

СИНТЕЗ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬЗАМЕЩЕННОГО ФЕНИЛТЕРПИРИДИНА С ТЕРМИНАЛЬНОЙ АУРОФИЛЬНОЙ ГРУППИРОВКОЙ И ЕГО КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ С Rh(III) ДЛЯ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

© 2023 г. И. О. Салимова, А. А. Моисеева, Н. В. Зык, Е. К. Белоглазкина*

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1, стр. 3
*e-mail: bel@org.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 18.05.2022 г.

Разработан метод получения конъюгата 4-замещенного фенилтерпиридина и липоевой кислоты с триэтиленгликольной линкерной группировкой между терпиридиновым и серосодержащим фрагментами. Синтезировано координационное соединение полученного терпиридина с Rh(III). С использованием метода циклической вольтамперометрии показана способность полученных лиганда и родиевого комплекса хемосорбироваться на поверхности золотых электродов с образованием связи Au–S.

Ключевые слова: 2,2':6',2"-терпиридины, ауροфильные лиганды, комплексы родия(III)

DOI: 10.31857/S0514749223050087, **EDN:** DRGICX

ВВЕДЕНИЕ

Комплексы переходных металлов первого и второго ряда с органическими азотсодержащими лигандами, имеющими в составе терминальные серосодержащие группировки, представляют собой перспективные соединения для создания одноэлектронных молекулярных нанотранзисторов [1], а также чувствительных к заряду биосенсоров [2, 3], люминесцентных зондов [4, 5], тонкопленочных транзисторов, светодиодов и различных фотовольтаических устройств [6]. Ранее мы продемонстрировали возможность использования в качестве одномолекулярного нанотранзистора симметричного ауροфильного координационного соединения Rh(III) с 4-([2,2':6',2"-терпиридин]-4'-ил)-фенил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноатом, размещаемого между 2 золотыми наноэлектродами и хемосорбирующегося на последних с образованием связи Au–S [7]. Ключевыми требованиями к

молекулам органических лигандов для получения подобных нанотранзисторов является наличие хелатирующего фрагмента, способного прочно связывать ион металла, серосодержащей группировки, обычно тиольной или дисульфидной, обеспечивающей молекуле возможность ковалентно связываться с поверхностью золота, и наличие между хелатирующей и серосодержащей группировками несопряженного линкерного фрагмента длиной 3–4 нм, соответствующей расстоянию между электродами, при котором в создаваемых нанотранзисторах возможно туннелирование электронов через координированный атом металла, являющийся внутримолекулярным зарядовым центром [7].

При разработке нанотранзисторов на основе комплексов переходных металлов с органическими лигандами в качестве N-доноров часто используются производные пиридина и полипиридинов. Так, в качестве координационных соединений для соз-

дания молекулы-острова описаны *S*-алкил- и 4-пиридилзамещенные терпиридиновые комплексы рутения [8], комплексы Fe(II) и Ru(II) с 4,4'-бипиридином [9], серия координационных соединений различных металлов (Fe, Co, Cr, Ru) с ди- и тетрапиридилзамещенными пиразинами, 4'-пиридилтерпиридином, а также *S*-метиларилрованными по положению 4' терпиридинами [10]; комплексы Ru(II) также были получены для *N,N'*-бис(6-меркаптогексил)-4,4'-бипиридина [11]. Описаны ауорофильные терпиридиновые лиганды с одной или двумя концевыми дисульфидными группами и полиметиленовыми [12] и триазолсодержащими [13] линкерами между функциональными фрагментами, а также их координационные соединения с Rh(III), для которых была показана способность к адсорбции на поверхности золотых электродов и туннельная проводимость. Замена терпиридинового координирующего фрагмента на фенилтерпиридиновый с расширенной системой сопряжения благоприятствует делокализации заряда в получаемых нанотранзисторах и процессу туннелирования электрона. Однако возможность практического применения полученных комплексов родия в молекулярных наноустройствах оказалась существенно ограничена их низкой растворимостью в большинстве использованных растворителей, включая ДМФА и ДМСО.

Целью настоящей работы стала разработка метода получения нового органического лиганда ряда терпиридина с повышенной растворимостью в полярных органических растворителях, для чего в состав молекулы был введен фрагмент триэтиленгликоля. Синтезированный лиганд имеет в составе 4-фенилтерпиридиновую группировку для координации иона металла, фрагмент липоевой кислоты с пятичленным дисульфидным циклом в качестве функциональной группы, обеспечивающей хемосорбцию молекул на золотых электродах, и триэтиленгликольную линкерную группировку между ними. Расстояние между координирующей и серосодержащей группами в полученном лиганде составляет ~ 4 нм, что оптимально для использования в нанотранзисторах [7]; триэтиленгликольный линкер способен обеспечить повышенную растворимость получаемых лигандов и координационных соединений в полярных органических растворителях, в которых обычно осу-

ществляют реакции комплексообразования, при сохранении туннельной проводимости. На основе синтезированного лиганда было получено координационное соединение с Rh(III) и изучена его способность адсорбироваться на поверхности золота.

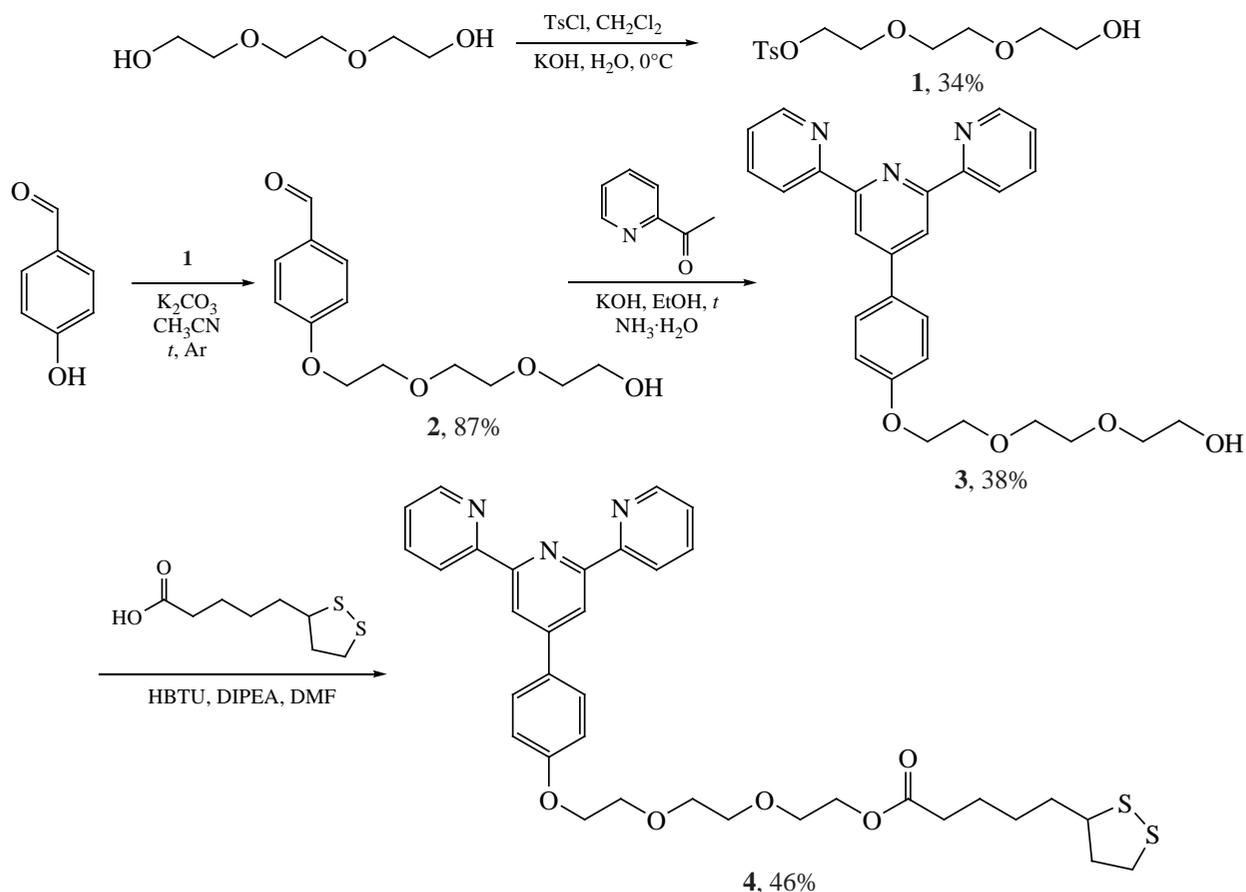
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез органического лиганда. Для синтеза целевого лиганда **4** вначале проводили монотозилирование триэтиленгликоля тозилхлоридом по методике [14]. Далее тозилатом **1** алкилировали 4-гидроксibenзальдегид с последующей конденсацией образующегося альдегида **2** с 2-ацетилпиридином. На заключительной стадии проводили этерификацию полученным спиртом **3** липоевой кислоты под действием бензотриазолтетраметилурония гексафторфосфата (HBTU) в присутствии основания (DIPEA). В результате был получен целевой фенилтерпиридин **4** с умеренным выходом (схема 1).

Строение и состав соединений **1–4** были подтверждены данными ЯМР спектроскопии ^1H и ^{13}C , ВЭЖХ и масс-спектрометрии высокого разрешения. Для соединения **2** характерным является наличие в спектре ЯМР ^1H сигнала альдегидного протона при 9.9 м.д. Для содержащего триэтиленгликольный фрагмент терпиридина **3** в спектрах ЯМР ^1H имеются сигналы при 8.7–7.1 м.д., соответствующие протонам фенилтерпиридиновой системы, а также в области 4.2–3.6 м.д., характерной для протонов полиэтиленгликольного линкера. В спектре ЯМР ^1H лиганда **4** появляются также сигналы фрагмента липоевой кислоты: триплет группы CH_2COO при 2.36 м.д. с J 7.45 Гц, мультиплет группы CH-S при 3.51–3.60 м.д., а также мультиплеты CH_2 групп пятичленного цикла при 3.20 и 2.43 м.д.

Синтез координационного соединения **5.** Для лиганда **4** мы изучили возможность получения его координационного соединения с Rh(III). С учетом крайне низкой растворимости $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в органических растворителях и возможности образования продукта гидролиза сложноэфирной связи лиганда **4** при проведении реакции в водосодержащих смесях, в которых растворима исходная соль [15], использовали в реакциях комплексообразования как источник Rh(III) хорошо растворимый в ор-

Схема 1. Синтез лиганда 4



ганических растворителях комплекс $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3]\text{Cl}_3$ [16–18]. Координационное соединение **5** было получено при совместном кипячении лиганда **4** и $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3]\text{Cl}_3$ в этаноле (схема 2).

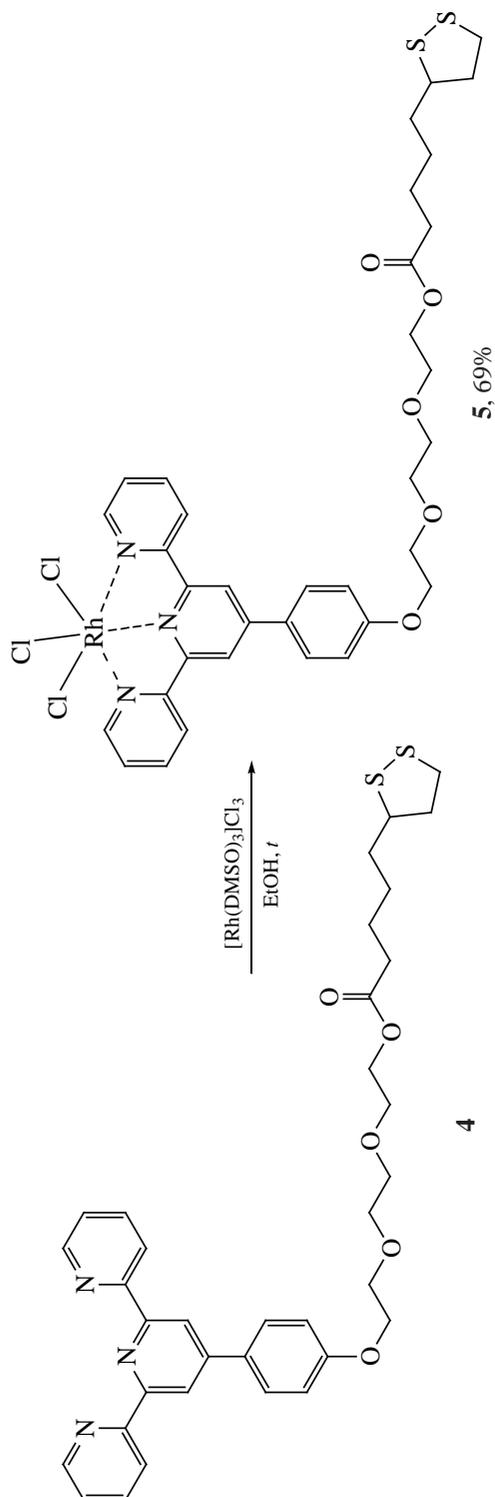
Состав и строение родиевого комплекса **5** были подтверждены с использованием методов ЯМР ^1H , электронной спектроскопии и элементного анализа. Основным ^1H ЯМР-спектральным критерием образования координационного соединения является смещение сигналов протонов пиридиновых фрагментов лиганда в область слабого поля примерно на 0.5–0.6 м.д. (рис. 1, *a*).

В электронном спектре лиганда **4** в ДМСО (рис. 1, *b*) наблюдается интенсивная полоса поглощения при ~ 290 нм, соответствующая $p-p^*$ переходам в терпиридиновом лиганде. Для содержащего родий комплекса **5** в спектре появляются дополнительные менее интенсивные полосы при ~ 330 и 380 нм, отвечающие переносу заряда $\text{Rh}(\text{d}) \rightarrow \text{лиганд}(\text{p})$ от металла к лиганду, что ти-

пично для полипиридильных комплексов Rh^{III} [19].

Триэтиленгликольсодержащий лиганд **4** оказался существенно лучше растворим в органических растворителях, таких как этанол, CHCl_3 , ацетон, ДМФА и ДМСО, чем его ранее синтезированные аналоги с полиметиленовыми и триазольными линкерами [12, 13]. Так, растворимость соединения **4** в ДМСО составляет более 10^{-3} М, тогда как для ранее полученных производных не превышает 3×10^{-4} М. Координационное соединение **5** ожидается хуже растворимо в органических растворителях по сравнению со свободным лигандом, но и его растворимость в ДМСО превосходит растворимость аналогичных комплексов с полиметилен- и триазолсодержащими терпиридинами более чем в 3 раза.

Электрохимическое исследование лиганда 4 и его координационного соединения 5. В результате электрохимического исследования лиганда **4**

Схема 2. Получение координационного соединения **5**

и комплекса **5** методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) и вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в растворах ДМСО в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 на стеклоуглеродном (СУ) электроде было показано, что для лиганда **4** на ЦВА присутствуют 2 необратимых пика восстановления при $E_{\text{pc}} -1.78$ и -1.94 В (эти пики соответствуют восстановлению терпиридиновых фрагментов лиганда [20–23]) и пики окисления при 1.15 и 1.27 В (рис. 2, *a*). Для комплекса **5** (рис. 2, *b*) на ЦВА присутствуют дополнительные пики восстановления при -0.78 и -1.28 В, соответствующие восстановлению $\text{Rh}(\text{III}) \rightarrow \text{Rh}(\text{I})$ [24, 25]. Данные электрохимического исследования приведены в таблице.

Возможность адсорбции серосодержащего терпиридина **4** и его координационного соединения **5** на поверхности золота была установлена с использованием циклической вольтамперометрии на Au электроде. Золотые электроды помещали в раствор соединений **4** и **5** в ДМСО (10^{-4} М), выдерживали в течение 2 сут, после чего несколько раз промывали чистым ДМСО для удаления с поверхности нехемосорбированных молекул, сушили на воздухе, помещали в раствор фонового электролита и записывали ЦВА. При этом на вольтамперных кривых наблюдали дополнительные пики восстановления связи Au–S при $-0.68 \div -0.72$ В (рис. 2, *c*, *d*, см. таблицу), наличие которых подтверждает ковалентное связывание исследованных соединений с поверхностью электрода [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коммерческие реактивы («Merck», «Fluka®Analytical», «abcg», «Carbosynth») использовали без дополнительной очистки. Контроль хода реакций и чистоты веществ осуществляли методом ТСХ на пластинах «Silufol-UV254» с закрепленным слоем силикагеля. Хроматографическое выделение продуктов реакции проводили на препаративном хроматографе puriFlash 4250 (Interchim, Франция) с применением картриджа PF-15C18HP-F0040 того же производителя. Чистоту выделенных соединений подтверждали методом LC-MS с использованием системы Shimadzu Prominence LC-20 с колонкой Luna 3 мкм C18 90A (150Ч4.6 мм) и коллектором фракций, соединенным с одноквадрупольным масс-спектро-

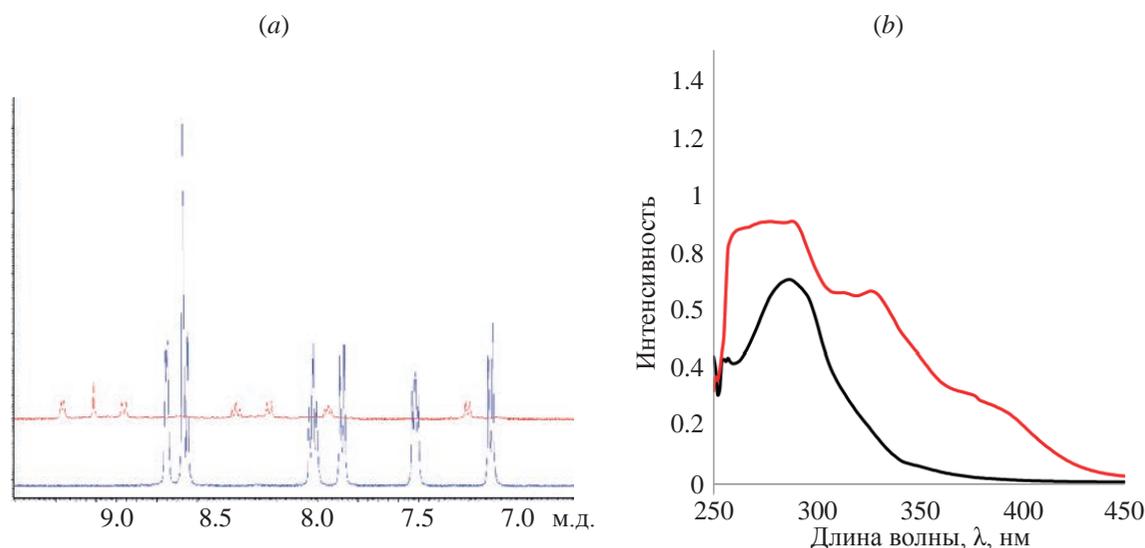


Рис. 1. (а) Фрагменты спектров ЯМР ^1H лиганда **4** (синяя линия) и его родиевого комплекса **5** (красная линия); (б) электронные спектры лиганда **4** (черная линия) и его родиевого комплекса **5** (красная линия). С 10^{-4} М, ДМСО

метром Shimadzu LCMS-2020 с двойным источником ионизации DUIS-ESI-APCI Phenomenex, при 40°C . Масс-спектры высокого разрешения регистрировали на квадруполь-времяпролетном масс-спектрометре TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада), оснащенный источником ионизации электрораспылением TurboIon Spray и жидкостным хроматографом LC-30 «Nexera» (Shimadzu, Япония). Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker DPX-300 с рабочими частотами 400 и 101 МГц, соответственно. Электронные спектры поглощения регистрировали на приборе HITACHI U-2900. Электрохимические исследования проводили при 25°C на потенциостате IPC-2000 с программным комплексом уточнения (разработан в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН; автор В.Е. Касаткин, vadim_kasatkin@mail.ru; см. http://www.exro.ras.ru/base/prod_data.asp?prod_id=4687). В качестве рабочих электродов использовали стеклоуглеродные и золотые диски (оба диаметром 2 мм), отполированные Al_2O_3 (< 10 мкм), фоновый электролит 0.1 М раствор Bu_4NClO_4 в ДМСО. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (насыщенный) использовали в качестве электрода сравнения. Потенциалы приведены с учетом iR компенсации. Все измерения проводили в атмосфере аргона. Образцы растворяли в предварительно дезоксигенированном растворителе. Для хемосорбции серосодержащих лигандов и комплексов на поверхности золотого электрода элект-

род погружали в 10^{-4} М раствор соответствующего соединения в ДМСО на 2 сут, затем промывали 5–10 раз ДМСО.

4-{2-[2-(2-Гидроксиэтокси)этокси]этокси}бензальдегид (2). К раствору 0.25 г (2.05 ммоль) 4-гидроксибензальдегида **1** в 40 мл ацетонитрила в атмосфере аргона прибавляли 0.85 г (6.15 ммоль) K_2CO_3 . Полученную смесь нагревали до 80°C , а затем добавляли по каплям раствор 0.76 г (2.05 ммоль) 2-[2-(2-гидроксиэтокси)этокси]этил-4-метилбензосульфата (**1**) в 10 мл ацетонитрила. Реакционную смесь перемешивали при нагревании в течение 48 ч, после чего охлаждали, отфильтровывали и осадок промывали дихлорметаном. Объединенные органические растворы раствор упаривали, остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (хроматографическая колонка 15м 40 г, элюент: петролейный эфир (50%)–этилацетат (50%) => этилацетат (100%) в течение 20 мин. В результате было получено 0.45 г (87%) 4-{2-[2-(2-гидроксиэтокси)этокси]этокси}бензальдегида (**2**) в виде бесцветной жидкости. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 3.57–3.64 м (6H), 3.70–3.75 м (2H), 9.89 с (1H), 4.16–4.18 м (2H), 4.21–4.24 м (2H), 7.01–7.05 м (2H), 7.79–7.75 м (2H). Масс-спектр, m/z : 255.1231 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 61.10; Н 7.08; О 31.82. $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_5$. Вычислено, %: С 61.40; Н 7.14; О 31.46. [$M + \text{H}$] $^+$ 255.1232.

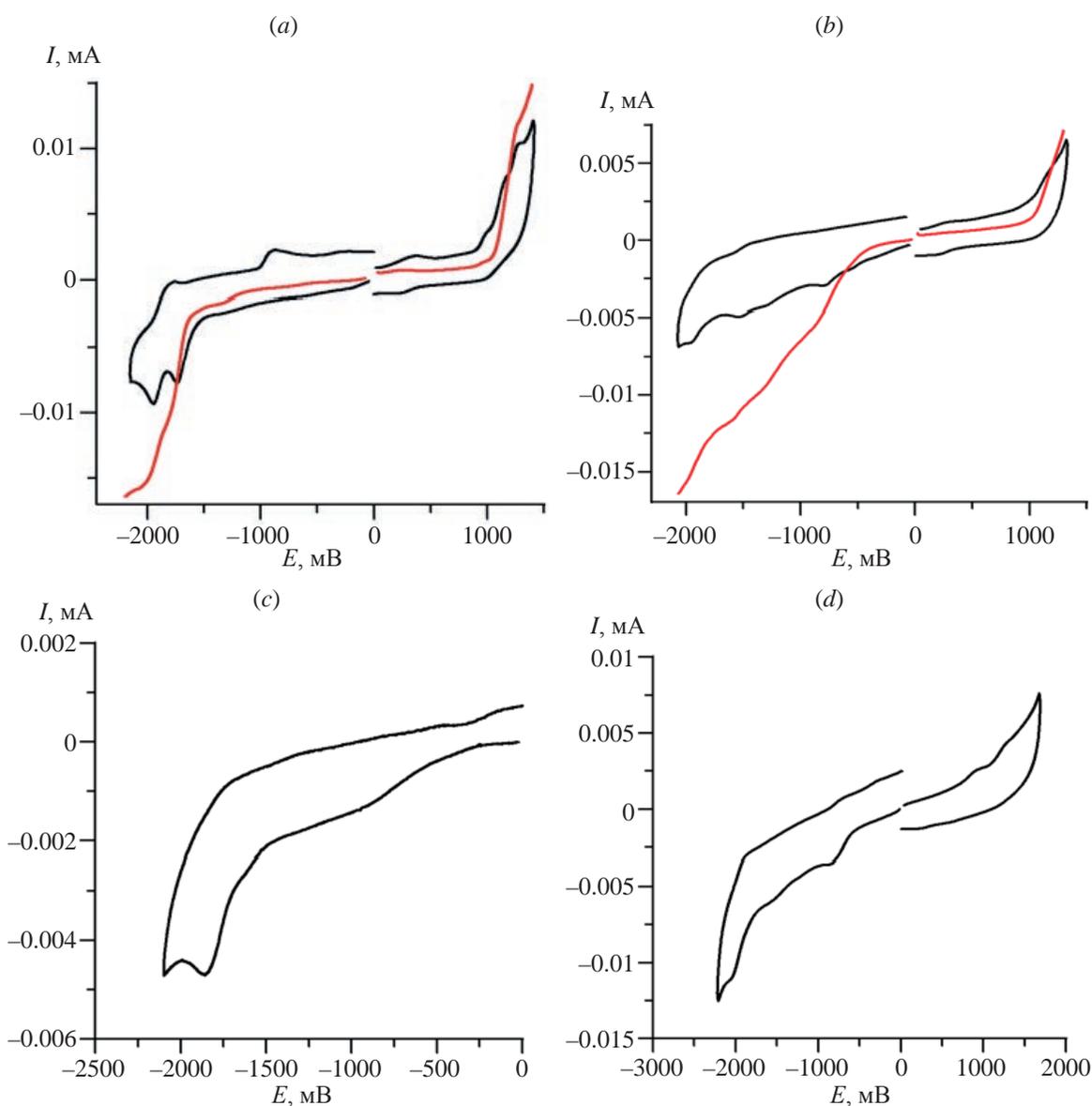


Рис. 2. ЦВА (черные кривые) и ВДЭ (красные кривые) лиганда **4** и его родиевого комплекса **5**: (а) лиганд **4**, СУ электрод, 10^{-3} М, ДМСО, Bu_4NClO_4 ; (б) комплекс **5**, стеклоуглеродный электрод, 10^{-3} М, ДМСО, Bu_4NClO_4 ; (с) и Au (д) электрод, 5×10^{-4} М, ДМСО, Bu_4NClO_4

Электрохимические потенциалы восстановления (E_p^{Red} , В) и окисления (E_p^{Ox} , В) терпиридина **4** и его родиевого комплекса **5**, измеренные методом ЦВА на стеклоуглеродном и золотом электродах в ДМСО в присутствии 0.1 М Bu_4NClO_4 ^a

4 (СУ электрод)		5 (СУ электрод)		4 (Au электрод)		5 (Au электрод)	
E_p^{Red}	E_p^{Ox}	E_p^{Red}	E_p^{Ox}	E_p^{Red}	E_p^{Ox}	E_p^{Red}	E_p^{Ox}
-1.78	1.15	-0.78	1.14	-0.68	-	-0.72	1.08
-1.94	1.27	-1.28		-0.85			
		-1.52		-1.47			
		-1.95		-1.90			

^a Скорость развертки потенциала 200 мВ/с

2-[2-(2-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)фенокси}этокси)этокси]этанол (3). К раствору 0.14 г (2.36 ммоль) КОН в 8 мл этанола прибавляли 0.3 г (1.18 ммоль) 4-{2-[2-(2-гидроксиэтокси)-этокси]этокси}бензальдегида (2), а затем 0.27 мл (2.36 ммоль) 2-ацетилпиридина. После 10 мин перемешивания в реакционную смесь прибавляли избыток 2 мл (47.2 ммоль) 25% водного аммиака. Реакционную смесь перемешивали при нагревании до 40°C в течение 10 ч, после чего растворитель отгоняли, остаток перекристаллизовывали из смеси метанол–диэтиловый эфир (1:1), после чего дополнительно очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (хроматографическая колонка 15м 25 г, элюент: дихлорметан (100%) => дихлорметан (50%)–метанол (50%) => метанол (100%) в течение 20 мин. Выход 0.28 г (38%), желтый порошок. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 2.43 уш.с (1H), 3.59–3.79 м (8H), 3.91–3.93 м (2H), 4.21–4.25 м (2H), 7.08 д (2H, J 8.8 Гц), 7.35 д.д. (2H, J 6.4, 4.9 Гц), 7.86–7.90 м (4H), 8.66–8.74 м (6H). Масс-спектр, m/z : 458.2002 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 71.21; Н 6.11; N 9.22; O 13.46. $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_4$. Вычислено, %: С 70.88; Н 5.95; N 9.18; O 13.99. [$M + \text{H}$] $^+$ 458.2080.

2-[2-(2-{4-([2,2':6',2''-Терпиридин]-4'-ил)фенокси}этокси)этокси]этил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноат (4). К раствору 0.13 г (0.63 ммоль) липоевой кислоты в 20 мл ДМФА прибавляли 0.36 г (0.94 ммоль) НВТУ и 0.22 мл (1.3 ммоль) DIPEA, полученную смесь перемешивали в инертной атмосфере в течение 40 мин. После этого в реакционную смесь прибавляли 0.19 г (0.3 ммоль) 2-[2-(2-{4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси}-этокси)этокси]этанола (3) и перемешивали в течение 24 ч в инертной атмосфере. Ход реакции контролировали методом ТСХ. Затем растворитель удаляли, а полученный остаток очищали методом колоночной хроматографии на силикагеле (хроматографическая колонка 15м 40 г, элюент: петролейный эфир (70%)–этилацетат + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30%) => этилацетат + $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (100%) в течение 26 мин. Соотношение этилацетат– $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляло 1:0.0025. Выход 0.11 г (46%), красновато-розовое масло. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м.д.: 1.38–1.73 м (6H), 1.89 д.д. (2H, J 12.8, 6.9 Гц), 2.36 т (2H, J 7.5 Гц), 2.43 д. т (1H, J 12.4, 6.2 Гц), 3.06–3.21 м (2H), 3.51–3.60 м (1H), 3.69–

3.80 м (8H), 3.92 т (2H, J 4.8 Гц), 4.24 д.т. (2H, J 13.7, 4.9 Гц), 7.06 д (2H, J 8.7 Гц), 7.33–7.40 м (2H), 7.84–7.92 м (4H), 8.64–8.71 м (4H), 8.74 д (2H, J 4.6 Гц). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м.д.: 24.20, 28.32, 33.53, 34.17, 38.05, 39.79, 55.92, 68.84, 69.36, 70.22, 70.46, 114.56, 117.87, 120.96, 123.40, 128.10, 130.49, 136.49, 148.71, 149.33, 155.39, 155.88, 159.30, 173.08. Электронный спектр (ДМСО), λ , нм (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 287 (2844). Масс-спектр, m/z : 645.2391 [$M + \text{H}$] $^+$. Найдено, %: С 65.12; Н 6.12; N 6.49; O 12.42; S 9.85. $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}_5\text{S}_2$. Вычислено, %: С 65.09; Н 6.09; N 6.51; O 12.39; S 9.93. [$M + \text{H}$] $^+$ 645.2409.

Родия(III) 2-[2-(2-{4-([2,2':6',2''-терпиридин]-4'-ил)фенокси}этокси)этокси]этил-5-(1,2-дитиолан-3-ил)пентаноата трихлорид (5). Раствор 0.04 г (0.047 ммоль) лиганда 4 в 2 мл абсолютно-го этилового спирта нагревали до кипения, после чего прибавляли раствор 0.021 г (0.047 ммоль) $[\text{Rh}(\text{DMSO})_3]\text{Cl}_3$ в 2 мл абсолютно-го этилового спирта. Смесь перемешивали в течение 24 ч при кипячении. Образовавшийся при охлаждении осадок отфильтровывали, промывали этанолом, хлороформом, диэтиловым эфиром и сушили на воздухе. Выход 0.033 г (69%), темно-оранжевый порошок. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.89–1.38 м (8H), 2.36 т (2H, J 7.5 Гц), 2.43 д (1H, J 12.4 Гц), 3.06–3.21 м (2H), 3.51–3.60 м (1H), 3.69–3.80 м (8H), 3.92 т (2H, J 4.8 Гц), 4.24 д (2H, J 13.7 Гц), 7.27 д (2H, J 8.7 Гц), 7.95–7.97 м (2H), 8.25 м (2H), 8.39–8.41 м (2H), 8.96 д (2H, J 8.5 Гц), 9.11 с (2H), 9.27 д (2H, J 5.6 Гц). Электронный спектр (ДМСО), λ , нм (ϵ , л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$): 262 (3332), 272 (3624), 289 (3644), 328 (2668), 377 (1236). Найдено, %: С 49.55; Н 4.24; N 4.51. $\text{C}_{35}\text{H}_{39}\text{Cl}_3\text{N}_3\text{O}_5\text{RhS}_2$. Вычислено, %: С 49.16; Н 4.60; N 4.91.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения нового органического лиганда 4, представляющего собой конъюгат фенилтерпиридина и липоевой кислоты с триэтиленгликольным линкером между ними, а также координационного соединения 5 полученного лиганда с Rh(III). Как лиганд 4, так и его координационное соединение 5 обладают лучшей растворимостью в органических растворителях (этанол, CHCl_3 , ацетон, ДМФА, ДМСО) по сравнению с их аналогами с полиметиленовыми и триазольными линкерами. Для полученных лиганда и родиевого

комплекса продемонстрирована способность к хемосорбции на поверхности золотых электродов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Салимова Ирина Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7495-5497>

Белоглазкина Елена Кимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6796-8241>

Зык Николай Васильевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3771-116X>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shorokhov V.V., Presnov D.E., Amitonov S.V., Pashkin Y.A., Krupenin V.A. *Nanoscale*. **2017**, *9*, 613–620. doi 10.1039/C6NR07258E
- Dagesyan S.A., Shorokhov V.V., Presnov D.E., Soldatov E.S., Trifonov A.S., Krupenin V.A. *Nanotechnology*. **2017**, *28*, 225–304. doi 10.1088/1361-6528/aa6dea
- Gale P.A., Howe E.N.W., Wu X. *Anion Receptor Chem*. **2016**, *1*, 351–422. doi 10.1016/j.chempr.2016.08.004
- Saleem M., Lee K.H. *RSC Adv*. **2015**, *5*, 72150–72287. doi 10.1039/C5RA11388A
- Mital M., Ziora Z., *Coord. Chem. Rev*. **2018**, *375*, 434–458. doi 10.1016/j.ccr.2018.02.013
- Mielke J., Leyssner F., Koch M., Meyer S., Luo Y., Selvanathan S., Haag R., Tegeder P., Grill L., *ACS Nano*. **2011**, *5*, 2090. doi 10.1021/nn103297e
- Гайдамаченко В.Р., Белоглазкина Е.К., Петров Р.А., Дагесян С.А., Сапков И.В., Солдагов Е.С. *Вестн. МГУ. Сер. 3: Физика, астрономия*. **2018**, *73*, 70–76. [Gaydamachenko V.R., Beloglazkina E.K., Petrov R.A., Dagesyan S.A., Sapkov I.V., Soldatov E.S. *Moscow Univ. Phys. Bull.* **2018**, *73*, 193–198.] doi 10.3103/S0027134918020066
- Davidson R., Liang J. H., Milan D.C., Mao B.W., Nichols R.J., Higgins S.J., Yufit D.S., Beeby A., Low P.G. *Inorg. Chem*. **2015**, *54*, 5487–5494. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b00507
- Brooke R.J., Jin C., Szumski D.S., Nichols R.J., Mao B.-W., Thygesen K.S., Schwarzacher W. *Nano Lett*. **2015**, *15*, 275–280. doi 10.1021/nl503518q
- Chappell S., Brooke C., Nichols R.J., Cook L.J.K., Halcrow M., Ulstrup J., Higgins S.J. *Faraday Disc*. **2016**, *193*, 113–131. doi 10.1039/c6fd00080k
- Osorio H.M., Catarelli S., Cea P., Gluyas J.B.G., Hartl F. *J. Am. Chem. Soc*. **2015**, *137*, 14319–14328. doi 10.1021/jacs.5b08431
- Salimova I.O., Berezina A.V., Shikholina I.A., Zyk N.V., Beloglazkina E.K. *Polyhedron*. **2021**, *200*, 115149. doi 10.1016/j.poly.2021.115149
- Салимова И.О., Березина А.В., Моисеева А.А., Зык Н.В., Белоглазкина Е.К. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* **2022**, *71*, 267–275. [Salimova I.O., Berezina A.V., Moiseeva A.A., Zyk N.V., Beloglazkina E.K. *Russ. Chem. Bull.* **2022**, *71*, 267–275.] doi 10.1007/s11172-022-3407-4
- Pineux F., Federico S., Klotz K.-N., Kachler S., Michiels C., Sturlese M., Prato M., Giampiero S., Moro S., Bonifazi D. *ChemMedChem*. **2020**, *15*, 1909–1920. doi 10.1002/cmde.202000466
- Brönnimann S., Zilian A., Güdel H.U., Ludi A. *Inorganica Chim. Acta*. **1990**, *173*, 159–162. doi 10.1016/S0020-1693(00)80208-X
- Bora T., Singh M.M. *J. Inorg. Nucl. Chem*. **1976**, *38*, 1815–1820. doi 10.1016/0022-1902(76)80095-4
- Bratsos I., Alessio E., Ringenberg M.E., Rauffuss T.B. *Inorg. Synth*. **2010**, *35*, 148–152. doi 10.1002/9780470651568.ch8
- James B.R., Morris R.H. *Can. J. Chem*. **1980**, *58*, 399–408. doi 10.1139/v80-064
- Paul J., Spey S., Adams H., Thomas J.A. *Inorg. Chim. Acta*. **2004**, *357*, 2827–2832. doi 10.1016/j.ica.2003.12.023
- Paul J., Spey S., Adams H., Thomas J.A., *Inorg. Chim. Acta*. **2004**, *357*, 2827–2832. doi 10.1016/j.ica.2003.12.023
- Ulman A. *Chem. Rev*. **1996**, *96*, 1533–1554. doi 10.1021/cr9502357
- Mikel C., Potvin P.G. *Polyhedron*. **2002**, *21*, 49–54. doi 10.1016/S0277-5387(01)00959
- Roy S., Saha S., Majumdar R., Roy M., Dighe R.R., Chakravarty A.R. *Polyhedron*. **2010**, *29*, 3251–3256. doi 10.1016/j.poly.2010.09.002
- Beley M., Collin J.-P. *J. Mol. Catal*. **1993**, *79*, 133–140. doi 10.1016/0304-5102(93)85096-C
- Cao Q., Li Y., Freisinger E., Qin P., Sigel R., Mao Z.-W. *Inorg. Chem. Front*. **2017**, *4*, 10–32. doi 10.1039/C6QI00300A
- Ромашкина Р.Б., Мажуга А.Г., Белоглазкина Е.К., Пичугина Д.А., Аскерка М.С., Моисеева А.А., Рахимов Р.Д., Зык Н.В. *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* **2022**, *61*, 2265–2281. [Romashkina R.B., Majouga A.G., Beloglazkina E.K., Pichugina D.A., Askerka M.S., Moiseeva A.A., Rakhimov R.D., Zyk N.V. *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61*, 2265–2281.] doi 10.1007/s11172-012-0322-0

Synthesis of Triethylene Glycol-Substituted Phenylterpyridine with a Terminal Auophilic Group and its Coordination Compound with Rh(III) for Adsorption on the Gold Surface

I. O. Salimova, A. A. Moiseeva, N. V. Zyk, and E. K. Beloglazkina*

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, Leninskie gory, 1/3, Moscow, 119991 Russia

**e-mail: bel@org.chem.mail.ru*

Received May 5, 2022; revised May 16, 2022; accepted May 18, 2022

A method has been developed for the preparation of a conjugate of 4-substituted phenylterpyridine and lipoic acid with a triethylene glycol linker between the terpyridine and sulfur-containing fragments. A coordination compound of the obtained terpyridine with Rh(III) have been synthesized. The ability of the resulting ligand and rhodium complex to be chemisorbed on the surface of gold electrodes with the formation of an Au-S bond have been shown using the cyclic voltammetry.

Keywords: 2.2':6',2"-terpyridines, auophilic ligands, rhodium(III) complexes