jaegermann W., He J., Sundström V., Sun L. XPS and UPS characterization of the $\text{TiO}_2/\text{ZnPcGly}$ heterointerface: alignment of energy levels //The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106. – №. 23. – P. 5814-5819.
233. Morgan D. J. Resolving ruthenium: XPS studies of common ruthenium materials //Surface and Interface Analysis. – 2015. – Vol. 47. – №. 11. – P. 1072-1079.
234. Zhang K., Bin D., Yang B., Wang C., Ren F., Du Y. Ru-assisted synthesis of Pd/Ru nanodendrites with high activity for ethanol electrooxidation //Nanoscale. – 2015. – Vol. 7. – №. 29. – P. 12445-12451.
235. Rochefort D., Dabo P., Guay D., Sherwood P. M. A. XPS investigations of thermally prepared RuO_2 electrodes in reductive conditions //Electrochimica Acta. – 2003. – Vol. 48. – №. 28. – P. 4245-4252.
236. Bierwagen O., Speck J. S. Mg acceptor doping of In_2O_3 and overcompensation by oxygen vacancies //Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 101. – №. 10. – P. 102107.
237. Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U. Basics of oxygen and SnO_2 interaction; work function change and conductivity measurements //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2006. – Vol. 118. – №. 1-2. – P. 78-83.
238. Wang Y., Duan G., Zhu Y., Zhang H., Xu Z., Dai Z., Cai W. Room temperature H_2S gas sensing properties of In_2O_3 micro/nanostructured porous thin film and hydrolyzation-induced enhanced sensing mechanism //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 228. – P. 74-84.
239. Stankiewicz J., Villuendas F., Pilar Lozano M., Díez I. Indium oxide thin-film homo-junctions: Morphology and electrical properties //Journal of Applied Physics. – 2013. – Vol. 114. – №. 8. – P. 083703.

240. Peihua X., Fan Y., Song Q., Dongbing Z., Jingbo L., Ge G., Changwei H., Jingsong Y. Palladium(II)-Catalyzed Oxidative C–H/C–H Cross-Coupling of Heteroarenes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132. – № 6. – P.1822–1824.
241. Schiele C., Staudacher D. Zur kondensation n-methylierter methyl-substituierter heteroaromaten mit aromatischen o-hydroxyaldehyden // *Tetrahedron*. – 1968. – Vol. 24. – №. 1. – P. 471-476.
242. Klochko O. P., Fedyunyayeva I. A., Khabuseva S. U., Semenova O. M., Terpetschnig E. A., Patsenker L. D. Benzodipyrrolenine-based biscyanine dyes: Synthesis, molecular structure and spectroscopic characterization // *Dyes and Pigments*. – 2010. – Vol. 85. – №. 1-2. – P. 7-15.
243. Grandolini G. et al. Thiocyanation of amino-2-methylbenzothiazoles // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 1966. – Vol. 3. – №. 3. – P. 299-301.
244. Sundararajan C., Falvey D. E. C–O Bond Fragmentation of 4-Picolyl- and N-Methyl-4-picolinium Esters Triggered by Photochemical Electron Transfer // *The Journal of organic chemistry*. – 2004. – Vol. 69. – №. 17. – P. 5547-5554.
245. J.-Z. Wu, B.-H. Ye, L. Wang, L.-N. Ji, J.-Y. Zhou, R.-H. Li, Z.-Y. Zhou. Bis(2,2-bipyridine)ruthenium(II) complexes with imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthroline or 2-phenylimidazo[4,5-f][1,10]phenanthroline. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1997) 1395
246. J. Bingwen, W. Tao, T. Chunhong, Z. Manhua, S. Tao. pH-Dependent luminescence of ruthenium(II) polypyridine complexes // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 73 (2000) 1749
247. Patel A., Sharp, S. Y., Hall K., Lewis W., Stevens M. F., Workman P., Moody C. J. Fused imidazoles as potential chemical scaffolds for inhibition of heat shock protein 70 and induction of apoptosis. Synthesis and biological evaluation of phenanthro [9, 10-d] imidazoles and imidazo [4, 5-f][1, 10] phenanthrolines // *Organic & biomolecular chemistry*. – 2016. – Vol. 14. – №. 16. – P. 3889-3905.
248. Wu Q., Fan C., Chen T., Liu C., Mei W., Chen S., Zheng W. Microwave-assisted synthesis of arene ruthenium (II) complexes that induce S-phase arrest in cancer cells by DNA damage-mediated p53 phosphorylation // *European journal of medicinal chemistry*. – 2013. – Vol. 63. – P. 57-63.
249. Cai Z., Zhou M., Xu J. Degenerate four-wave mixing determination of third-order optical nonlinearities of three mixed ligand nickel (II) complexes // *Journal of Molecular Structure*. – 2011. – Vol. 1006. – №. 1-3. – P. 282-287.
250. Fischer E. Calculation of photostationary states in systems A. $\rightleftharpoons$ B when only A is known // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1967. – Vol. 71. – №. 11. – P. 3704-3706.
251. Shepel N. E., Fedorova O. A., Gulakova E. N., Peregudov A. S., Novikov V. V., Fedorov Y. V. Photoresponsive dendron-like metallocomplexes of the crown-containing styryl derivatives of 2, 2'-bipyridine // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – №. 2. – P. 769-778.

252. URL: <http://pagesperso-orange.fr/cinet.chim/index.html>
253. Parker C. A. Photoluminescence of //Solutions, Elsevier, Amsterdam. – 1968.
254. Sandberg O. J., Nyman M., Dahlström S., Sandén S., Törngren B., Smått J. H., Österbacka R. On the validity of MIS-CELIV for mobility determination in organic thin-film devices //Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – №. 15. – P. 153504.

7. ПРИЛОЖЕНИЕ

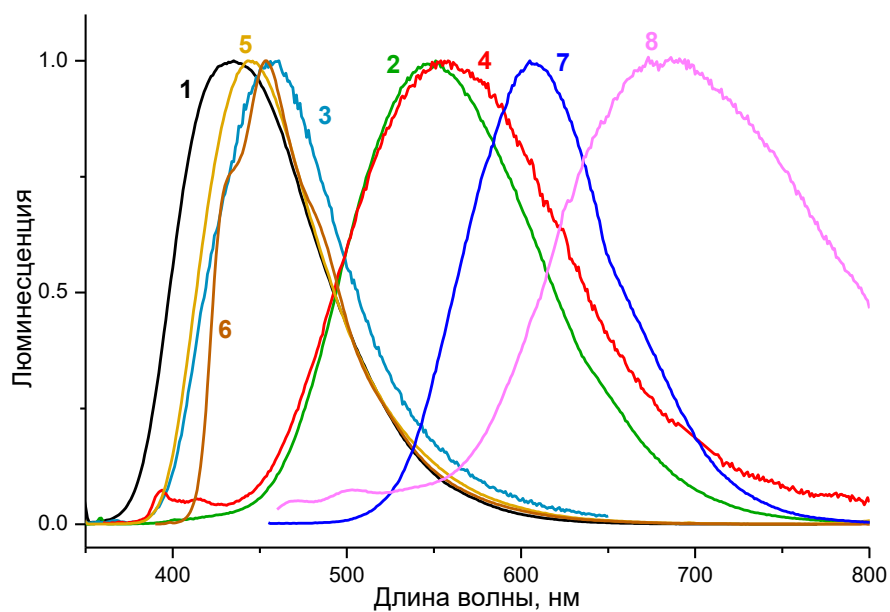


Рисунок П1. Нормализованные спектры люминесценции **1-8**. $\lambda_{\text{возб}}$ 350 нм (**1**), 360 (**2**), 330 (**3**), 350 (**4**), 350 (**5**), 400 (**6**), 450 (**7**), 450 (**8**). Соединения **1-6** в ацетонитриле, **7, 8** – в метаноле.

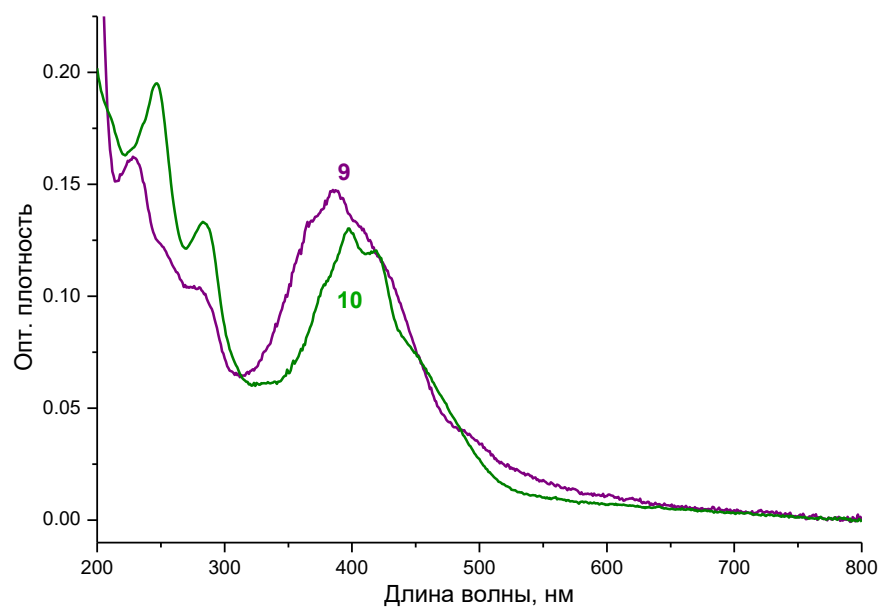


Рисунок П2. Спектры поглощения **9, 10** в ацетонитриле, $C_9 = 5 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{10} = 3 \cdot 10^{-6}$ М

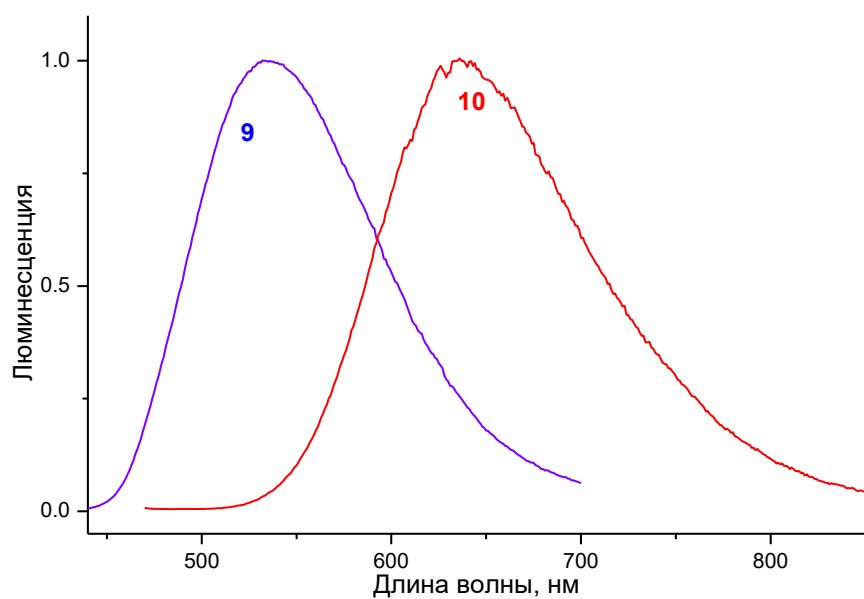


Рисунок ПЗ. Нормализованные спектры люминесценции **9, 10** в ацетонитриле $\lambda_{\text{возб}}$ 430 (**9**), 460 (**10**).

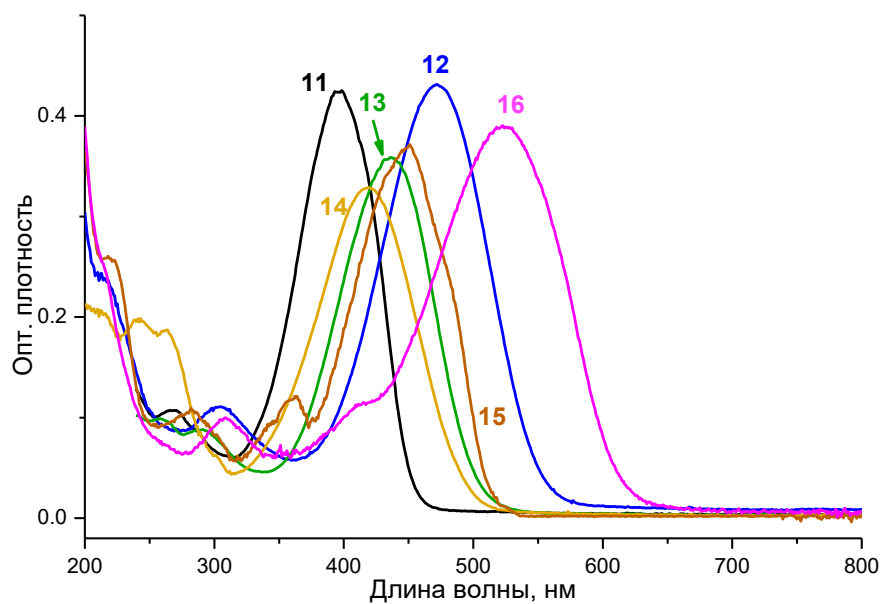


Рисунок П4. Спектры поглощения **11-16** в ацетонитриле, $C_{11-16} = 10^{-5}$ М.

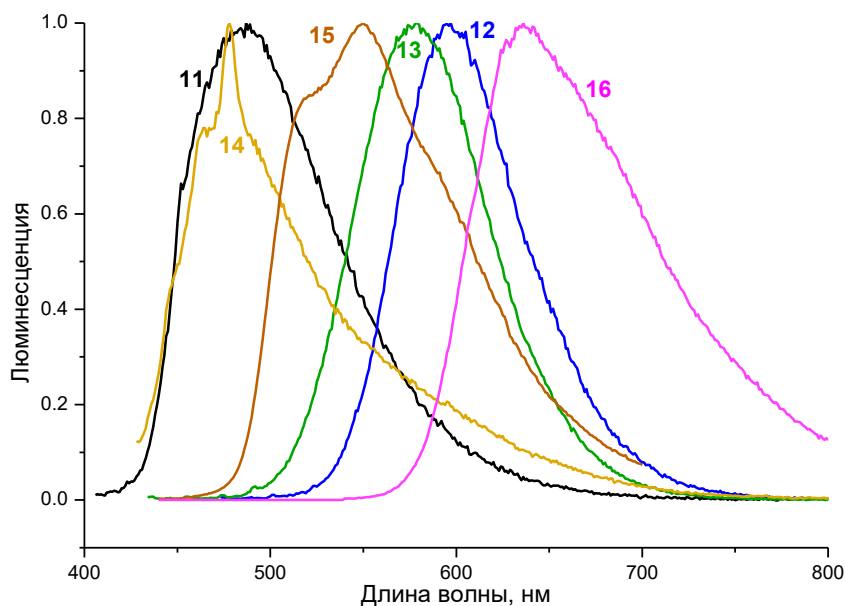


Рисунок П5. Нормализованные спектры люминесценции **11-16** в ацетонитриле. $\lambda_{\text{возб}}$ 400 нм (**11**), 470 (**12**), 430 (**13**), 420 (**14**), 430 (**15**), 500 (**16**).

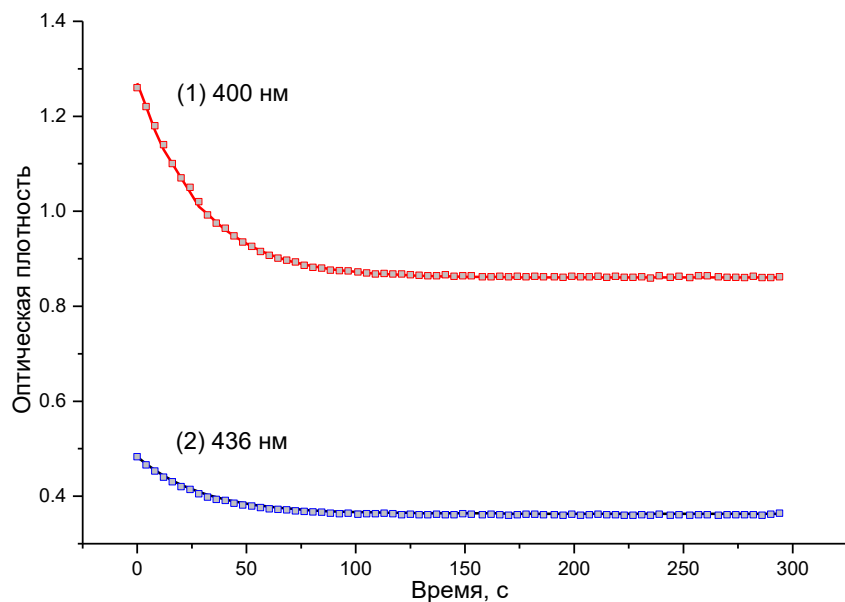


Рисунок П6. Зависимость оптической плотности раствора **11** ($C_{11} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, ацетонитрил) от времени на длинах волн $\lambda=400$ нм (1) и $\lambda=436$ нм (2) при облучении $\lambda=436$ нм (квадраты) и рассчитанные кривые для квантовых выходов $\phi_{E \rightarrow Z} = 0.5$; $\phi_{Z \rightarrow E} = 0.1$ и интенсивности облучающего света 436 нм $I = 2.26 \cdot 10^{-6}$ Эйнштейн $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$.

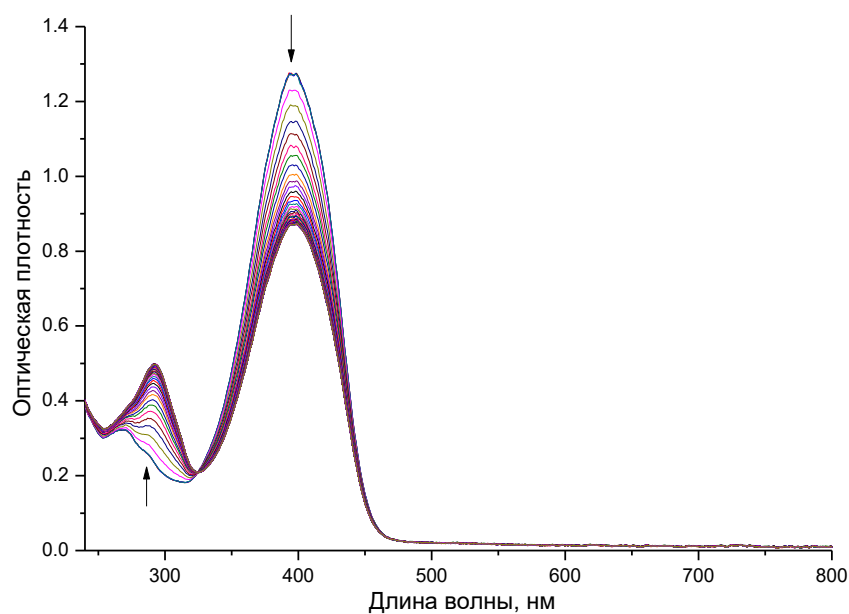


Рисунок П7. Изменения спектров поглощения **11** при облучении светом 436 нм. $C_{11} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, ацетонитрил, комн. температура.

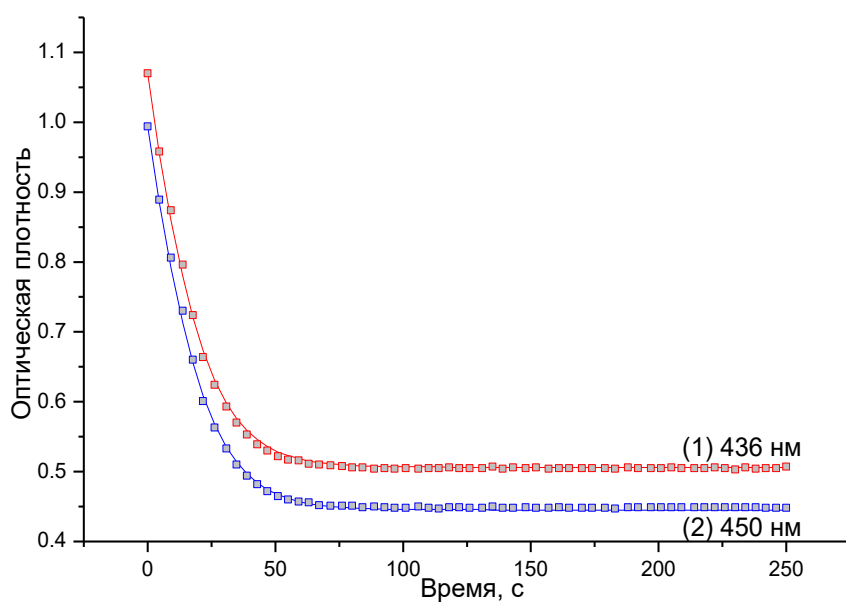


Рисунок П8. Зависимость оптической плотности раствора **13** ($C_{13} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, ацетонитрил) от времени на длинах волн $\lambda=436$ нм (1) и $\lambda=450$ нм (2) при облучении $\lambda=436$ нм (квадраты) и рассчитанные кривые для квантовых выходов $\varphi_{E \rightarrow Z} = 0.5$; $\varphi_{Z \rightarrow E} = 0.5$ и интенсивности облучающего света 436 нм $I = 2.26 \cdot 10^{-6}$ Эйнштейн л⁻¹ с⁻¹..

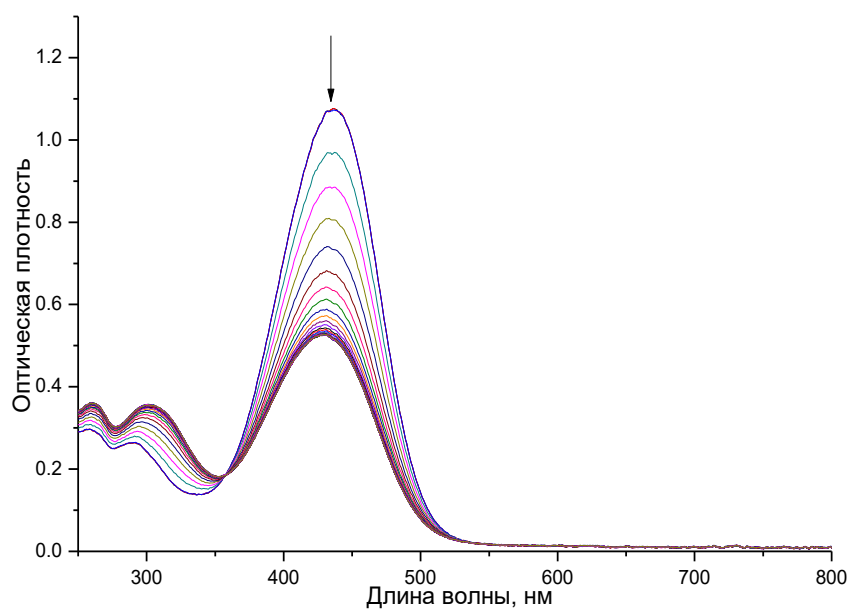


Рисунок П9. Изменения спектров поглощения **13** при облучении светом 436 нм. $C_{13} = 3 \cdot 10^{-5}$ М, ацетонитрил, комн. температура.

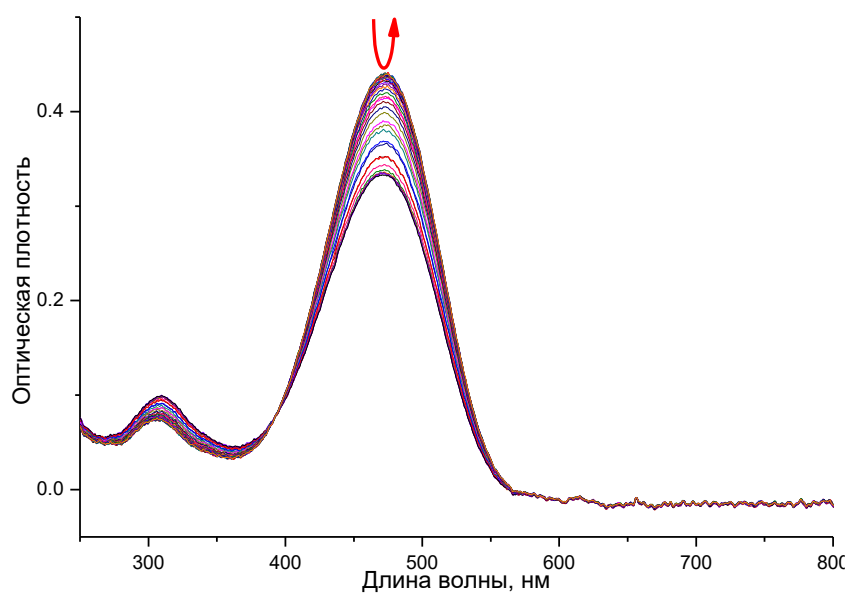


Рисунок П10. Изменения спектров поглощения **12** при облучении светом 436 нм. $C_{12} = 10^{-5}$ М, ацетонитрил, комн. температура. Спектры записаны в течение 80 секунд, облучение длилось с 6 по 28 с.

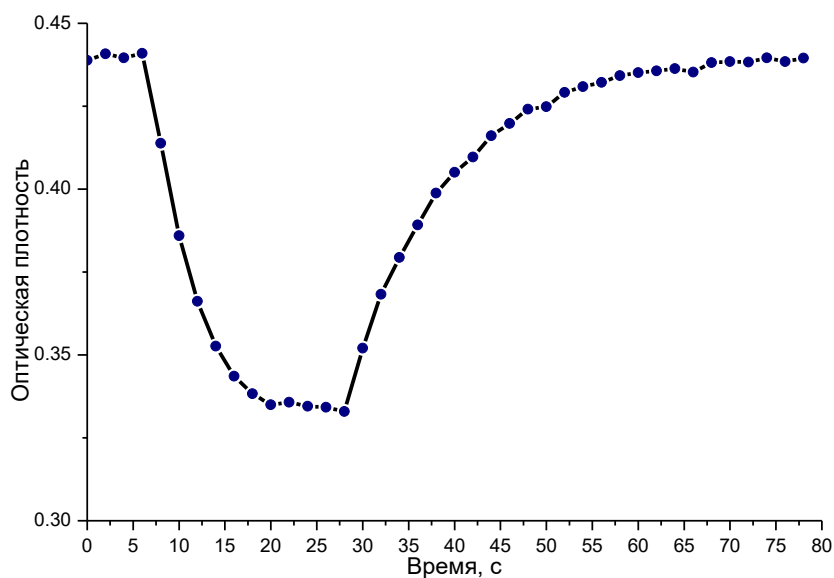


Рисунок П11. Зависимость оптической плотности раствора **12** ($C_{12} = 10^{-5}$ М, ацетонитрил) от времени на длине волны 473 нм до, во время и после облучения $\lambda=436$ нм. Облучение длилось с 6 по 28 с.

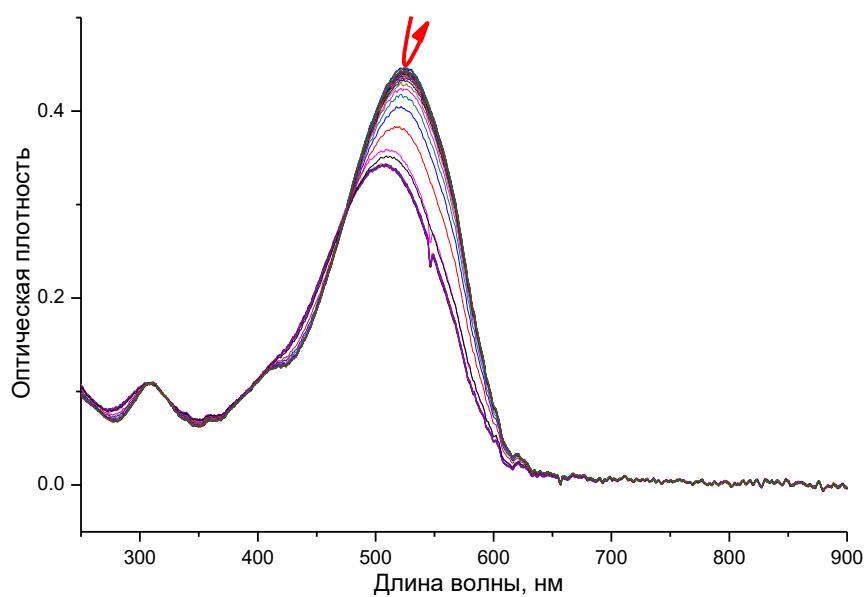


Рисунок П12. Изменения спектров поглощения **16** при облучении светом 546 нм. $C_{16} = 10^{-5}$ М, ацетонитрил, комн. температура. Спектры записаны в течение 75 секунд, облучение длилось с 6 по 26 с.

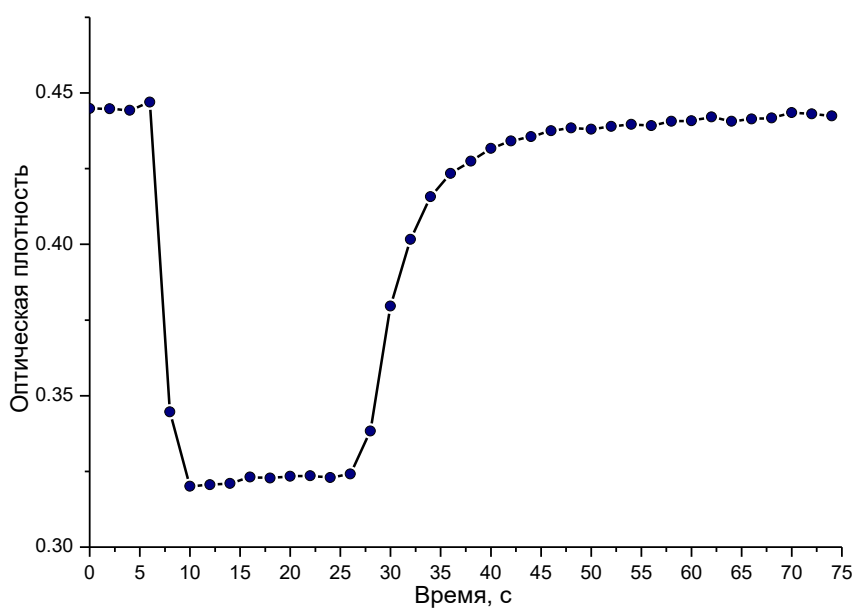


Рисунок П13. Зависимость оптической плотности раствора **16** ($C_{16} = 10^{-5}$ М, ацетонитрил) от времени на длине волны 525 нм до, во время и после облучения $\lambda=546$ нм. Облучение длилось с 6 по 26 с.

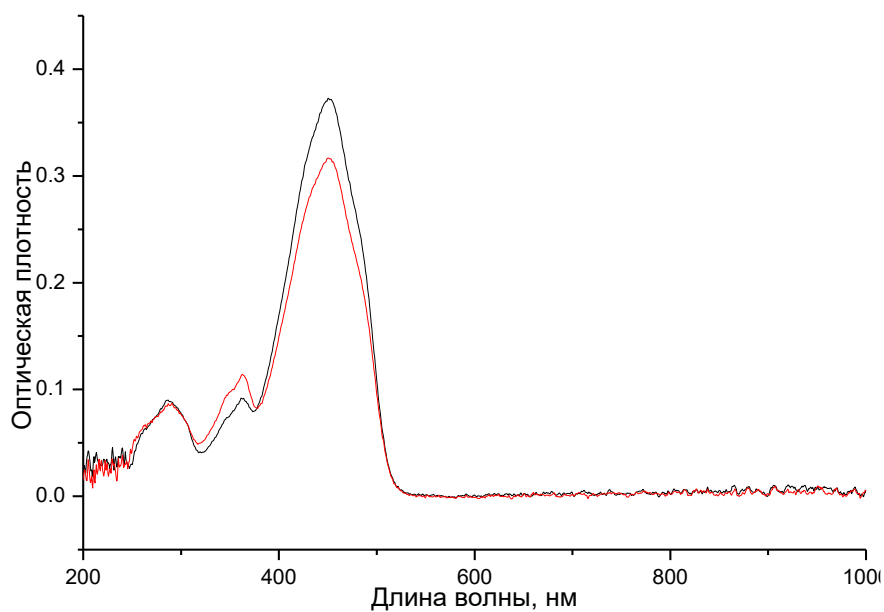


Рисунок П14. Спектры поглощения транс-изомера **15** (черный) и фотостационарного состояния **15** после облучения 436 нм (красный). $C_{15} = 10^{-5}$ М, ацетонитрил, комн. температура

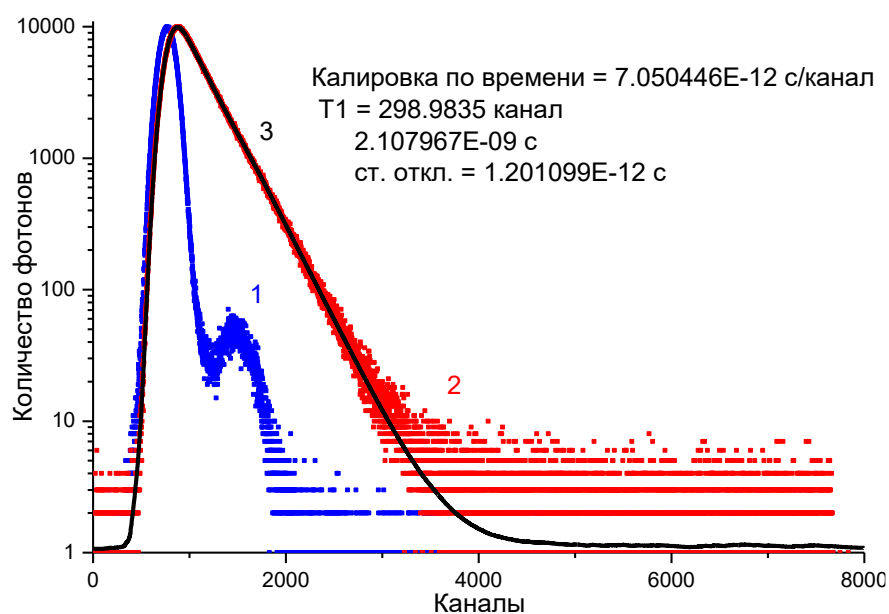


Рисунок П15. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **9** ($\lambda_{\text{флуо}} = 540$ нм, 2, красный) и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1 – время жизни люминесценции

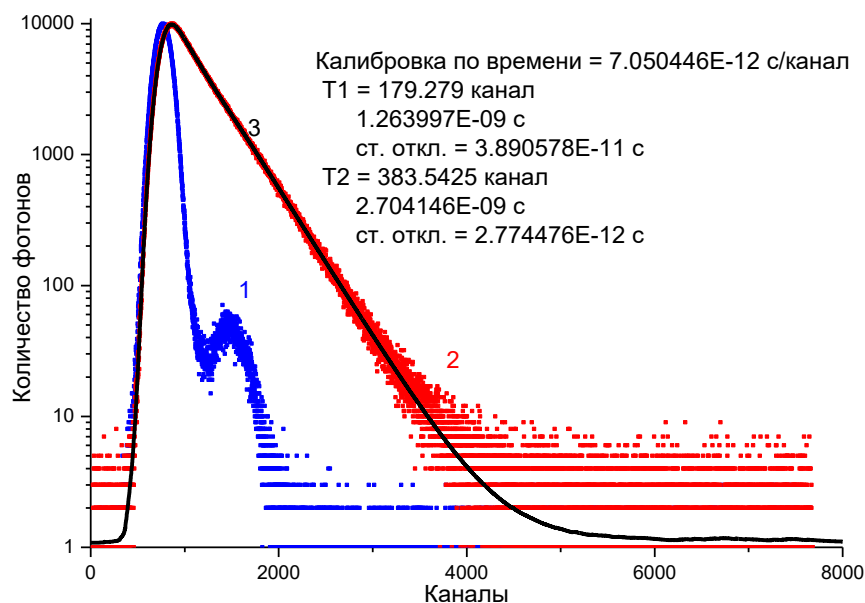


Рисунок П16. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **10** ($\lambda_{\text{флуо}} = 640$ нм, 2, красный) и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1, T2 – времена жизни люминесценции

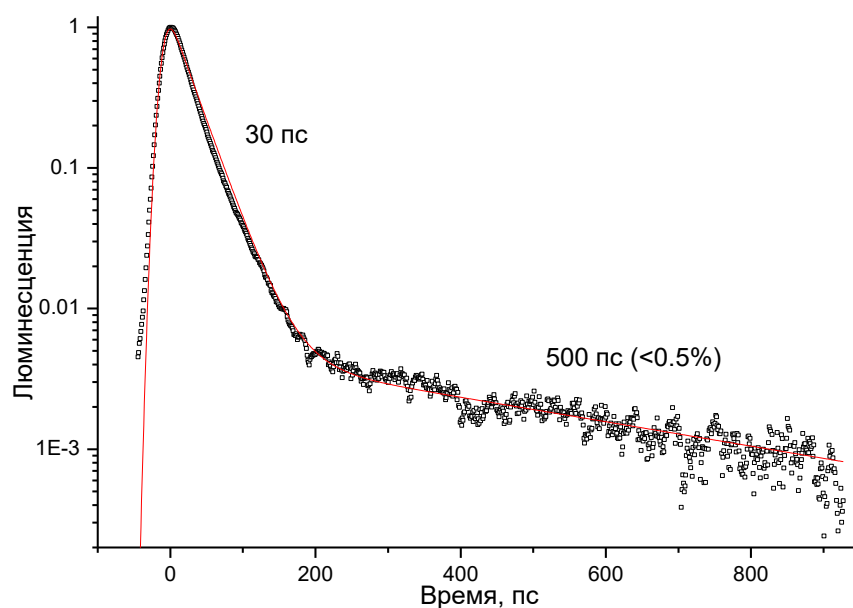


Рисунок П17. Кинетика затухания флуоресценции **11** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, черный) в атмосфере воздуха и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный) в логарифмическом масштабе

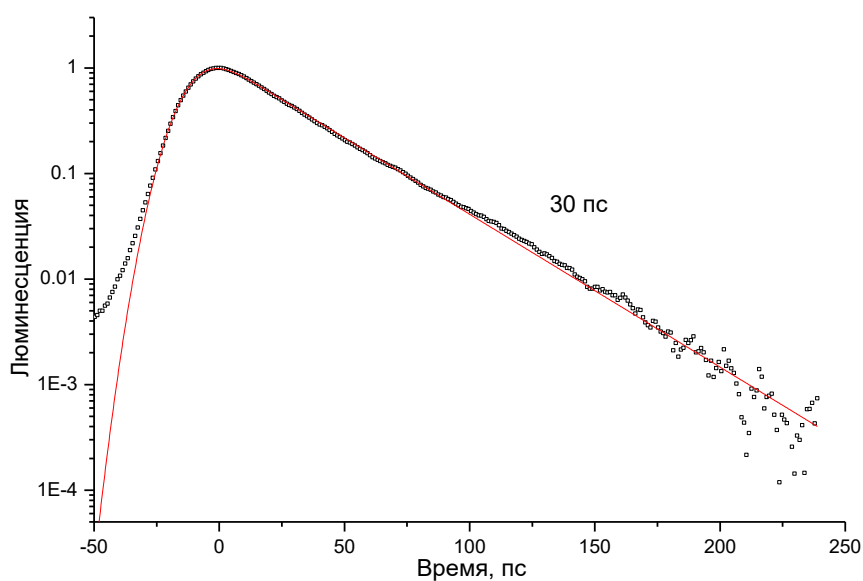


Рисунок П18. Кинетика затухания флуоресценции **12** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, черный) в атмосфере воздуха и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный) в логарифмическом масштабе

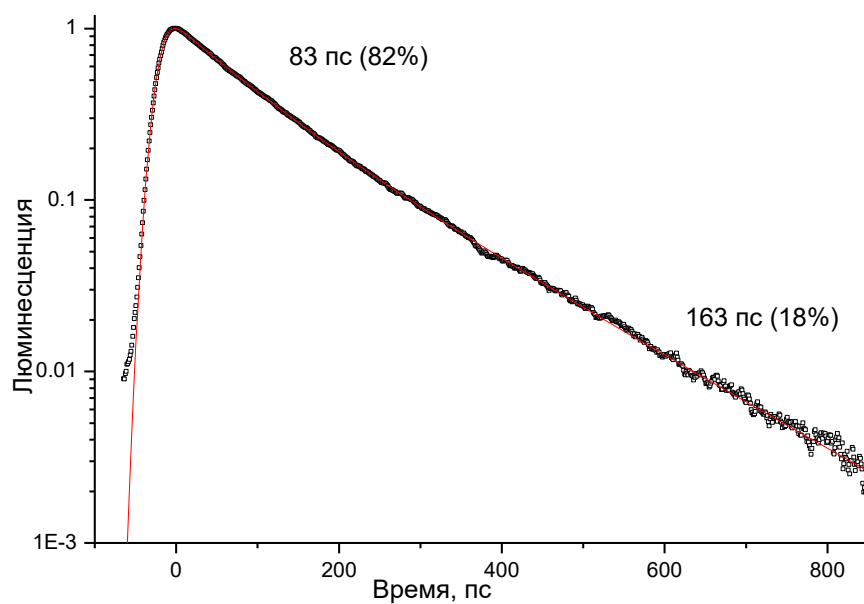


Рисунок П19. Кинетика затухания флуоресценции **13** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, черный) в атмосфере воздуха и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный) в логарифмическом масштабе

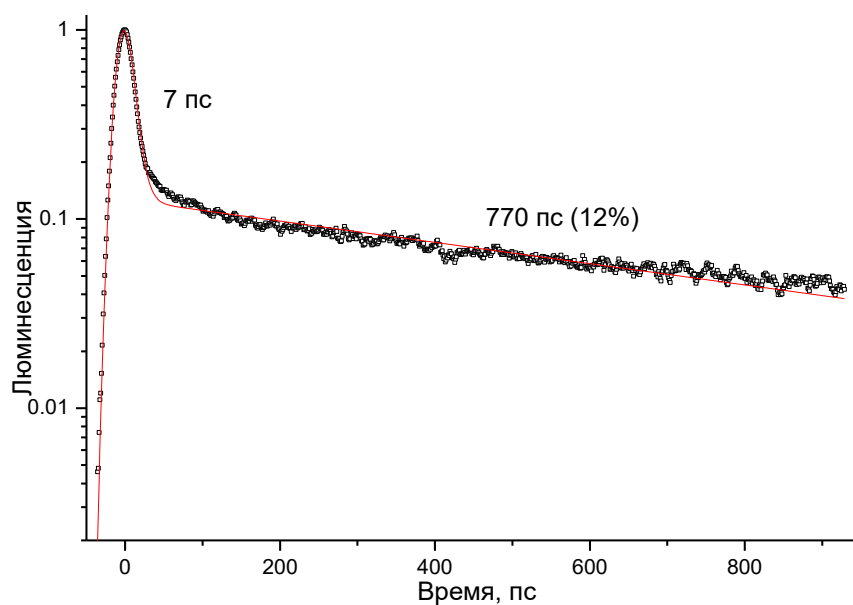


Рисунок П20. Кинетика затухания флуоресценции **14** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 400$ нм, черный) в атмосфере воздуха и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный) в логарифмическом масштабе

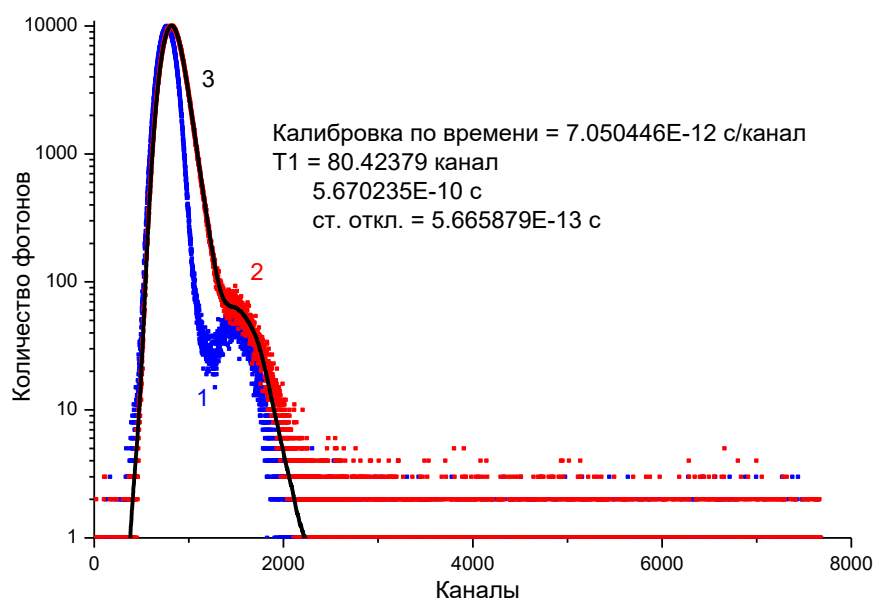


Рисунок П21. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **15** ($\lambda_{\text{флуо}} = 550$ нм, 2, красный) и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1 – время жизни люминесценции

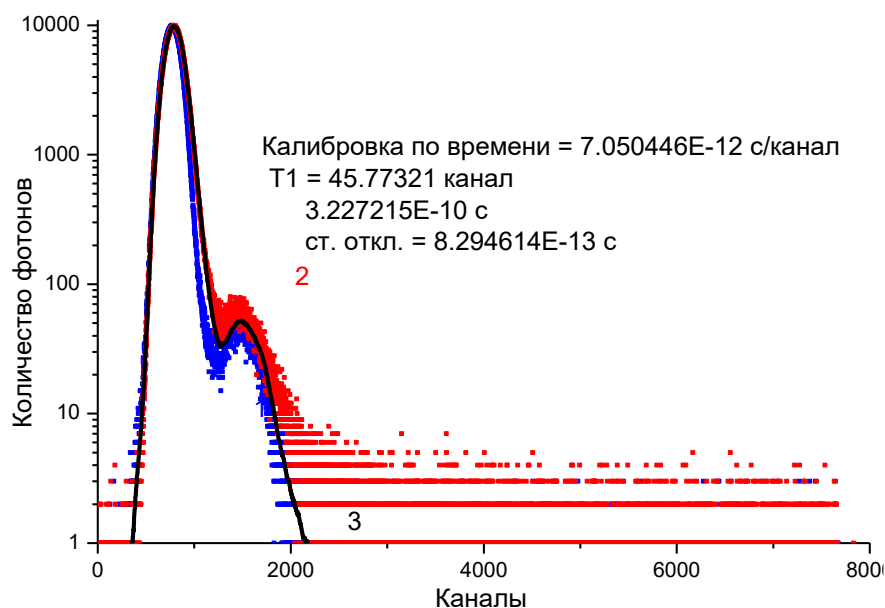


Рисунок П22. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **16** ($\lambda_{\text{флуо}} = 620$ нм, 2, красный) и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1 – время жизни люминесценции

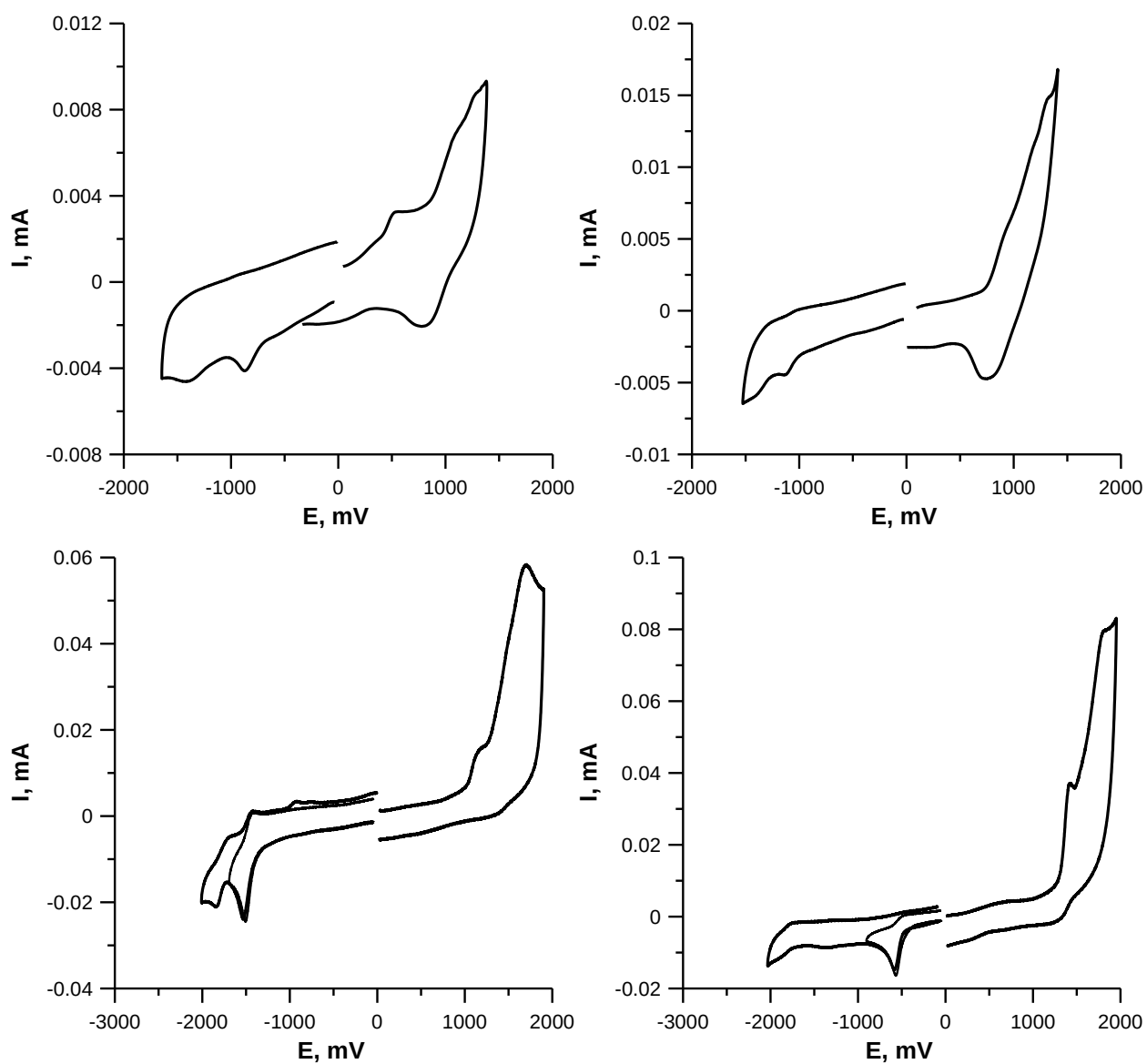


Рисунок П23. Циклические вольтамперограммы **9** (слева сверху), **10** (справа сверху), **11** (слева снизу), **12** (справа снизу).

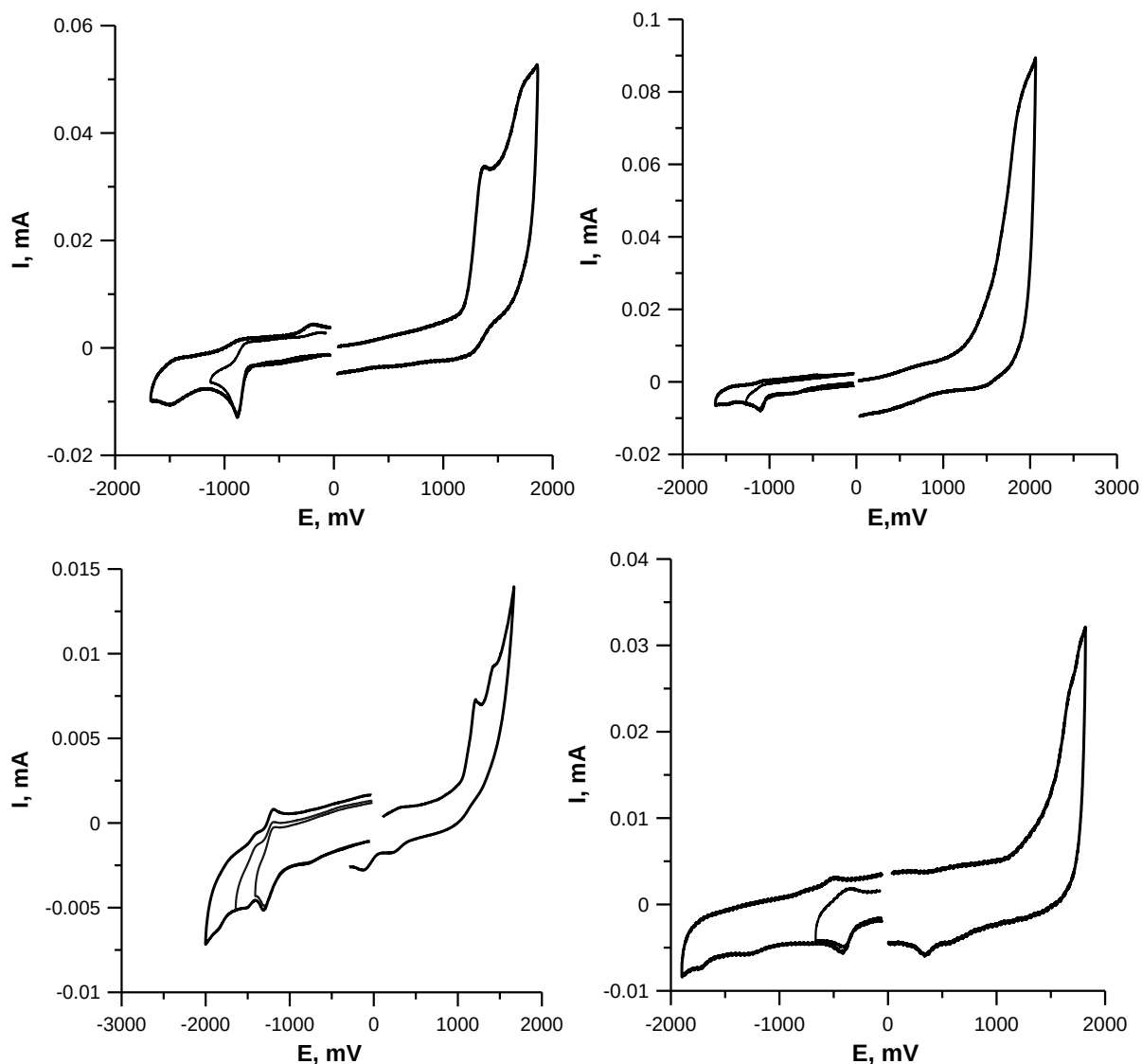


Рисунок П24. Циклические вольтамперограммы **13** (слева сверху), **14** (справа сверху), **15** (слева снизу), **16** (справа снизу).

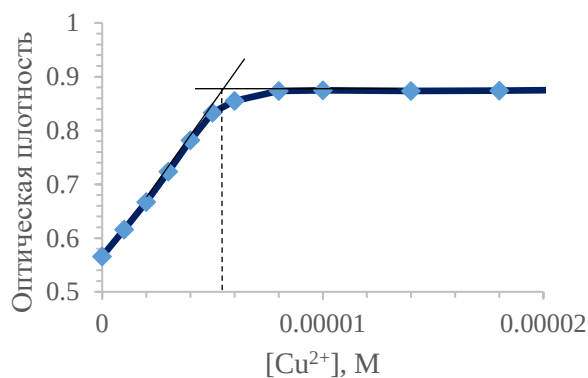


Рисунок П25. Кривая титрования **1** ($C_1 = 1.67 \cdot 10^{-5}$ М) перхлоратом меди (II) на длине волны 280 нм в ацетонитриле

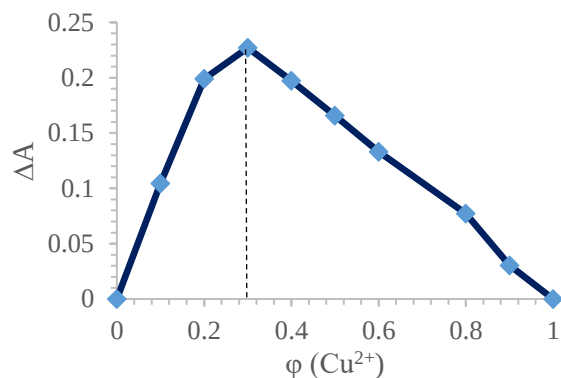


Рисунок П26. Изомолярная серия растворов **1** и Cu (II) в ацетонитриле (общая концентрация $1.67 \cdot 10^{-5}$ М). ϕ – мольная доля Cu^{2+} . A – оптическая плотность при 308 нм.

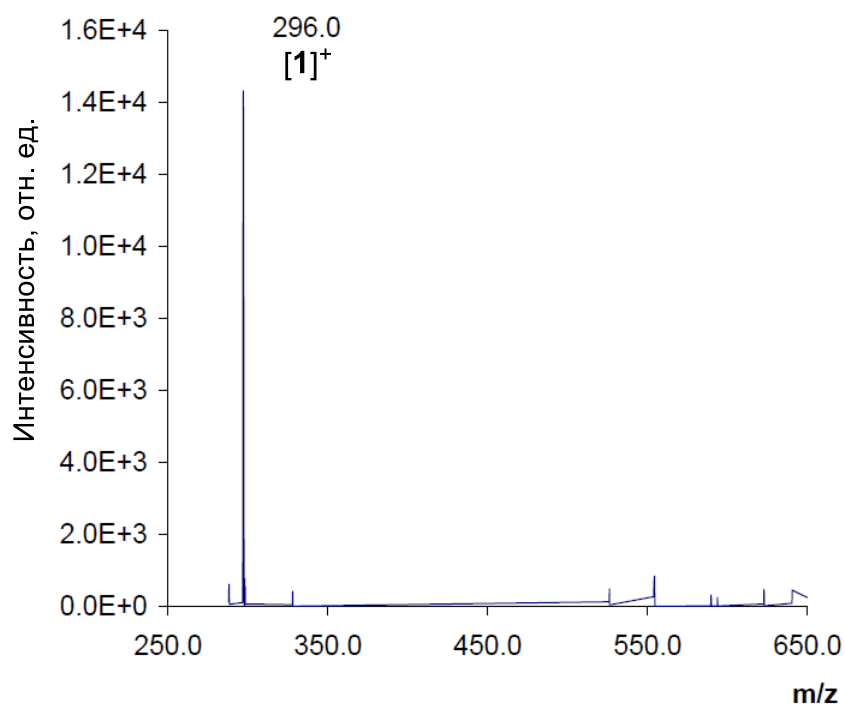


Рисунок П27. ESI-MS лиганда **1**.

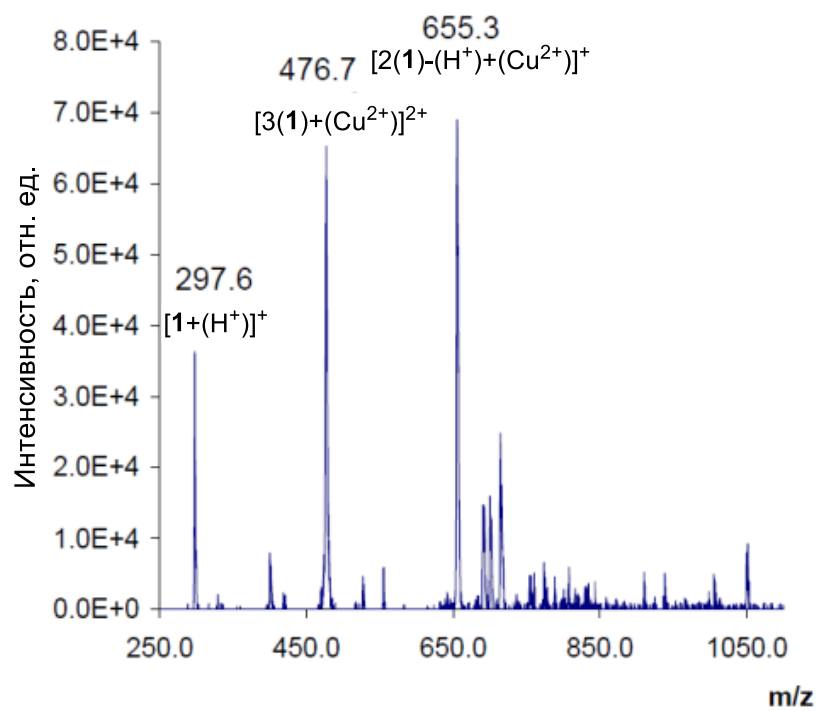


Рисунок П28. ESI-MS смеси **1**: Cu^{2+} в соотношении 3:1.

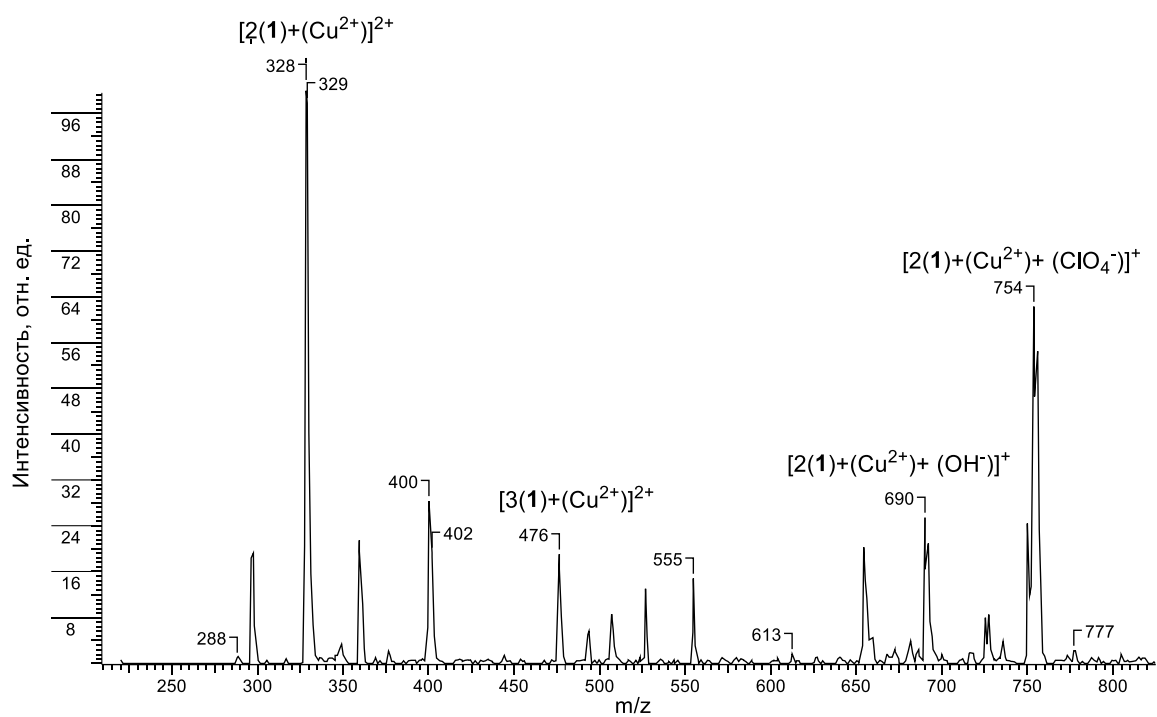


Рисунок П29. ESI-MS смеси **1**: Cu^{2+} в соотношении 1:3.

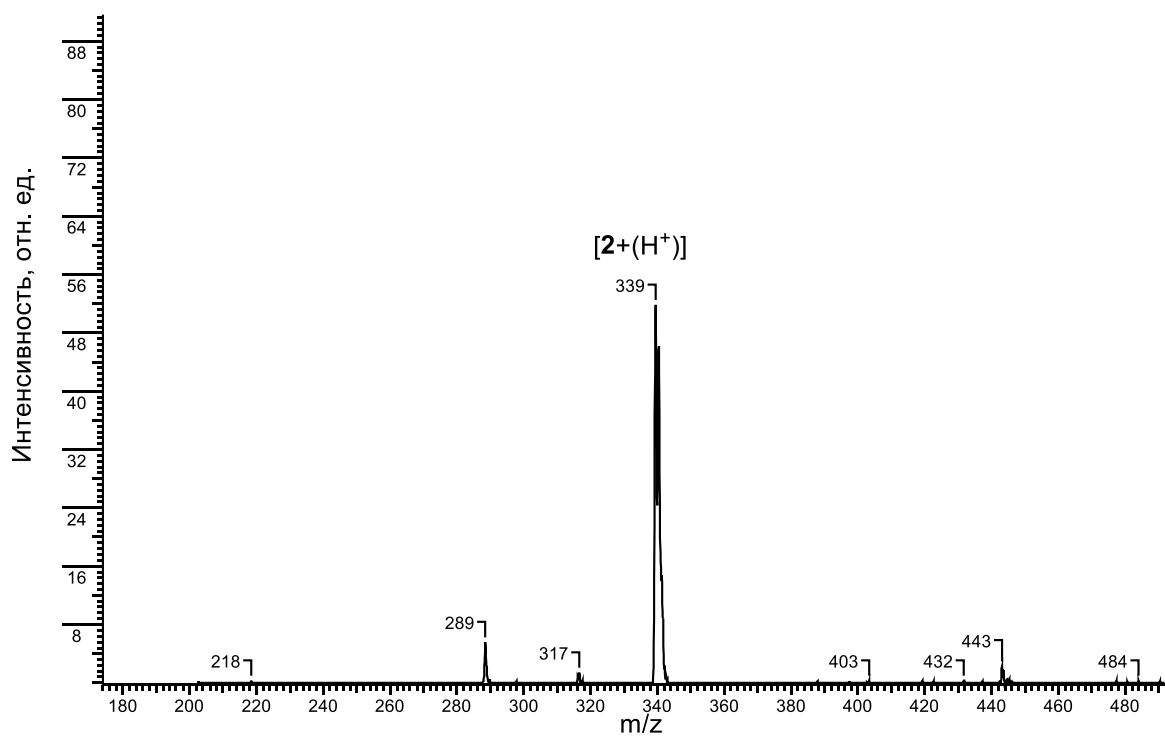


Рисунок П30. ESI-MS лиганда **2**.

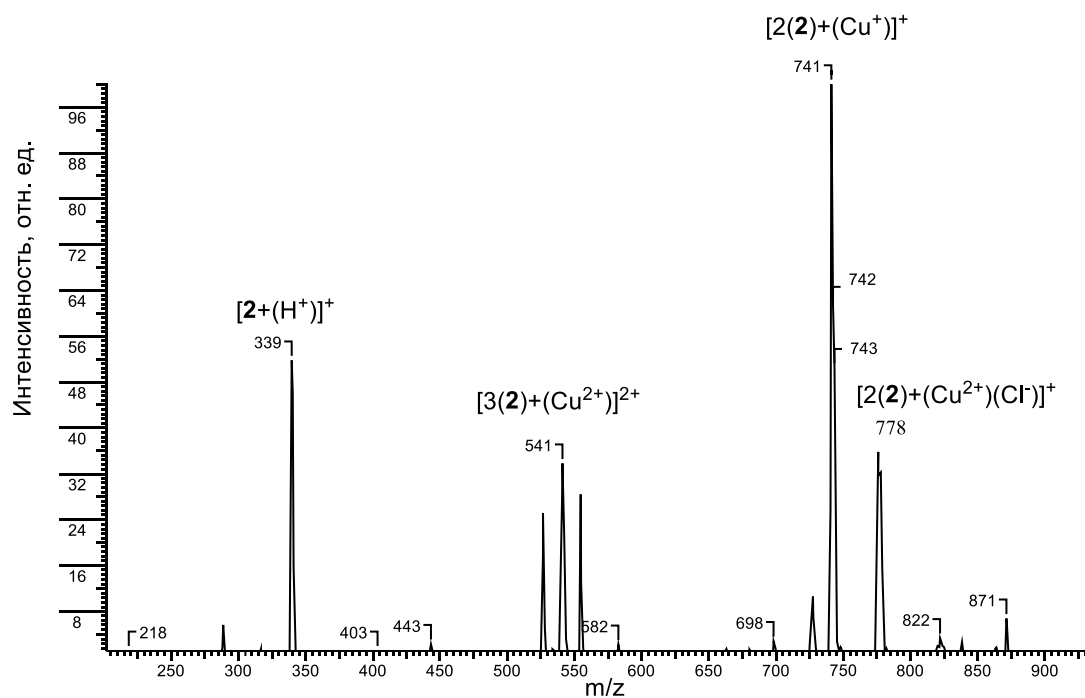


Рисунок П31. ESI-MS смеси 2: Cu^{2+} в соотношении 3:1.

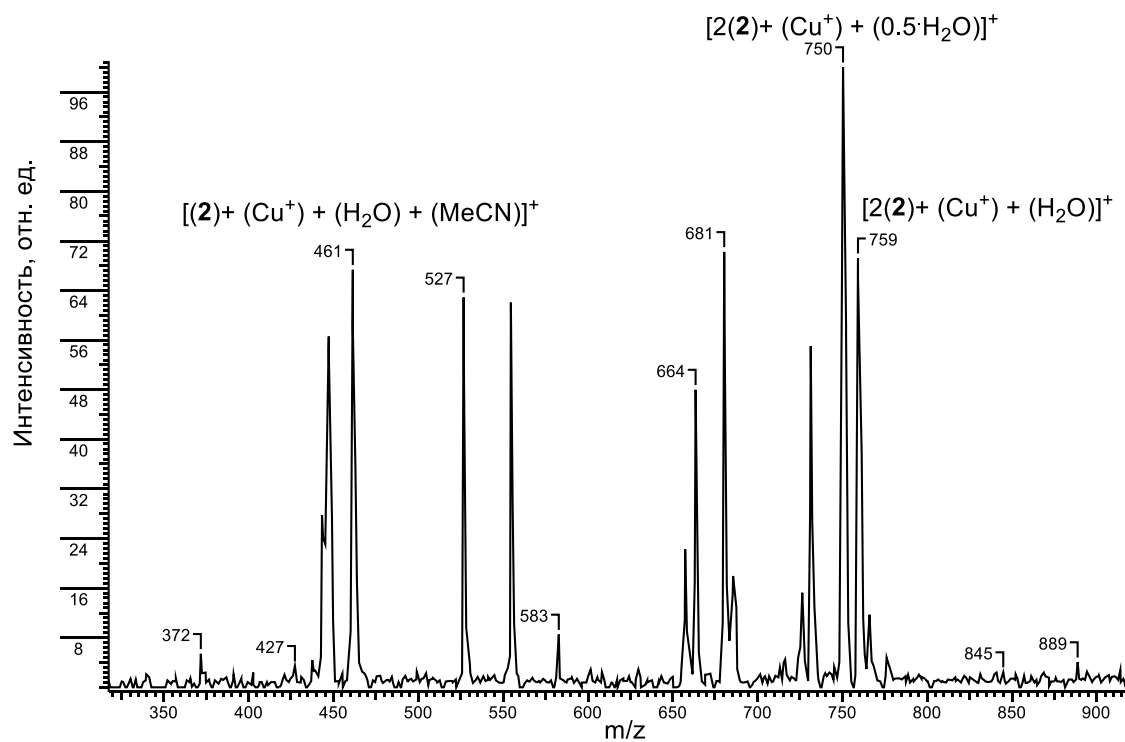


Рисунок П32. ESI-MS смеси 2: Cu^{2+} в соотношении 1:3.

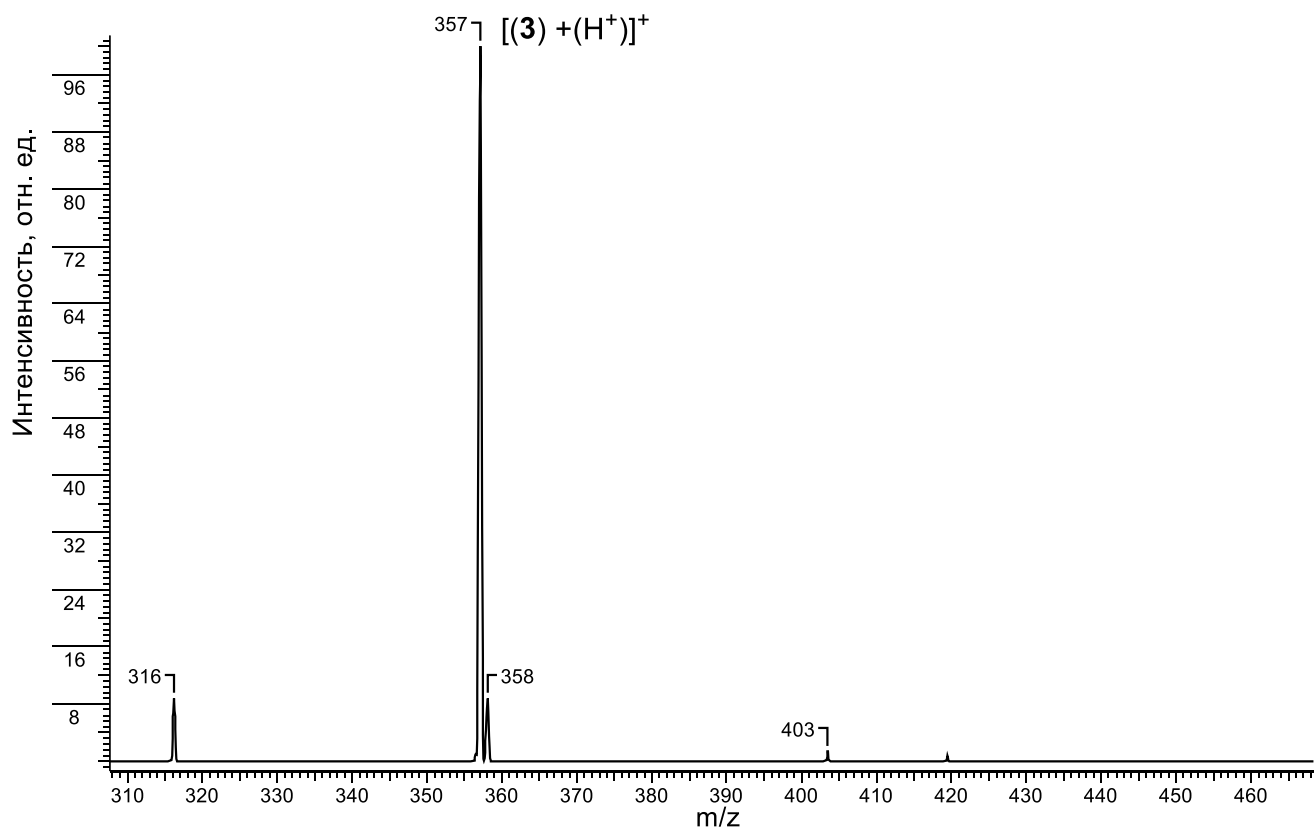


Рисунок ПЗЗ. ESI-MS лиганда **3**.

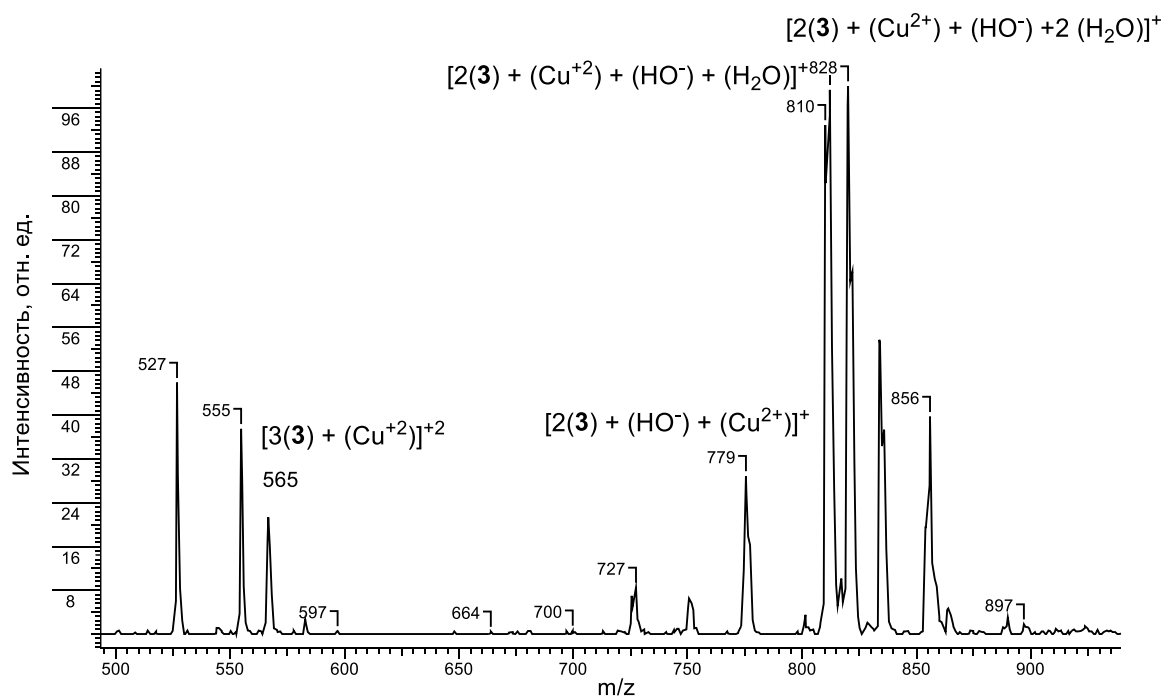


Рисунок ПЗ4. ESI-MS смеси **3**: Cu^{2+} в соотношении 3:1.

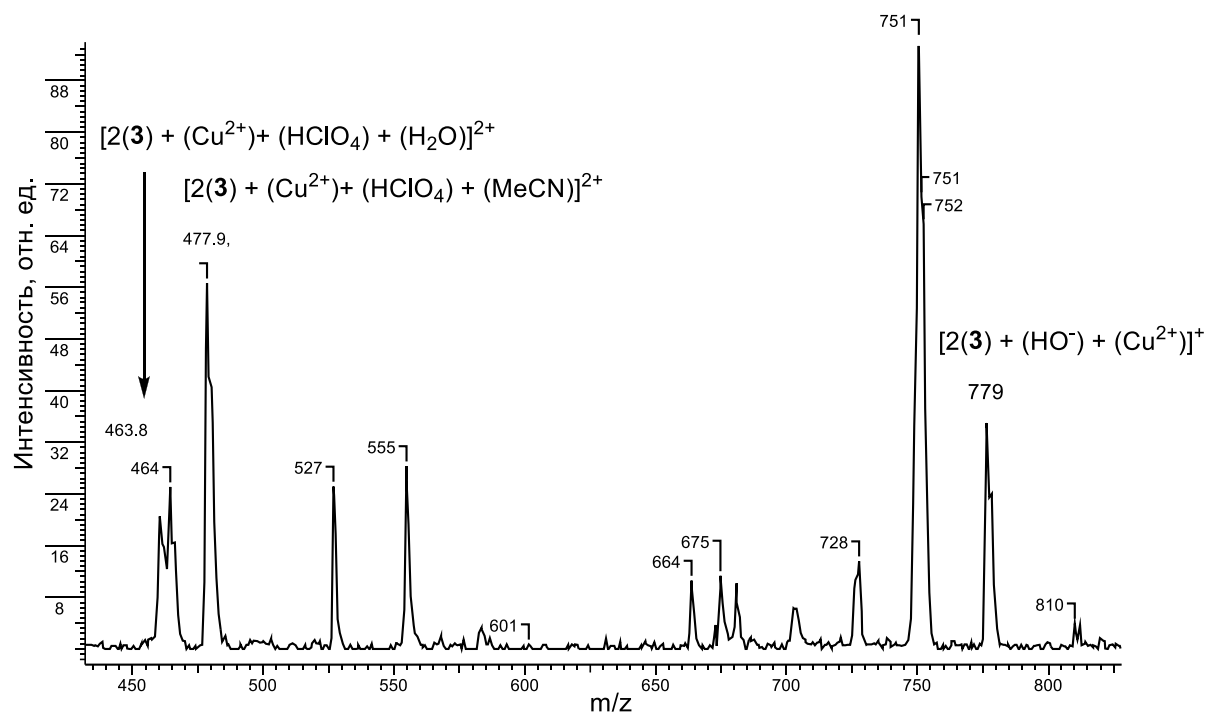


Рисунок П35. ESI-MS смеси **3**: Cu^{2+} в соотношении 1:3.

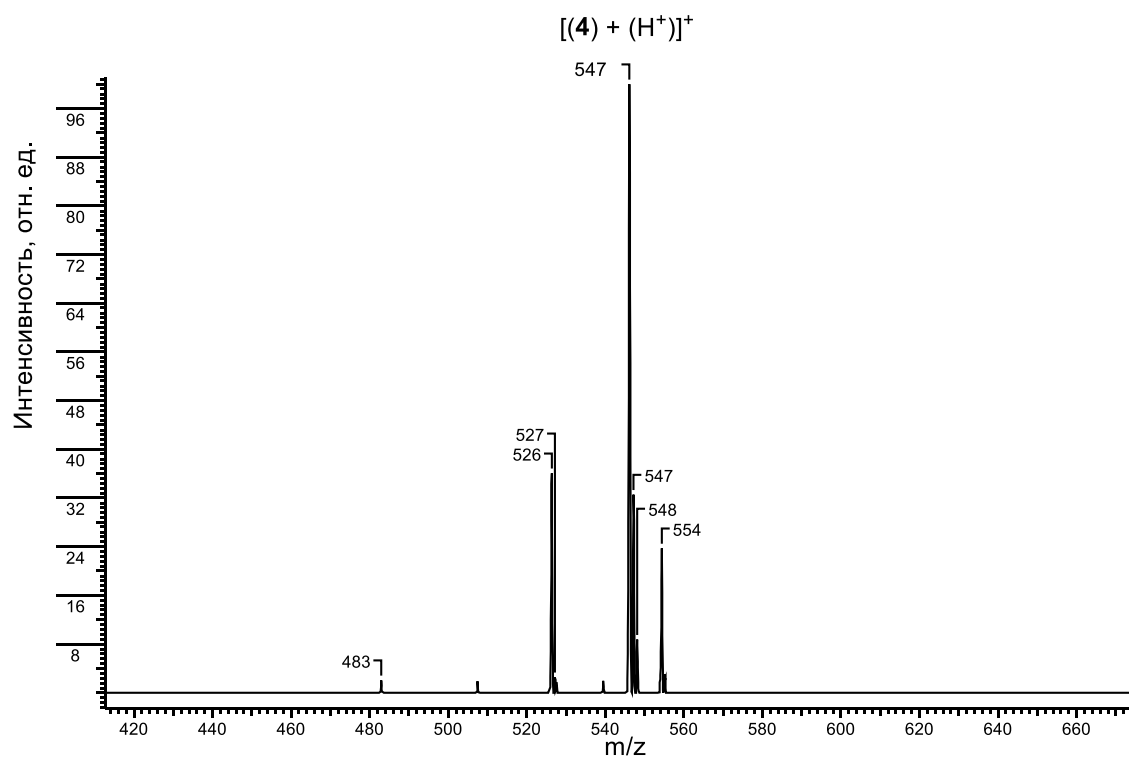


Рисунок П36. ESI-MS лиганда **4**.

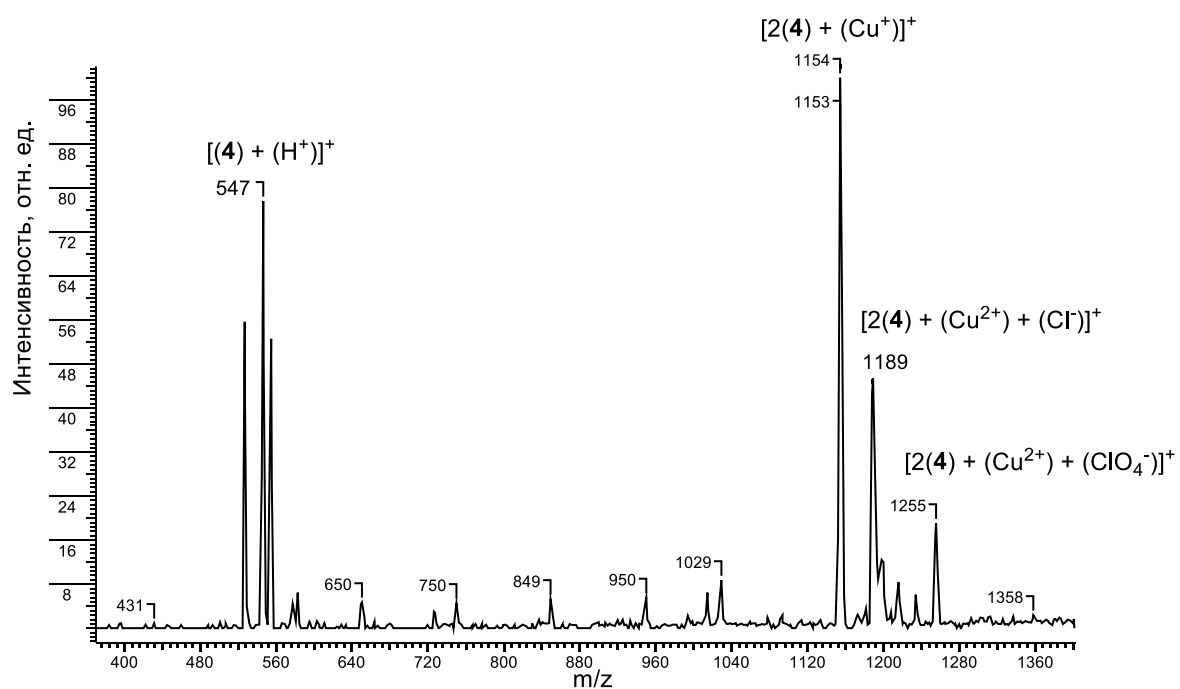


Рисунок П37. ESI-MS смеси **4**:Cu²⁺ в соотношении 3:1.

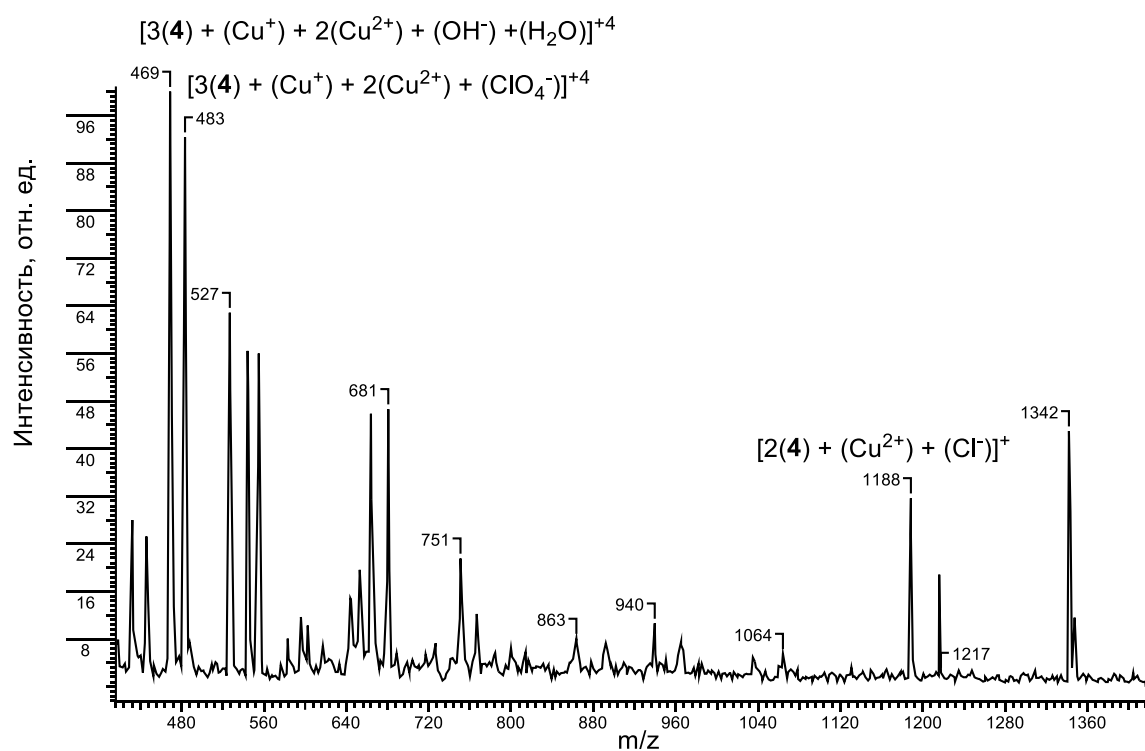


Рисунок П38. ESI-MS смеси **4**:Cu²⁺ в соотношении 1:3.

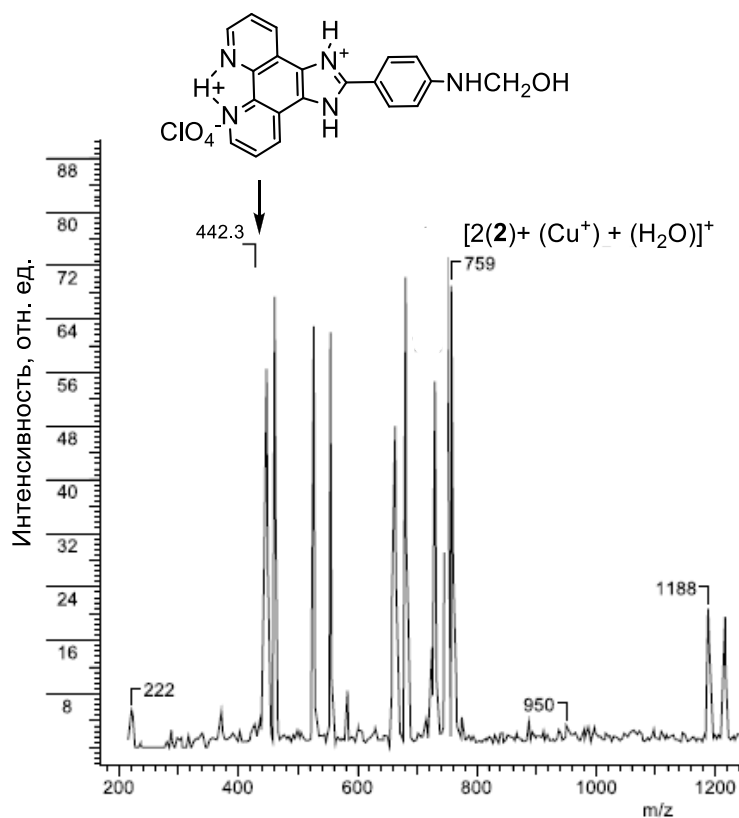


Рисунок П39. ESI-MS смеси 2:Cu²⁺ в соотношении 1:3 через 48 ч. после смешения.

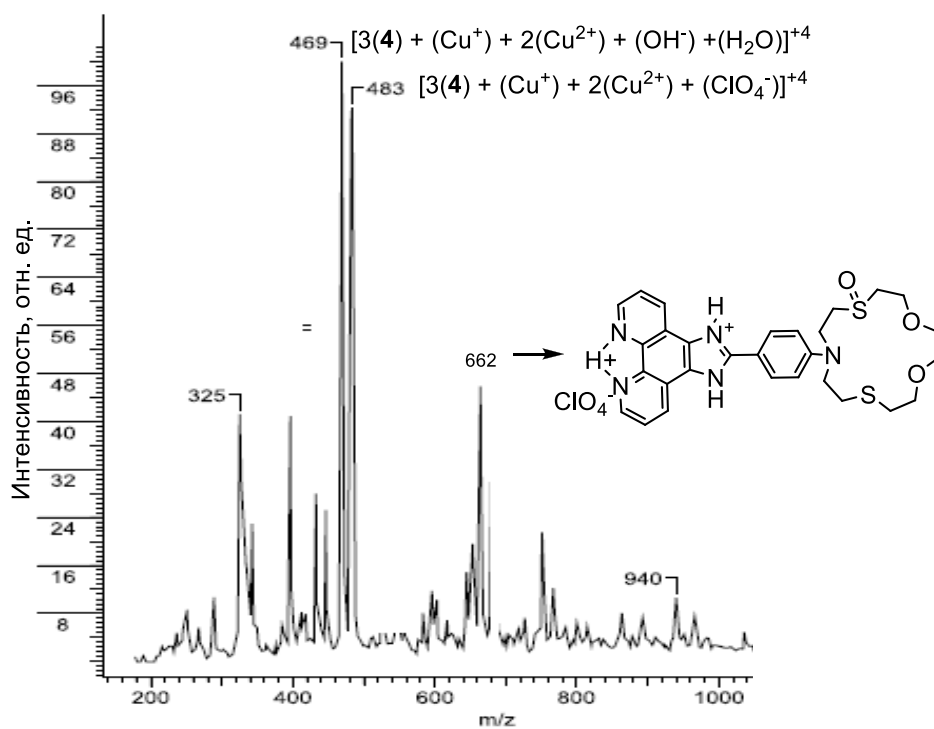


Рисунок П40. ESI-MS смеси 4:Cu²⁺ в соотношении 1:3 через 48 ч. после смешения.

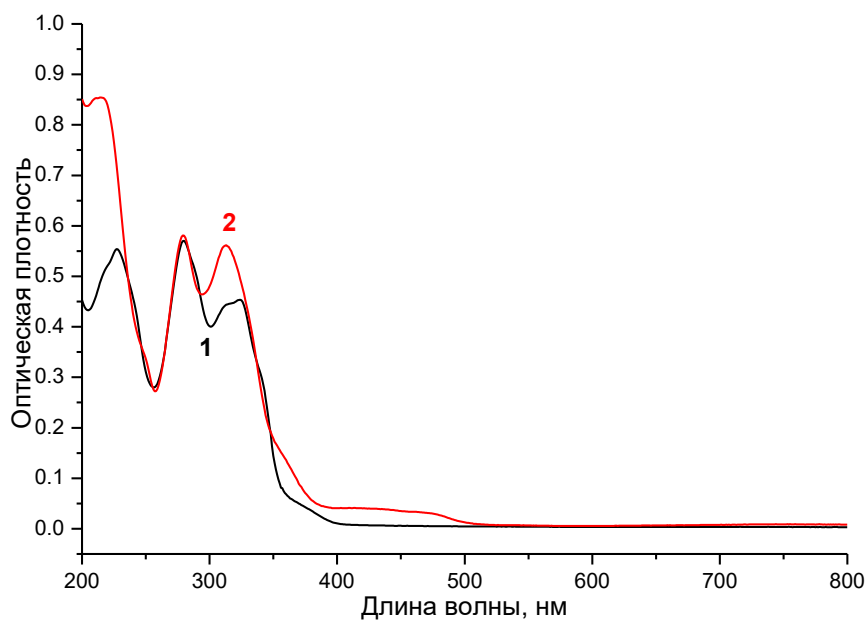


Рисунок П41. Электронные спектры поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **3** в ацетонитриле в отсутствие $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), в присутствии $2 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (2). Спектр (2) записан через 10 сек. после добавления соли.

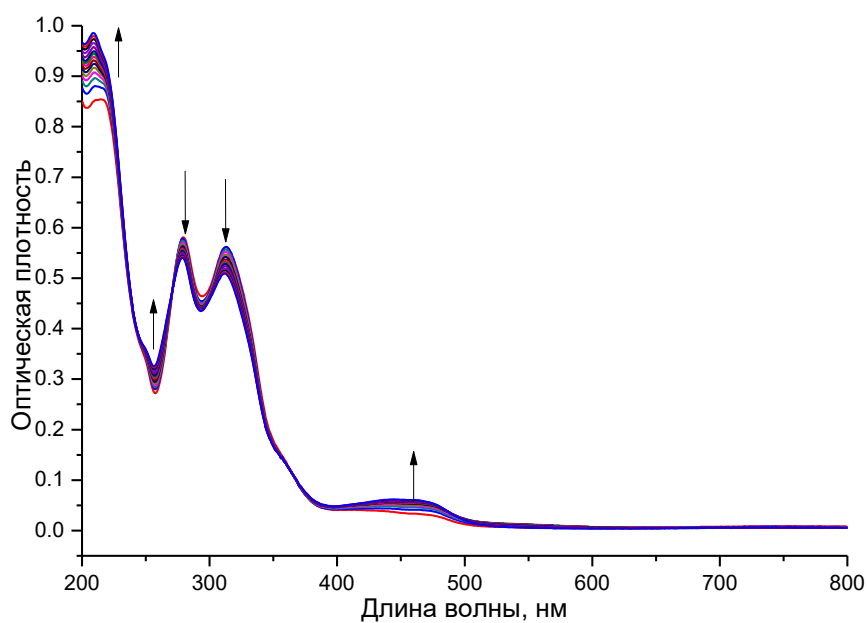


Рисунок П42. Изменения электронных спектров поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **3** в ацетонитриле в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ во времени. Спектры были записаны за 48 минут с интервалами 3 мин.

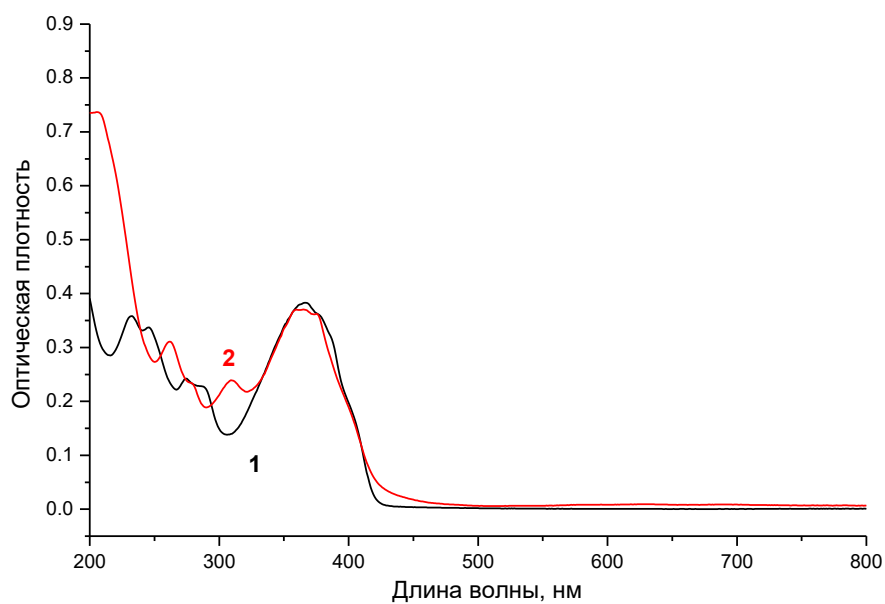


Рисунок П43. Электронные спектры поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **6** в ацетонитриле в отсутствие $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (1), в присутствии $2 \cdot 10^{-5}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ (2). Спектр (2) записан через 30 сек. после добавления соли.

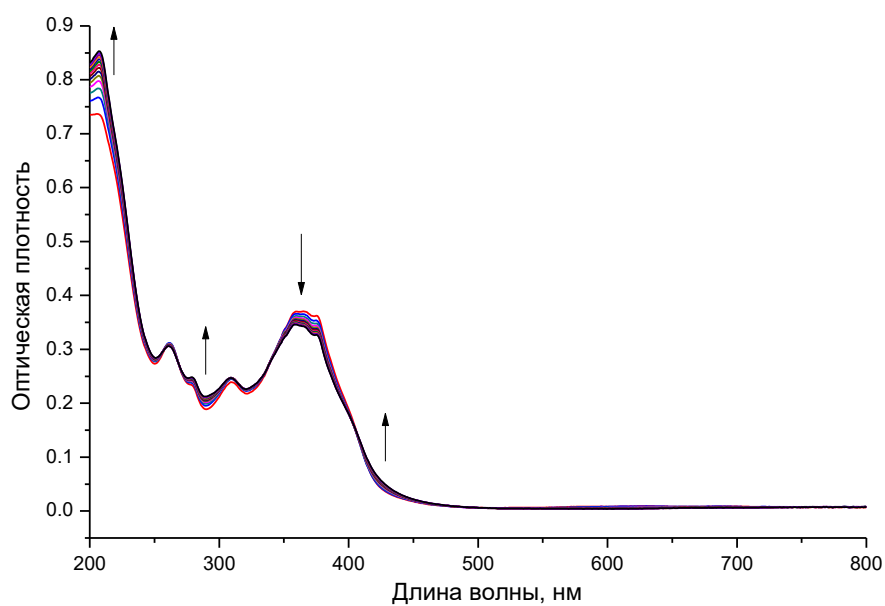


Рисунок П44. Изменения электронных спектров поглощения $2 \cdot 10^{-5}$ М лиганда **6** в ацетонитриле в присутствии $2 \cdot 10^{-4}$ М $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ во времени. Спектры были записаны за 42 минут с интервалами 3 мин.

Таблица П1. Некоторые длины связей и двугранные углы комплексов $2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{Phen}_2)$, $2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{PhenIm}_2)$, $2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{Im}_4)$, $2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{Phen}_2)$, $2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{PhenIm}_2)$ и $2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{Im}_4)$.

	$2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{Phen}_2)$	$2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{PhenIm}_2)$	$2_2\cdot\text{Cu}^{2+}(\text{Im}_4)$
Cu-N1	2.088	2.024	2.109
Cu-N2	2.081	2.036	2.126
Cu-N3	2.085	2.014	2.109
Cu-N3	2.100	2.026	2.126
угол NN-NN	80.8°	26.2°	1.6°
	$2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{Phen}_2)$	$2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{PhenIm}_2)$	$2_2\cdot\text{Cu}^+(\text{Im}_4)$
Cu-N1	2.093	2.184	1.922
Cu-N2	2.084	2.198	1.922
Cu-N3	2.084	2.124	4.456
Cu-N3	2.093	2.133	4.4525
угол NN-NN	81.2	49.5	3.7

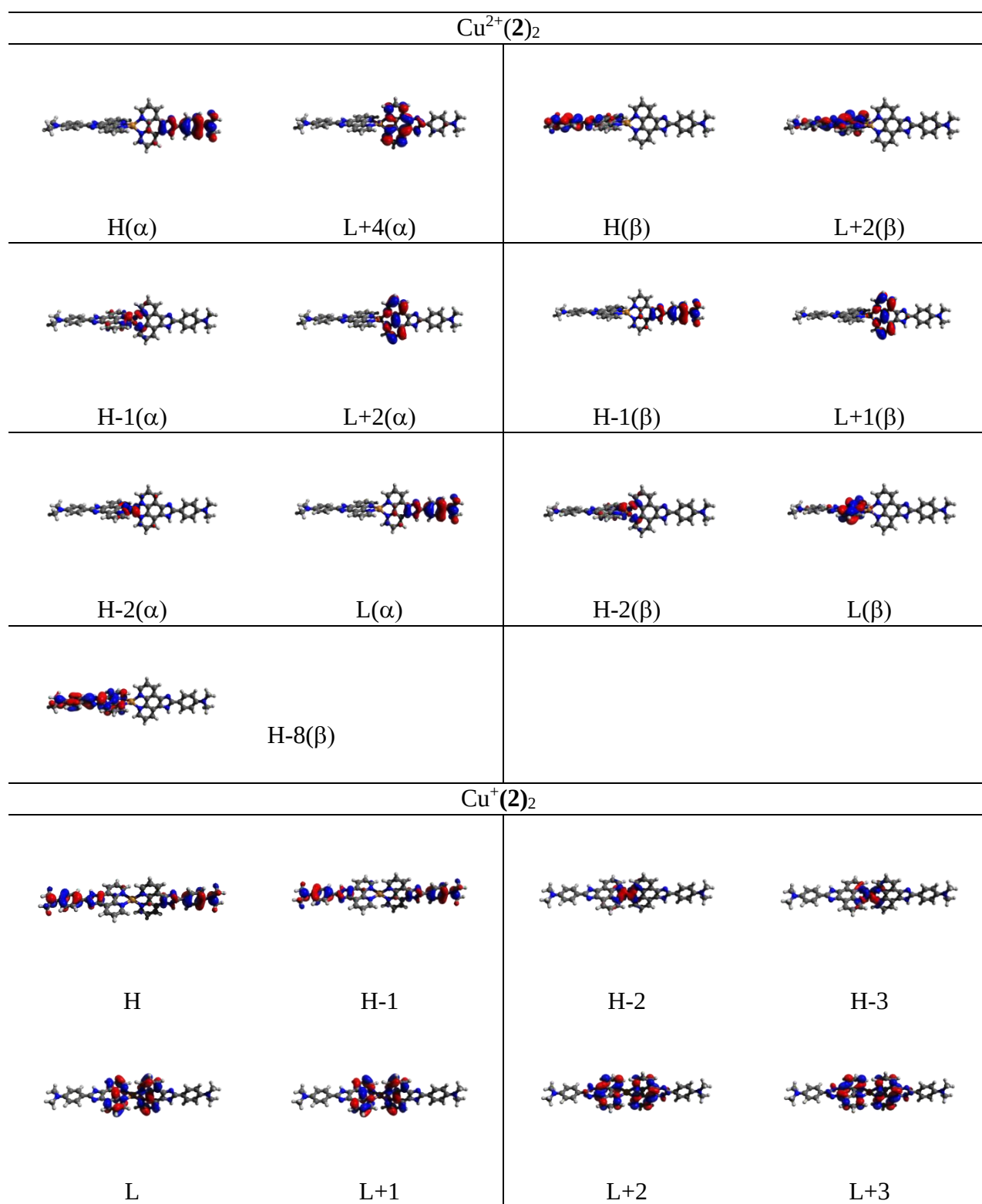


Рисунок П45. Основные расчетные молекулярные орбитали, участвующие в допустимых электронных переходах с наименьшими энергиями для комплексов $\text{Cu}^{2+}(\mathbf{2})_2$ и $\text{Cu}^+(\mathbf{2})_2$ (функционал B3LYP).

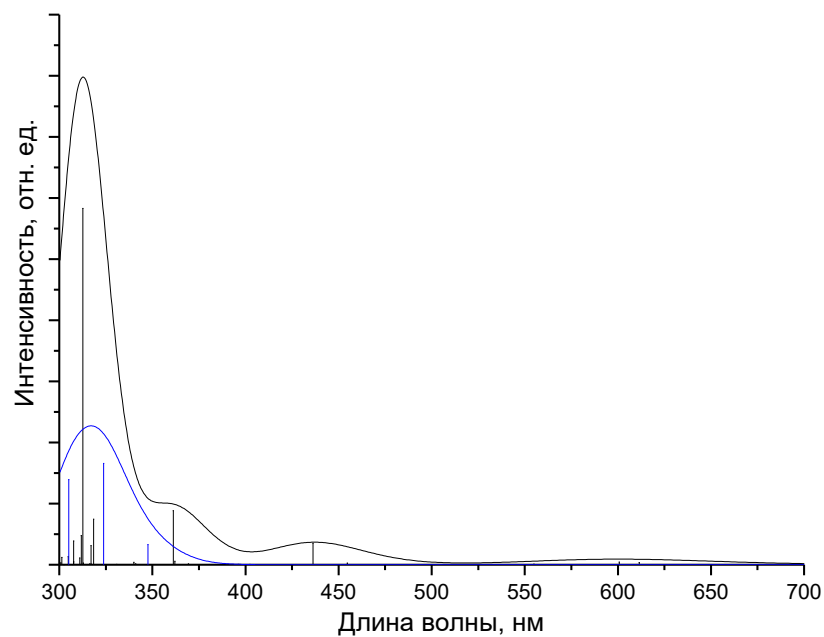


Рисунок П46. Рассчитанные с применением функционала B3LYP спектры поглощения лиганда **1** (синий) и комплекса **(1)₂Cu²⁺** (черный)

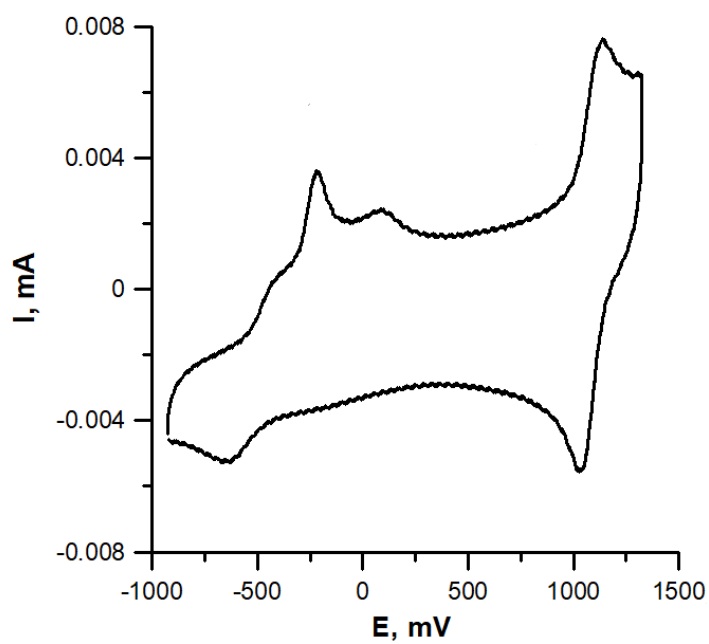


Рисунок П47. Циклическая вольтамперограмма $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в ацетонитриле.

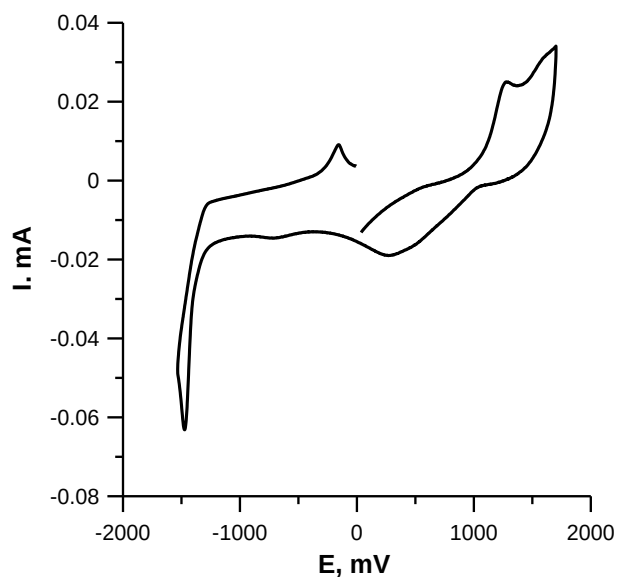


Рисунок П48. Циклическая вольтамперограмма $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора **4** в присутствии 3-кратного избытка меди (II) в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с

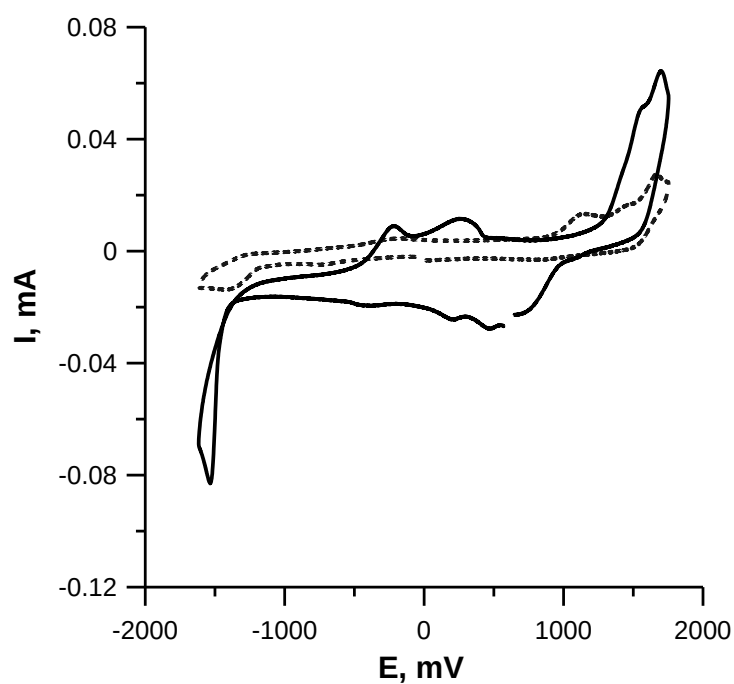


Рисунок П49. Циклическая вольтамперограмма $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора лиганда **1** в отсутствие катиона меди (II) (прерывистая линия) и в присутствии 3-кратного избытка меди (II) (сплошная линия), записанная через 4 часа после смешения в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с.

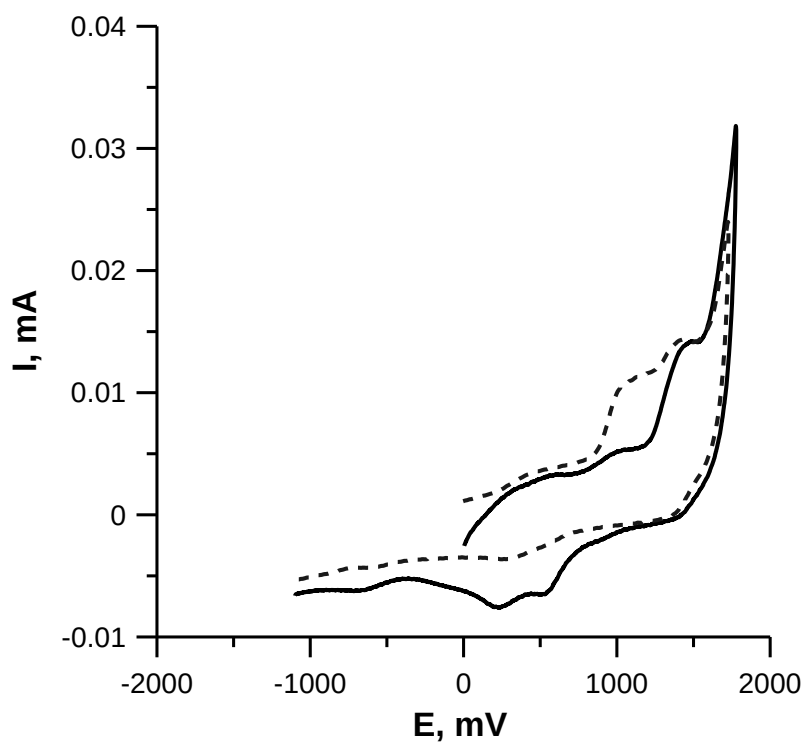


Рисунок П50. Циклическая вольтамперограмма $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора лиганда **3** в отсутствие катиона меди (II) (прерывистая линия) и в присутствии 3-кратного избытка меди (II) (сплошная линия), записанная через 4 часа после смешения в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с.

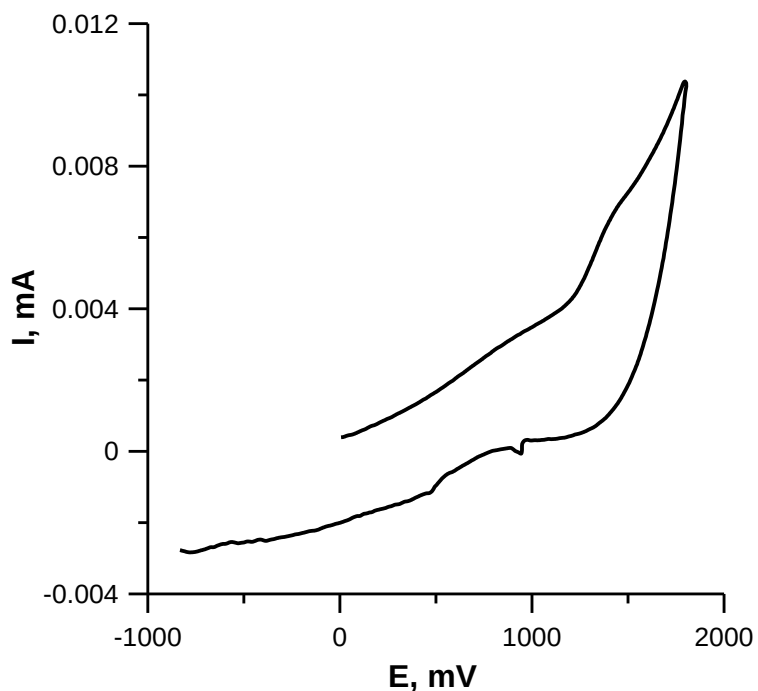


Рисунок П51. Циклическая вольтамперограмма $1.67 \cdot 10^{-4}$ М раствора **6** в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с. Измерение сопровождалось радикальной полимеризацией тиофенов на электроде, что затрудняет электрохимический анализ.

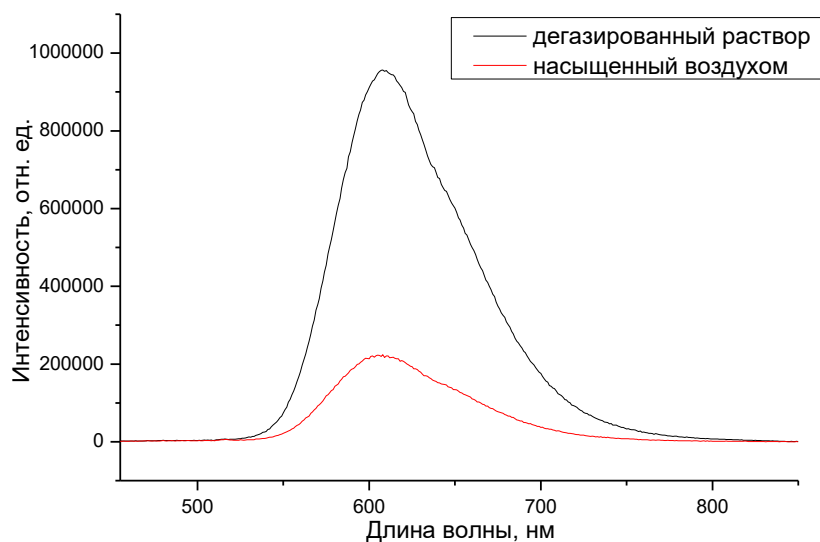


Рисунок П52. Спектры люминесценции **17** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм.

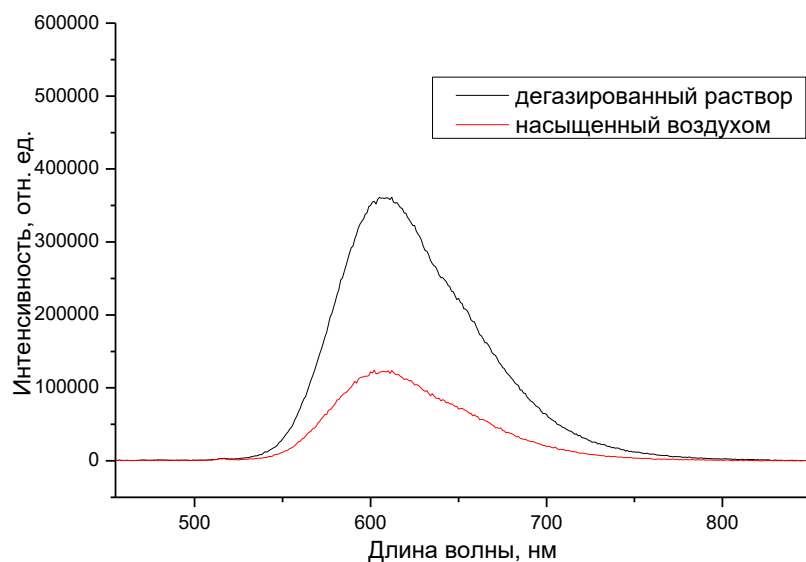


Рисунок П53. Спектры люминесценции **18** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм.

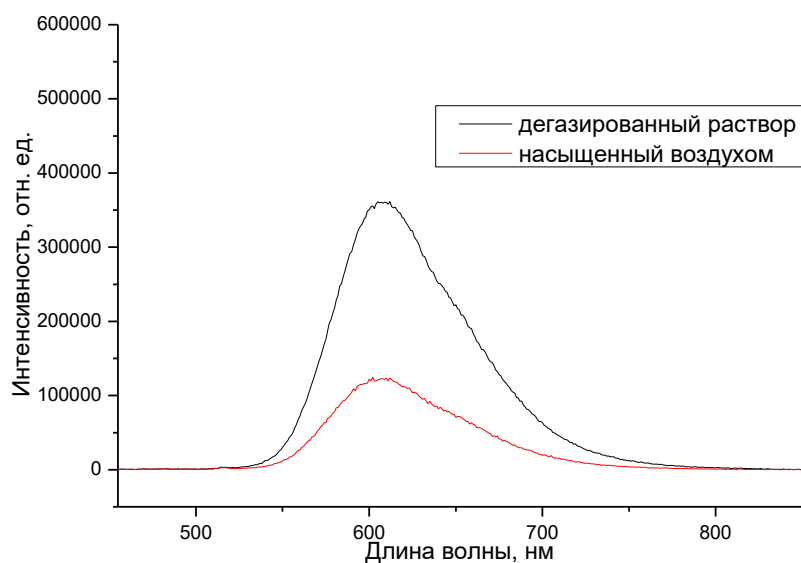


Рисунок П54. Спектры люминесценции **19** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм.

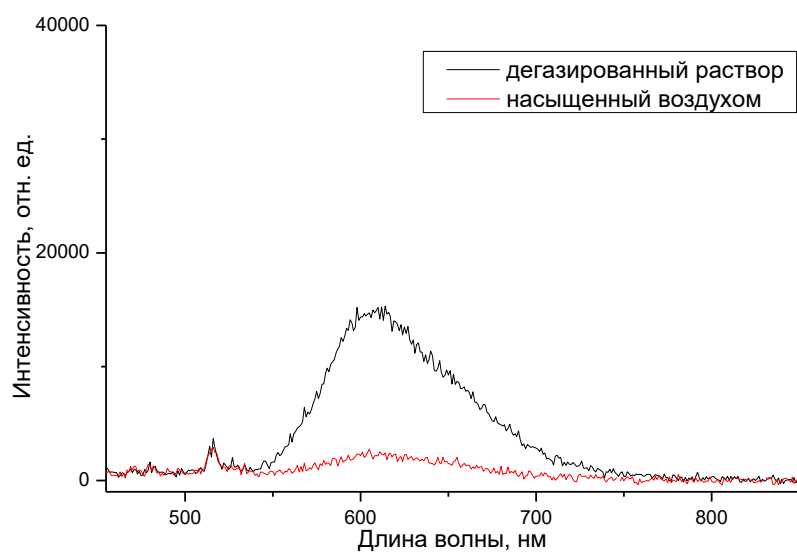


Рисунок П55. Спектры люминесценции **20** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 450$ нм.

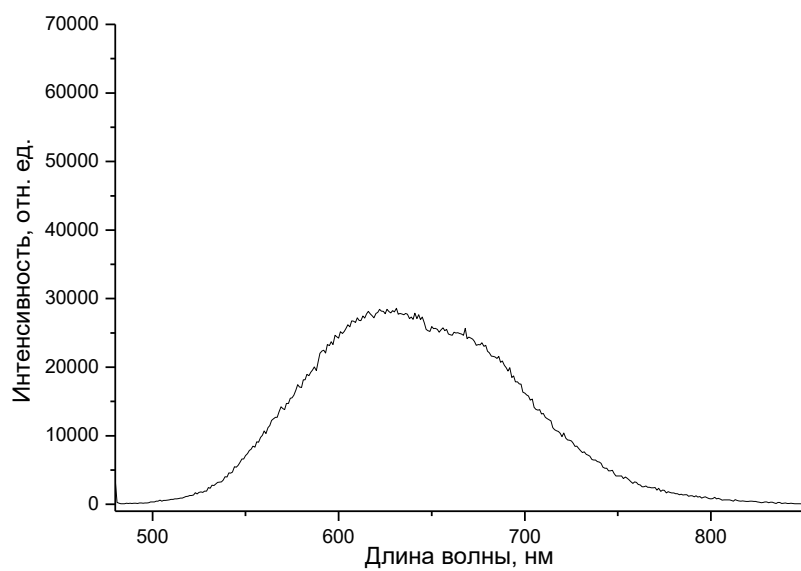


Рисунок П56. Спектр люминесценции **21** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 475$ нм.

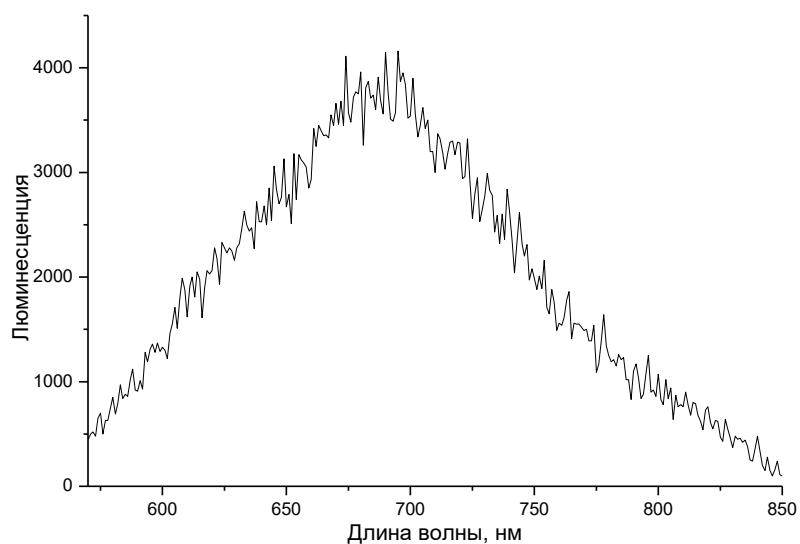


Рисунок П57. Спектр люминесценции **22** в метаноле, $\lambda_{\text{возб}} = 560$ нм.

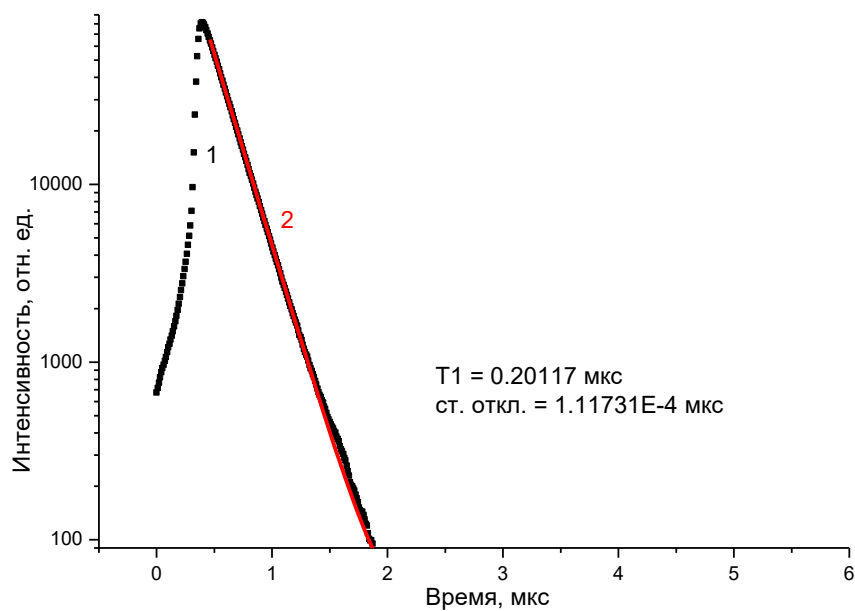


Рисунок П58. Кинетика затухания люминесценции **17** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в насыщенном воздухом метаноле и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1 – время жизни люминесценции.

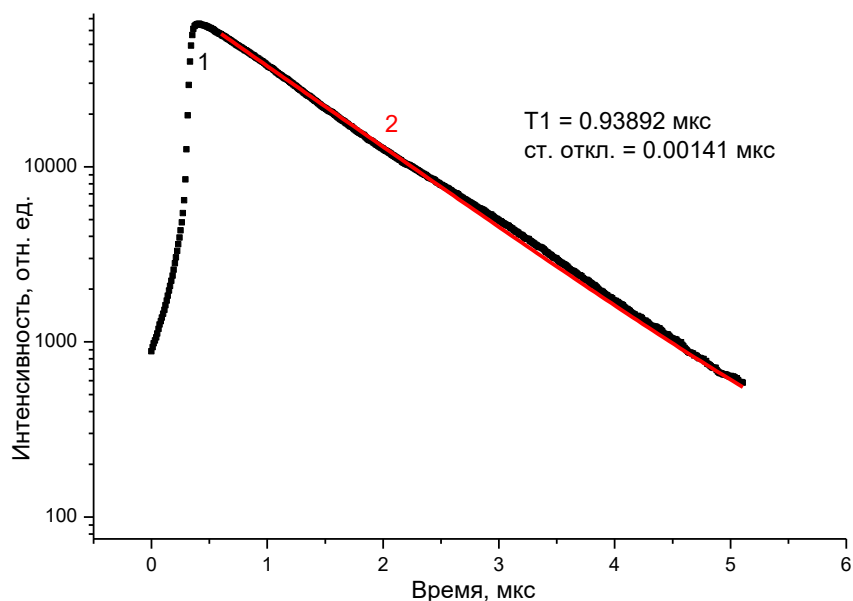


Рисунок П59. Кинетика затухания люминесценции **17** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в дегазированном метаноле и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1 – время жизни люминесценции.

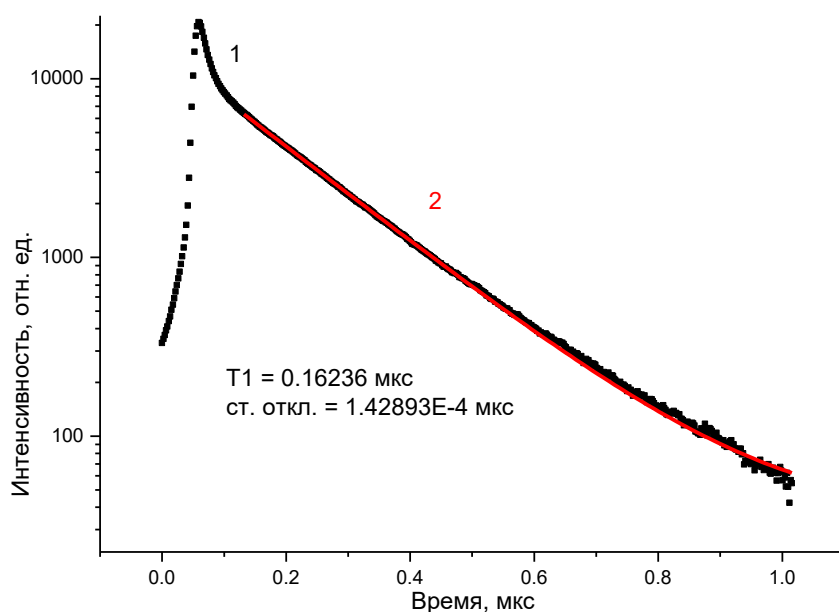


Рисунок П60. Кинетика затухания люминесценции **18** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в насыщенном воздухом метаноле и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1 – время жизни люминесценции.

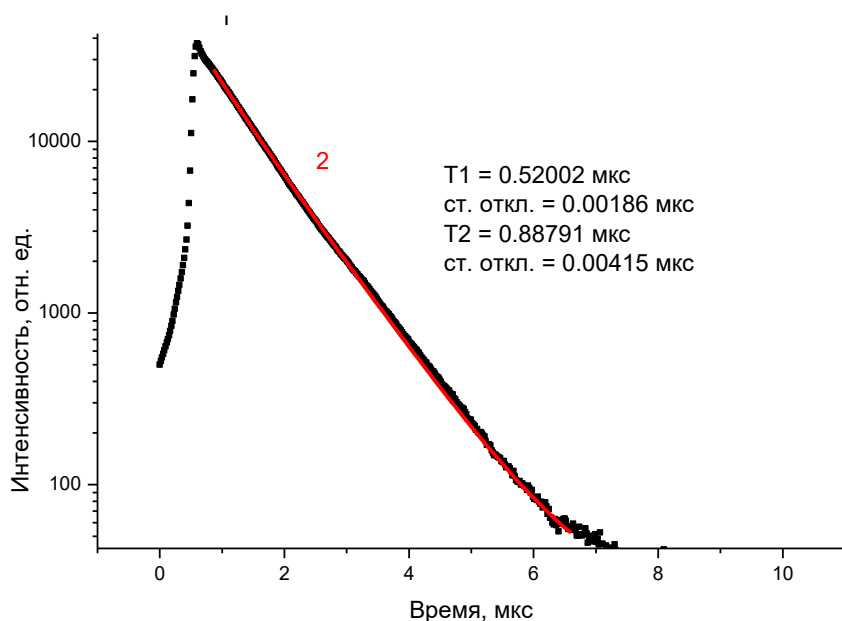


Рисунок П61. Кинетика затухания люминесценции **18** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в дегазированном метаноле и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

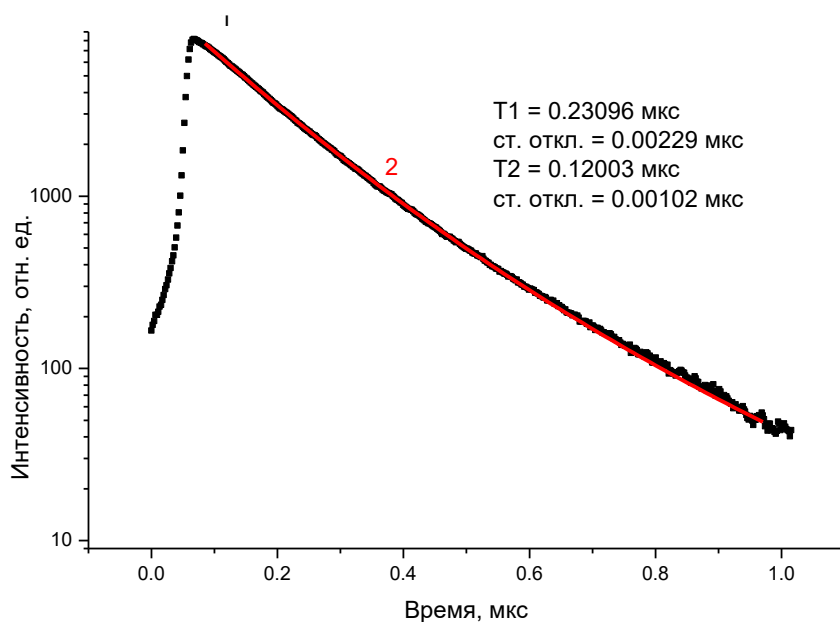


Рисунок П62. Кинетика затухания люминесценции **19** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в насыщенном воздухом метаноле и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

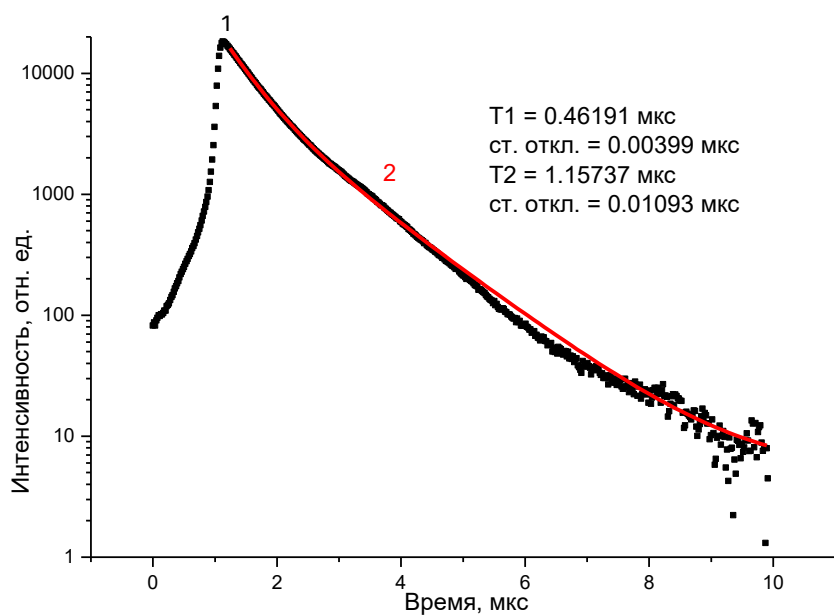


Рисунок П63. Кинетика затухания люминесценции **19** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в дегазированном метаноле и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

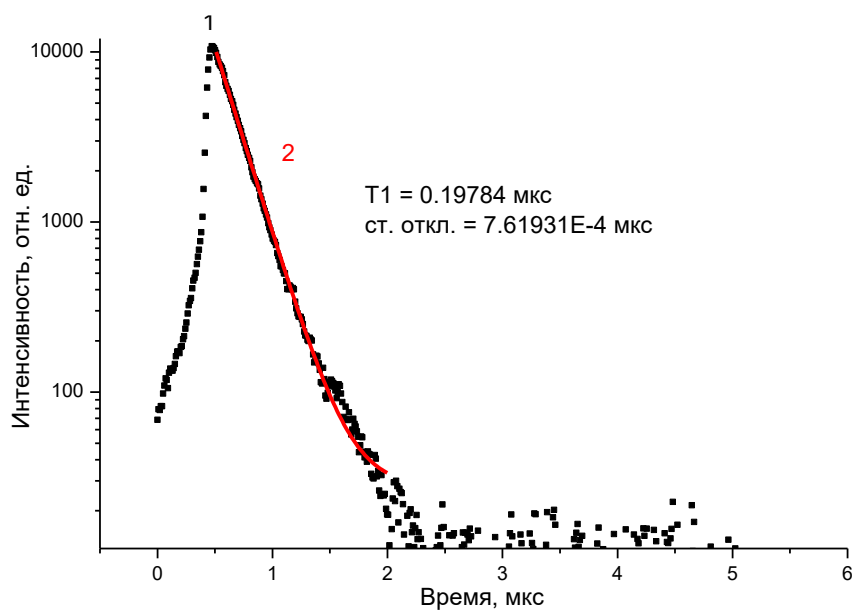


Рисунок П64. Кинетика затухания люминесценции **20** ($\lambda_{\text{возб}}=450$ нм, 1, черный) в насыщенном воздухом метаноле и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1 – время жизни люминесценции.

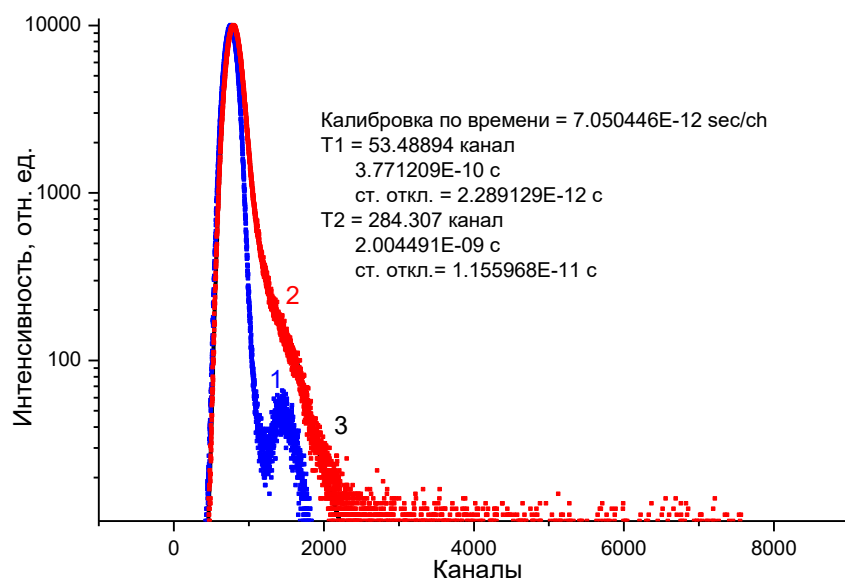


Рисунок П65. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **21** ($\lambda_{\text{флуо}} = 600$ нм, метанол, 2, красный) при комнатной температуре и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

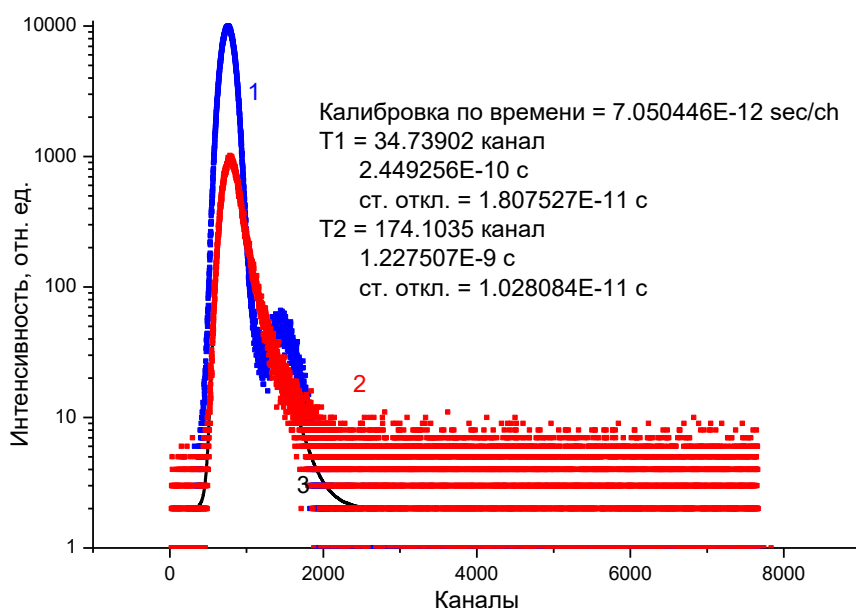


Рисунок П66. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **22** ($\lambda_{\text{флуо}} = 650$ нм, метанол, 2, красный) при комнатной температуре и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

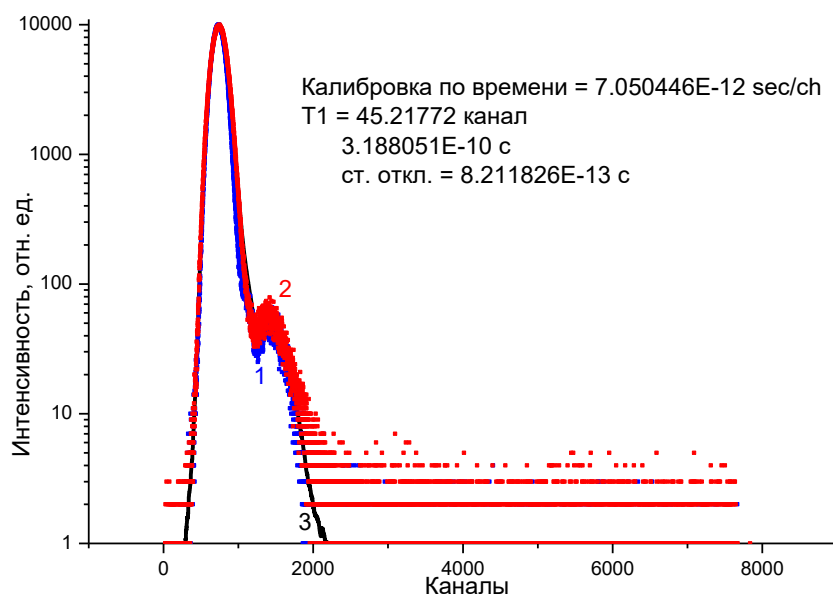


Рисунок П67. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **21** ($\lambda_{\text{флуо}} = 500$ нм, метанол, 2, красный) при 77 К и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1 – время жизни люминесценции.

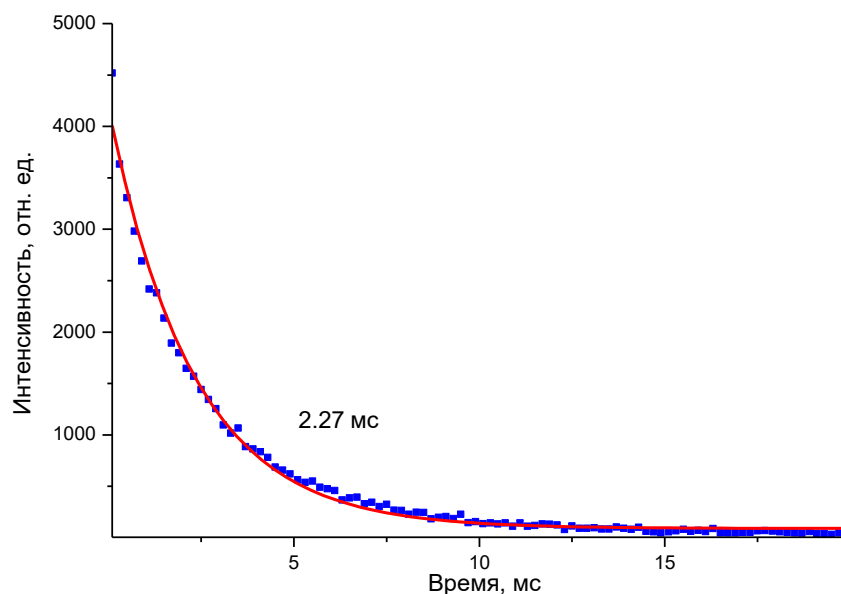


Рисунок П68. Кинетика затухания люминесценции **21** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм, синий) при 77 К с задержкой 0.1 мс после вспышки возбуждения на длине волны 598 нм и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный).

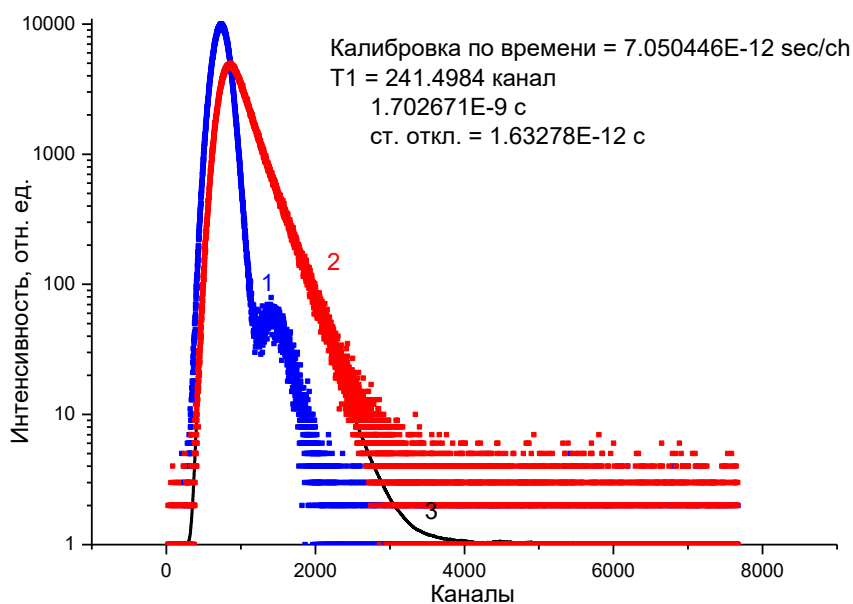


Рисунок П69. Гистограмма режима времяразрешенного счета фотонов для источника возбуждающего излучения (1, синий), кинетики затухания люминесценции **22** ($\lambda_{\text{флуо}} = 685$ нм, метанол, 2, красный) при 77 К и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (3, черный) в логарифмическом масштабе. Возбуждение осуществлялось импульсным лазером 455 нм NanoLED, калибровка по времени: $7.050446 \cdot 10^{-12}$ с канал⁻¹. T1 – время жизни люминесценции.

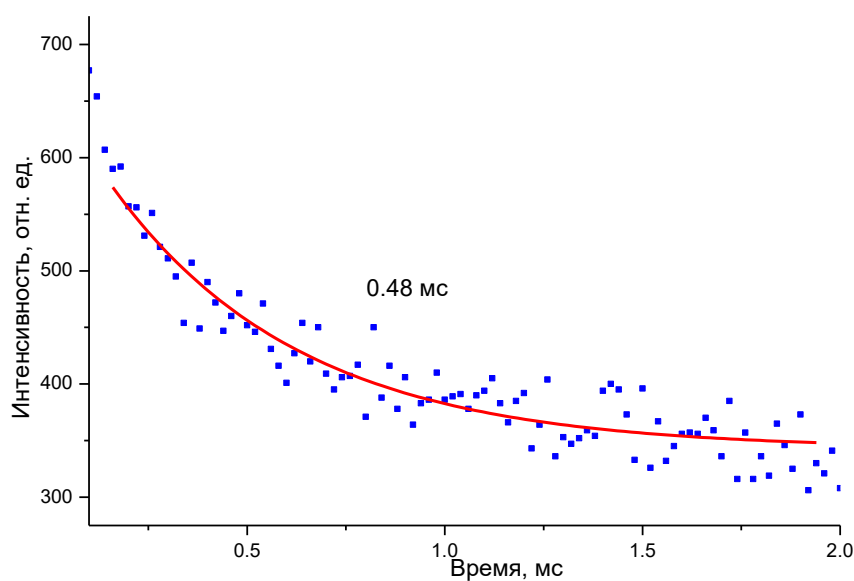


Рисунок П70. Кинетика затухания люминесценции **22** (метанол, $\lambda_{\text{возб}} = 455$ нм, синий) при 77 К с задержкой 0.1 мс после вспышки возбуждения на длине волны 585 нм и наилучшая моноэкспоненциальная сглаживающая кривая (красный).

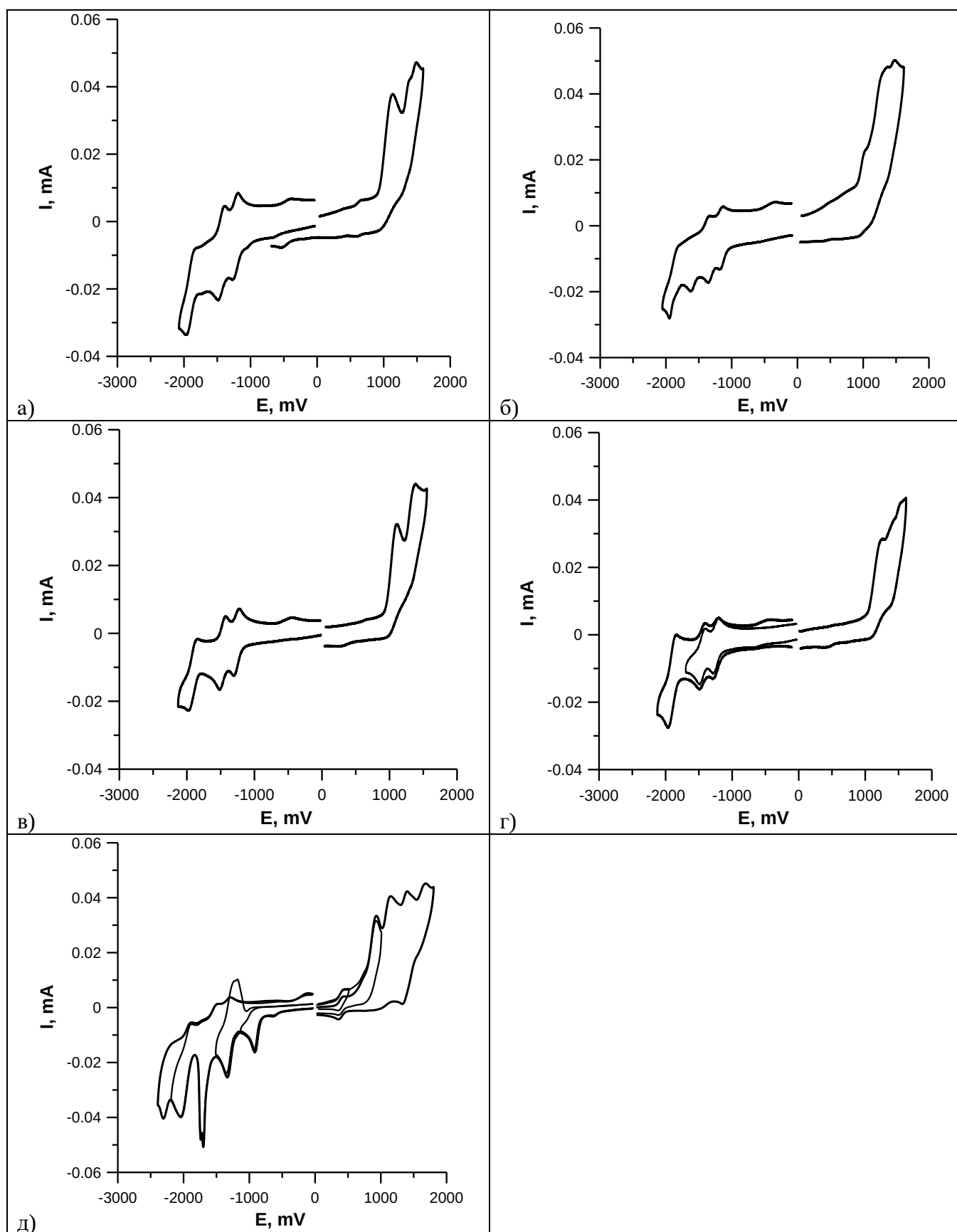


Рисунок П71. Циклические вольтамперограммы 17 (а), 18 (б), 19 (в), 20 (г), 21 (д) в 0.1 М ТВАР в ацетонитриле при 100 мВ/с на стеклоуглеродном электроде.

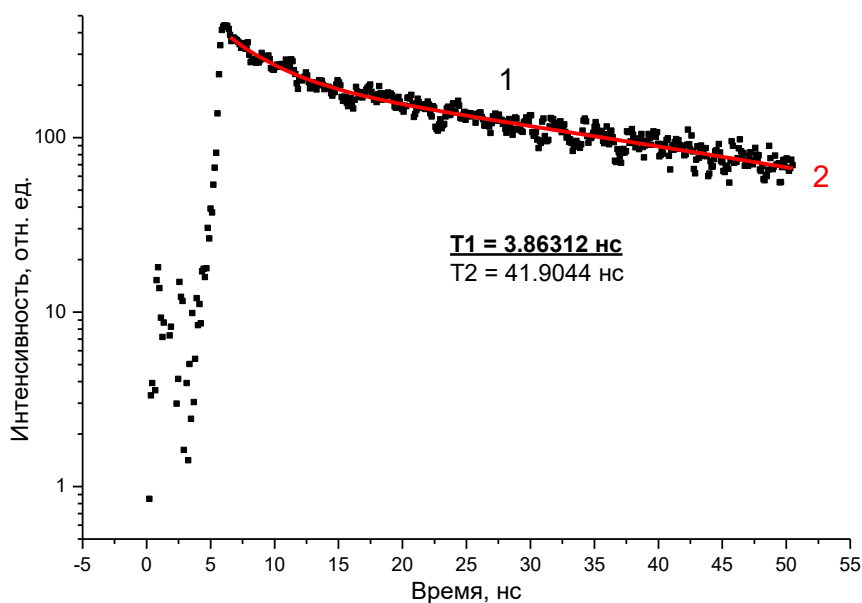


Рисунок П72. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала 17-In₂O₃ ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

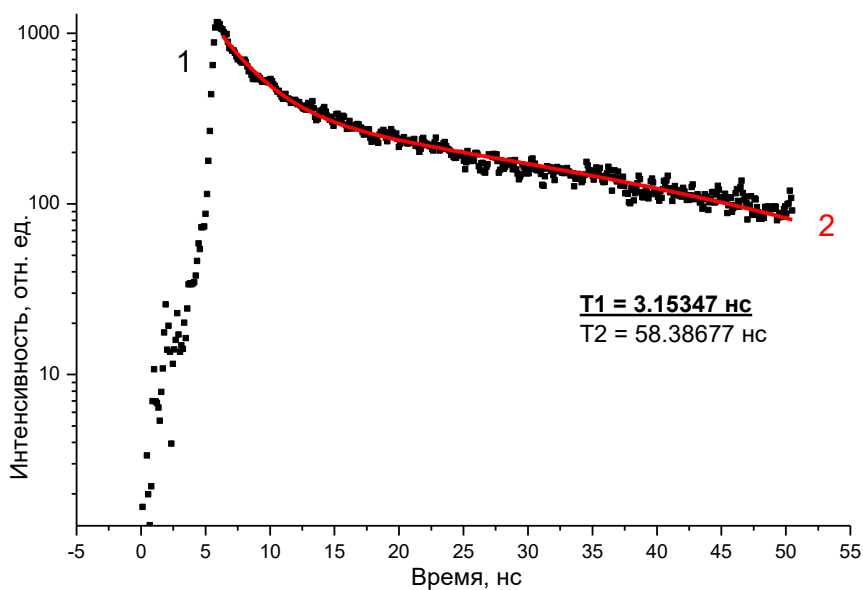


Рисунок П73. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала 17-SnO₂ ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

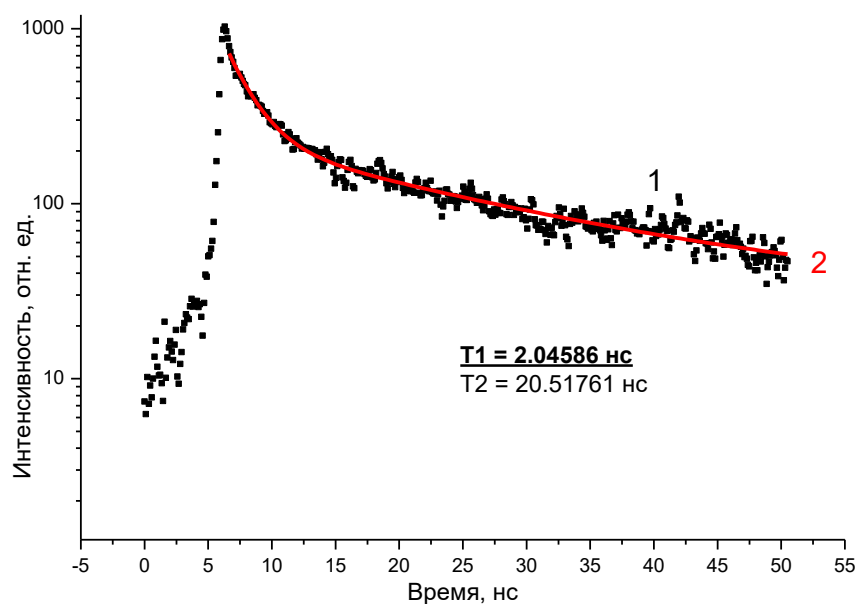


Рисунок П74. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала **18-In₂O₃** ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

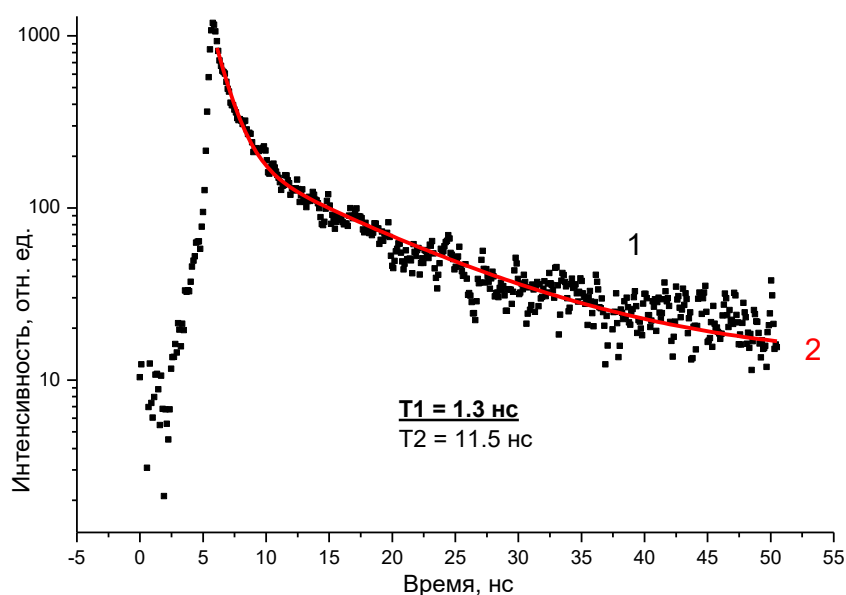


Рисунок П75. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала **18-SnO₂** ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

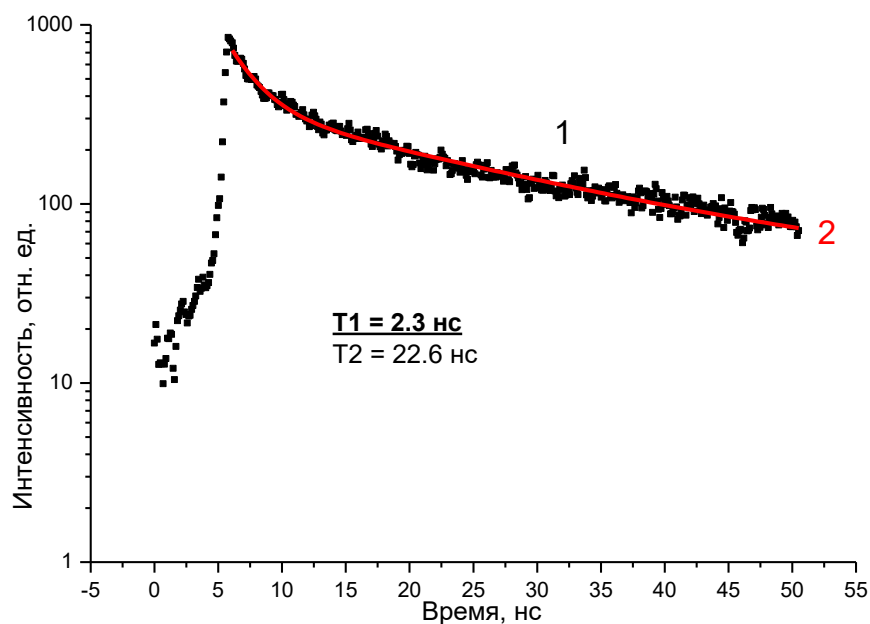


Рисунок П76. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала **19-In₂O₃** ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

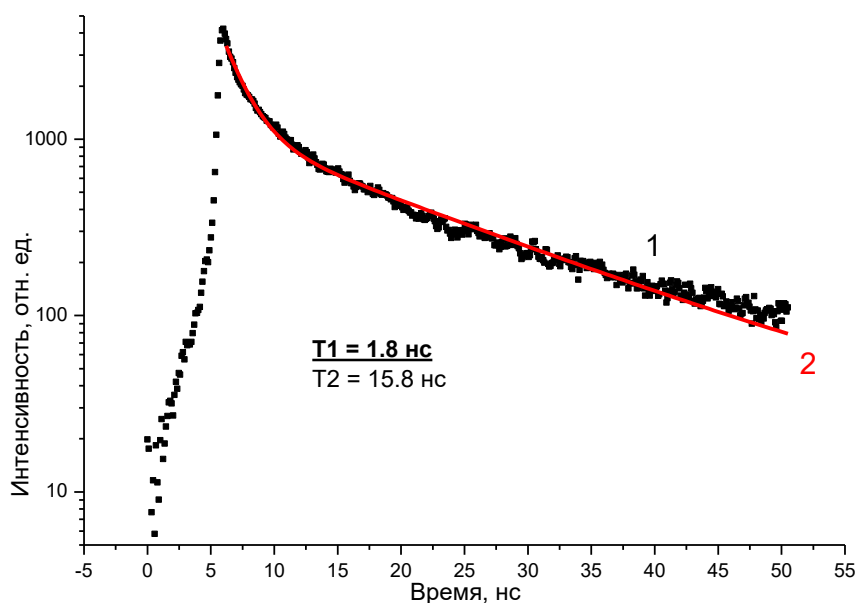


Рисунок П77. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала **19-SnO₂** ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

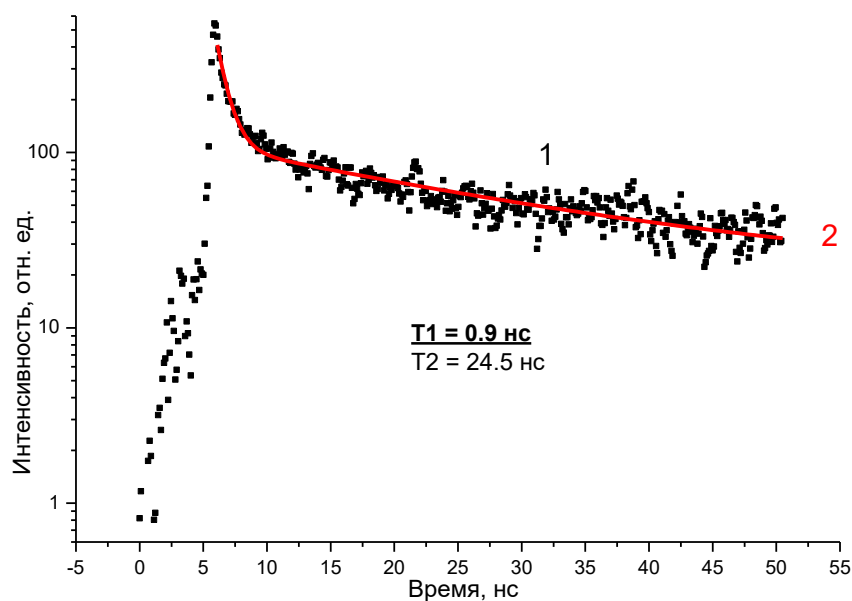


Рисунок П78. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала $20\text{-In}_2\text{O}_3$ ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.

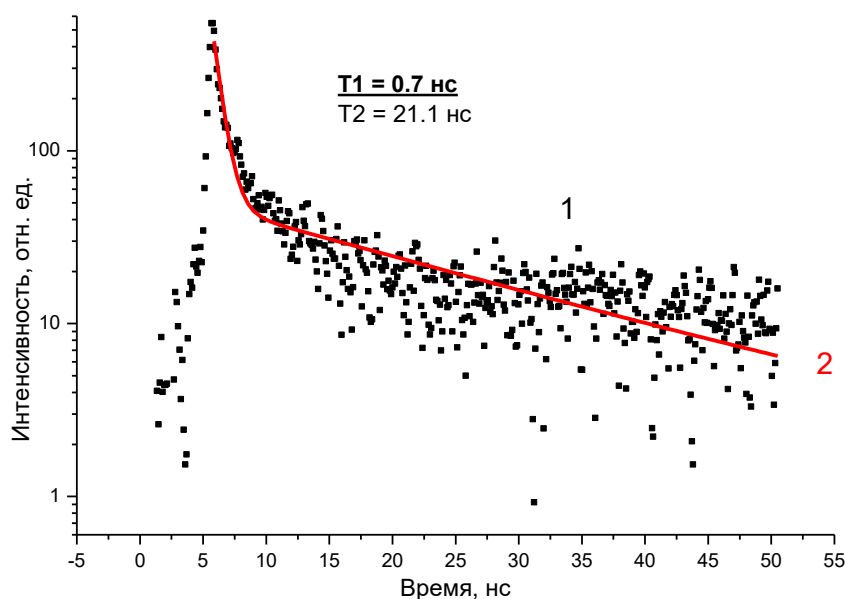


Рисунок П79. Кинетика затухания «синей» компоненты люминесценции гибридного материала 20-SnO_2 ($\lambda_{\text{возб}}=460$ нм, диапазон интегрирования 560-640 нм, 1, черный) на воздухе и наилучшая биэкспоненциальная сглаживающая кривая (2, красный) в логарифмическом масштабе. T1, T2 – времена жизни люминесценции.