

**СИНТЕЗ И КОНФОРМАЦИОННЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО ФОСФОГУАНИДИНА  
С ФЕНИЛБЕНЗОТИАЗОЛЬНЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ****М.Ю. Афонин, С.Н. Конченко, Т.С. Сухих***Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: sukhikh@niic.nsc.ru

*Статья поступила*  
21.03.2024*С доработки*  
28.03.2024*Принята к публикации*  
28.03.2024

Разработана трехстадийная схема синтеза (1)  $\text{Pbt-NH}_2 + \text{CS}_2 \rightarrow (\text{Pbt-NH})_2\text{C=S}$  (1, Pbt = 4-(1',3'-бензотиазол-2'-ил)фенил), (2)  $\mathbf{1} + \text{PPh}_3 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Pbt-N=C=N-Pbt}$  (2), (3)  $\mathbf{2} + \text{Ph}_2\text{PH} \rightarrow (\text{Pbt-N})(\text{Pbt-NH})\text{CPh}_2$  (3) нового люминесцентного фосфогуанидина **3**, выход которого на последней стадии в отсутствие катализатора оказался уникально высоким (90 %). Причину высокой реакционной способности соединения **2**, приводящей к такому выходу, объясняет высокий электростатический потенциал при центральном атоме углерода, что показано с помощью метода теории функционала плотности (DFT). Для соединения **3** получены две полиморфные модификации **3 $\alpha$** , **3 $\beta$**  и сольватоморф **3 $\gamma$** ·ТНФ. Методом рентгеноструктурного анализа на монокристаллах (РСА) установлены структуры **2**, **3 $\alpha$** , **3 $\beta$**  и **3 $\gamma$** ·ТНФ. Тенденция к существованию разных соответствующих конформаций в кристаллах различных производных фенилбензотиазола объясняется при сопоставлении данных расчета (DFT) изменения энергии молекулы **3** в зависимости от торсионного угла между фенильным и бензотиазольным фрагментами, не превышающей 2 кДж/моль в диапазоне  $-15...30^\circ$ . Изучены фотофизические свойства фаз **3 $\beta$**  и **3 $\gamma$** ·ТНФ, установлено, что они проявляют фотолюминесценцию с максимумом эмиссии при 510 нм.

DOI: 10.26902/JSC\_id129687

EDN: SPHNGK

**Ключевые слова:** фосфогуанидин, карбодимид, гидрофосфинирование, кристаллическая структура, конформация, рентгеноструктурный анализ.**ВВЕДЕНИЕ**

Фосфогуанидины можно представить как производные гуанидинов, в которых одна из аминогрупп заменена на фосфиновую [1] (схема 1*a*, *b*). Гуанидины и их производные проявляют биологическую активность [2, 3] и широко используются в качестве лигандов в различных координационных соединениях [4]. В частности, фосфогуанидинаты могут быть использованы для стабилизации низковалентных состояний переходных и непереходных металлов [5]. Один из самых распространенных способов получения фосфогуанидинов – реакции гидрофосфинирования карбодимидов. Обычно такие реакции проводят в присутствии различных (пре)катализаторов: алкилов или амидов щелочных металлов [6–8], диэтилцинк [9], соединений меди(I) [10], тория(IV) [11] и т.д. В настоящее время получен широкий ряд фосфогуанидинов с различными заместителями, в которых при атоме Р чаще всего встречаются фенильные [8, 12] или

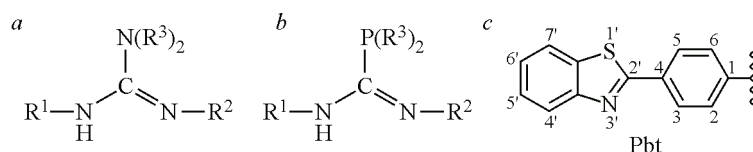


Схема 1. Структурная формула гуанидинов (а), фосфогуанидинов (b) и фенилбензотиазольного заместителя Pbt с нумерацией атомов в циклах (с)

циклогексильные [13], а при атомах N – алкильные (изопропильные [6, 14], метильные [15], циклогексильные [7, 16, 17]), фенильные [18, 19] и 2,6-диизопропилфенильные [8, 20]. Подобные примеры с гетероциклическими заместителями практически отсутствуют. В качестве единственного найденного примера таких производных можно упомянуть фосфогуанидин с циклическим боратным заместителем при азоте, полученный в результате реакции присоединения соответствующего фосфинобората по двойной связи карбодиимида, проходящей с разрывом связи P—B [21]. В то же время фосфогуанидины с гетероциклическими заместителями в любых положениях (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>) представляют значительный интерес, поскольку позволяют создавать как органические, так и координационные соединения с широким спектром функциональных свойств.

В настоящей работе мы осуществили синтез фосфогуанидина (Pbt—N)(Pbt—NH)CPPh<sub>2</sub> (**3**), содержащего при атомах азота люминофорный гетероциклический заместитель 4-(1',3'-бензотиазол-2'-ил)фенил (Pbt) (схема 1b). Соединение **3** получено в соответствии с наиболее распространенным подходом – через стадию гидрофосфинирования карбодиимида (в нашем случае неизвестного ранее Pbt—N=C=N—Pbt (**2**)), при этом обнаружены некоторые особенности протекания реакций, не свойственные фосфогуанидинам без гетероциклических заместителей. Кристаллические фазы **2**, **3a**, **3b** и **3γ**·THF охарактеризованы рентгеноструктурным анализом (РСА), и все они, кроме **3a**, выделены в индивидуальном виде. Для молекул **3** обсуждены конформационные особенности, связанные с проворотом бензотиазольного фрагмента вокруг связи C2'–C4 (здесь и далее нумерацию атомов Pbt см. на схеме 1c).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный 4-(1',3'-бензотиазол-2'-ил)анилин (Pbt—NH<sub>2</sub>) синтезирован по описанной ранее методике [22]. Ацетонитрил очищали перегонкой над СаН<sub>2</sub>, тетрагидрофуран (THF) – над калием и бензофеноном, триэтиламин – над оксидом алюминия. Сероуглерод использовали коммерчески доступный Sigma-Aldrich 99.9 %. Анализы на С, Н, N, выполнялись в Аналитической лаборатории ИНХ СО РАН на приборе Euro EA 3000. ИК спектры регистрировались на спектрофотометре FT-801 (Simex) в таблетках КВг, спектры ЯМР <sup>1</sup>H (500.13 МГц) и <sup>31</sup>P (202.45 МГц) – на спектрометре Bruker Avance III-500. Спектры люминесценции для твердых образцов записаны на спектрометре Agilent Cary Eclipse. Рентгенодифракционные данные для монокристаллов (таблица) получены в ЦКП ИНХ СО РАН на дифрактометре Bruker D8 Venture с детектором CMOS PHOTON III и микрофокусным источником I $\mu$ S 3.0 (излучение MoK $\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ), фокусирующие зеркала Монтеля) при 150 К. Кристаллические структуры решены с использованием SHELXT [23] и в случае **2**, **3b** и **3γ**·THF уточнены с помощью программ SHELXL [24] с графическим интерфейсом Olex2 [25]. Структура **3a** – с использованием несферических атомных факторов рассеяния, которые получены из расчета волновых функций (DFT, Orca 5.0.2, уровень теории B3LYP/3-21G) для молекулы с помощью процедуры NoSpherA2 в Olex2. Это позволило более корректно определить позиции, в частности для атомов водорода, которые уточнены свободно. Параметры атомного смещения для неводородных атомов в структурах **2**, **3a** и **3γ**·THF уточнены анизотропно, атомы Н локализованы геометрически и уточнены в модели «наездника». Для кристаллов **3b**, образующихся из раствора в виде тонких игл, не наблюдалось дифракции ниже  $d = 1.1 \text{ \AA}$ . Из-за этого качество структурной модели оказалось низким; тем

Кристаллографические характеристики, детали уточнения структур соединений

Параметр	<b>2</b>	<b>3α</b>	<b>3β</b>	<b>3γ·THF</b>
Брутто-формула	C <sub>27</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> S <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>39</sub> H <sub>27</sub> N <sub>4</sub> PS <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>35</sub> N <sub>4</sub> OPS <sub>2</sub>
<i>M</i>	460.56	646.782	646.73	718.84
Температура, К	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Пространственная группа	<i>P2</i> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	16.253(3), 3.9055(9), 17.052(4)	16.5486(5), 10.7004(3), 18.7551(6)	5.761(3), 19.967(10), 28.086(14)	10.6426(4), 21.2883(10), 15.8078(7)
β, град.	108.040(6)	101.803(1)	95.717(15)	95.271(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1029.2(4)	3250.87(17)	3215(3)	3566.3(3)
<i>Z</i>	2	4	4	4
ρ <sub>выч</sub> , г/см <sup>3</sup>	1.486	1.321	1.336	1.339
μ, мм <sup>-1</sup>	0.284	0.248	0.251	0.236
<i>F</i> (000)	476.0	1346.1	1344.0	1504.0
Размер кристалла, мм	0.16×0.04×0.03	0.27×0.20×0.07	0.60×0.04×0.02	0.15×0.08×0.04
Излучение MoK <sub>α</sub> , λ	0.71073			
Диапазон сбора данных по 2θ, град.	4.166–52.854	3.68–62.02	3.558–37.696	4.294–48.826
Диапазоны <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–20 ≤ <i>h</i> ≤ 20, –4 ≤ <i>k</i> ≤ 4, –20 ≤ <i>l</i> ≤ 21	–23 ≤ <i>h</i> ≤ 21, –15 ≤ <i>k</i> ≤ 14, –26 ≤ <i>l</i> ≤ 23	–5 ≤ <i>h</i> ≤ 5, –18 ≤ <i>k</i> ≤ 18, –25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	–12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, –24 ≤ <i>k</i> ≤ 22, –18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число рефлексов измеренных / независимых	10794 / 2101	47507 / 9866	23540 / 2522	23545 / 5877
<i>R</i> <sub>int</sub> , <i>R</i> <sub>σ</sub>	0.0662, 0.0597	0.0362, 0.0314	0.2276, 0.1322	0.0830, 0.0696
Число данных / ограничений / уточняемых параметров	2101 / 0 / 150	9866 / 0 / 496	2522 / 0 / 200	5877 / 148 / 542
GOOF по <i>F</i> <sup>2</sup>	1.013	1.055	1.164	1.034
<i>R</i> -фактор ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0455, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1119	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0328, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0604	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.2680, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.6024	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0537, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1256
<i>R</i> -фактор (все данные)	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0738, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1270	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0508, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0665	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.3077, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.6233	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0887, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1483
Δρ <sub>макс</sub> / Δρ <sub>мин</sub> , е/Å <sup>3</sup>	0.29 / –0.34	0.56 / –0.46	0.68 / –0.63	0.48 / –0.33

не менее все неводородные атомы локализованы из карт остаточной электронной плотности и уточнены в изотропном приближении за исключением атомов S и P. Данные PCA депонированы в Кембриджском банке структурных данных (КБСД) под номерами 2340874–2340877, их можно получить у авторов или по адресу <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>

Порошковые дифрактограммы фаз **3** записаны на том же дифрактометре (MoK<sub>α</sub> излучение; рис. 1) при 150 К. Каждый образец готовили путем перетирания порошка и нанесения его на лавсановую петлю с небольшим количеством эпоксидной смолы. Методом φ-сканирования (360°) получены дебаеграммы со сплошными дифракционными дугами [26, 27]. Для снижения эффекта преимущественной ориентации сделано по пять сканов при разных положениях гониометра по ω от –240° до 0°. Коррекция на внешний стандарт (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и интегрирование проведены с использованием программы Dioptas [28].

Все квантово-химические расчеты выполнялись с использованием программы Orca 5.0.2 [29]. Геометрия основного состояния молекул из фаз **2** и **3α**, а также карбодиимидов *iPr*—N=C=N—*iPr* и Ph—N=C=N—Ph оптимизировалась с помощью DFT в вакууме без дополнительных ограничений на уровне B3LYP-D3(BJ)/def2-SVP [30–32]. Сканирование поверхности потенциальной энергии для молекулы **3** проводилось на том же уровне теории при определен-

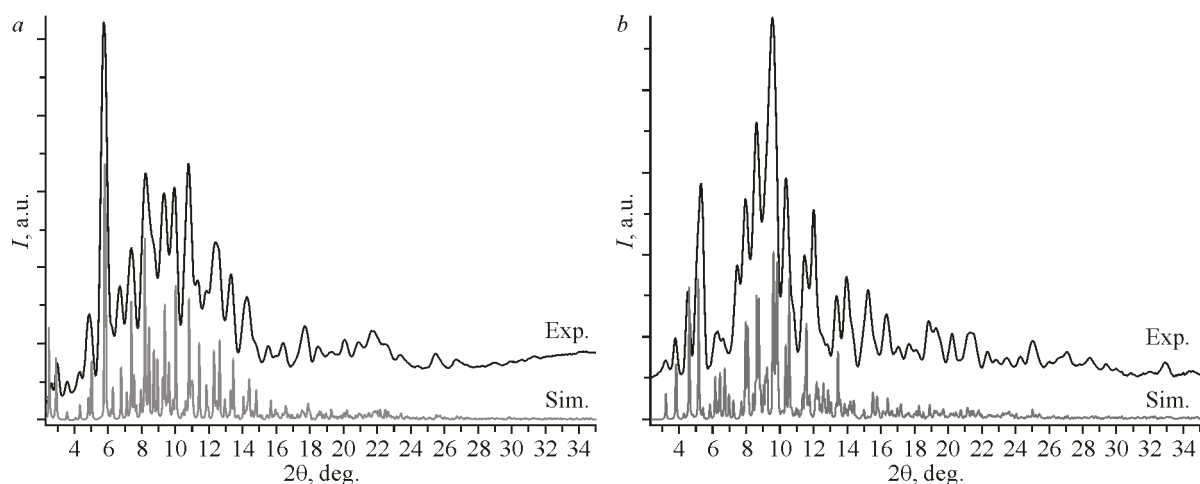


Рис. 1. Экспериментальные (exp;  $\text{MoK}_\alpha$  излучение) и симулированные из данных PCA (sim) порошковые дифрактограммы **3β** (a) и **3γ·THF** (b)

ном торсионном угле  $\text{S1}'\text{—C2}'\text{—C4—C5}$  фрагмента  $\text{N—Pbt}$ , варьирующемся в диапазоне  $-90\text{...}30^\circ$  с шагом  $1^\circ$ , и с оптимизацией остальной части молекулы. Траектории координат визуализировались в программе OVITO Basic (3.9.4) [33]. Все расчеты ускорены с помощью алгоритма RIJCOSX [34, 35] с использованием дополнительного базисного набора def2/J. Для расчета энергии без оптимизации применялись геометрии одной и двух молекул, взятых из структуры **3α**, уточненной с несферическими атомными факторами рассеяния с помощью процедуры NoSpherA2 в Olex2. Электростатические потенциалы рассчитаны для оптимизированных в вакууме молекул карбодиимидов, а визуализация соответствующих изоповерхностей проводилась в программе UCSF Chimera (1.17.2) [36].

**Получение  $(\text{Pbt—NH})_2\text{C=S}$  (1).** К твердому  $\text{Pbt—NH}_2$  (2.00 г, 8.80 ммоль) добавили ацетонитрил (20 мл), триэтиламин (1.5 мл, 10.7 ммоль) и сероуглерод (0.64 мл, 10.7 ммоль). Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре в течение 1.5 ч. Постепенно осадок становился более желтым и рыхлым. Реакционную смесь нагрели до  $75^\circ\text{C}$ , при этом осадок растворился и образовался чистый желто-оранжевый раствор. Перемешивали его при той же температуре в течение двух суток. Постепенно образовывался светло-желтый осадок. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры, осадок отфильтровали через пористый стеклянный фильтр и промыли 2 раза по 5 мл ацетонитрила. Полученный бледно-желтый порошок  $(\text{Pbt—NH})_2\text{C=S}$  высушили в вакууме. Выход: 1.48 г (68 %). Для  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_3$  вычислено (%): C 65.6, H 3.7, N 11.3; найдено (%): C 65.5, H 3.4, N 11.2.

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3294 уш. сл., 3191 уш. сл., 3139 уш. сл., 3090 уш. сл., 3030 уш. сл., 1588 с., 1537 с., 1482 с., 1454 ср., 1434 с., 1419 ср., 1408 ср., 1327 с., 1253 с., 1229 с., 1180 ср., 1111 ср., 1074 сл., 1015 сл., 968 с., 935 сл., 838 с., 754 с., 728 с., 689 ср., 668 ср., 623 ср., 553 ср.

**Получение  $\text{Pbt—N=C=N—Pbt}$  (2).** К  $(\text{Pbt—NH})_2\text{C=S}$  (1.40 г, 2.8 ммоль) добавили ацетонитрил (35 мл) и триэтиламин (1 мл, 7.2 ммоль). Затем к полученной суспензии при перемешивании добавили  $\text{I}_2$  (0.87 г, 3.4 ммоль) и  $\text{PPh}_3$  (0.89 г, 3.4 ммоль). Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч. Бледно-желтый осадок отфильтровали через пористый стеклянный фильтр и промыли 3 раза по 5 мл ацетонитрила (до исчезновения в ИК спектрах порошка полос от  $\text{Et}_3\text{N}\cdot\text{HI}$ ). Полученный бледно-желтый порошок  $\text{Pbt—N=C=N—Pbt}$  (2) высушили в вакууме. Выход: 1.18 г (90 %). Пригодные для PCA кристаллы фазы **2** получены медленным охлаждением горячего толуольного раствора. Для  $\text{C}_{27}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$  вычислено (%): C 70.4, H 3.5, N 12.2; найдено (%): C 70.0, H 3.5, N 11.9.

ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3055 сл., 3031 сл., 2992 сл., 2147 оч. с., 2117 с., 2078 ср., 2033 ср., 1602 с., 1570 сл., 1520 ср., 1482 с., 1456 сл., 1437 ср., 1412 ср., 1313 ср., 1285 ср., 1254 ср.,

1211 с., 1174 ср., 1109 сл., 1017 сл., 965 с., 937 сл., 843 с., 810 ср., 751 с., 723 с., 696 сл., 637 ср., 617 сл., 595 ср.

**Получение (Pbt—N)(Pbt—NH)CPh<sub>2</sub> (3).** Реакцию проводили в атмосфере аргона с использованием стандартной аппаратуры Шленка. К суспензии карбодиимида **2** (0.50 г, 1.10 ммоль) в 15 мл тетрагидрофурана (THF) добавили 190 мкл (1.10 ммоль) Ph<sub>2</sub>PH. Реакционную смесь нагревали при 60 °С в течение суток. Полученный ярко-желтый раствор профильтровали через пористый стеклянный фильтр и упарили в вакууме. Остаток промыли 8 мл гексана и высушили в вакууме. Выход: 0.64 г (91 %). Согласно рентгенофазовому анализу (РФА), полученный порошок представляет собой фазу **3β**. Монокристаллы этой фазы могут быть получены при выдерживании насыщенного при комнатной температуре раствора соединения **3** в смеси толуол:гексан (v:v = 1:2) в течение суток при –32 °С. При выдерживании насыщенного при комнатной температуре раствора соединения **3** в смеси THF:гексан (v:v = 1:2) в течение трех суток при –32 °С образовались пригодные для РСА кристаллы фазы **3γ**·THF. Уменьшение количества THF в этой смеси растворителей приводит к образованию смеси кристаллических фаз **3α** и **3β**. Для **3β** (C<sub>39</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>) вычислено (%): С 72.4, Н 4.2, N 8.7; найдено (%): С 71.9, Н 4.4, N 8.4.

Для **3β** ИК спектр (ν, см<sup>-1</sup>): 3406 сл., 3053 сл., 2926 сл., 2854 сл., 1620 ср., 1592 с., 1582 с., 1525 с., 1503 с., 1477 с., 1434 с., 1409 ср., 1314 с., 1286 сл., 1224 с., 1176 ср., 1136 с., 964 с., 918 сл., 844 ср., 833 с., 762 с., 728 с., 692 с., 619 ср., 599 ср.

Спектр <sup>1</sup>H ЯМР (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), δ, м.д.: 8.10 м. (6H), 7.60 д. (2H), 7.45 м. (2H), 7.30 т. (4H), 7.14 м. (2H), 6.98 м. (10H), 6.56 с. (1H, NH). <sup>31</sup>P ЯМР спектр (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ<sub>p</sub>, м.д.: –9.62 с.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Синтез карбодиимида Pbt—N=C=N—Pbt (2).** Карбодиимид Pbt—N=C=N—Pbt (**2**) синтезирован по модернизированной методике, разработанной ранее для других карбодиимидов [10, 37]. На первой стадии Pbt—NH<sub>2</sub> вступает в реакцию с сероуглеродом в присутствии триэтиламина с образованием тиомочевины (Pbt—NH)<sub>2</sub>C=S (**1**, схема 2), которая обладает низкой растворимостью в органических растворителях, поэтому охарактеризована только методами ИК спектроскопии и элементным анализом. На второй стадии **1** вводится в реакцию с трифенилфосфином и I<sub>2</sub>, в результате образуется карбодиимид **2**. В его ИК спектре наблюдаются характеристичные полосы в области 2030–2150 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям кумулированных двойных связей C=N, благодаря чему можно использовать ИК спектроскопию для мониторинга данной реакции. Карбодиимид **2**, как и его предшественник, обладает низкой растворимостью практически во всех органических растворителях, но пригодные для РСА монокристаллы можно получить перекристаллизацией из кипящего толуола.

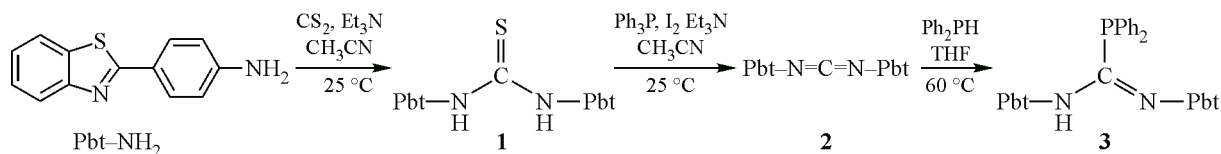


Схема 2. Синтез фосфогуанидина **3**

**Особенности синтеза фосфогуанидина **3** и электронное строение карбодиимида **2**.** Известно, что фосфогуанидины чувствительны к воде и кислороду и под их действием могут претерпевать различные перегруппировки. Например, (Cu—N)(Cu—NH)CPh<sub>2</sub> (Cu – циклогексил) в присутствии воздуха или смеси кислорода и воды в THF превращается в ряд продуктов, среди которых идентифицирован тетрафенилдифосфин [17], т.е. происходит разрыв связи P—C и образование связи P—P. Чтобы избежать подобных побочных реакций, синтез и последующие операции с фосфогуанидином **3** проводились в атмосфере аргона. Как упоминалось во введении, получение известных фосфогуанидинов в реакциях гидрофосфинирования карбодиимида

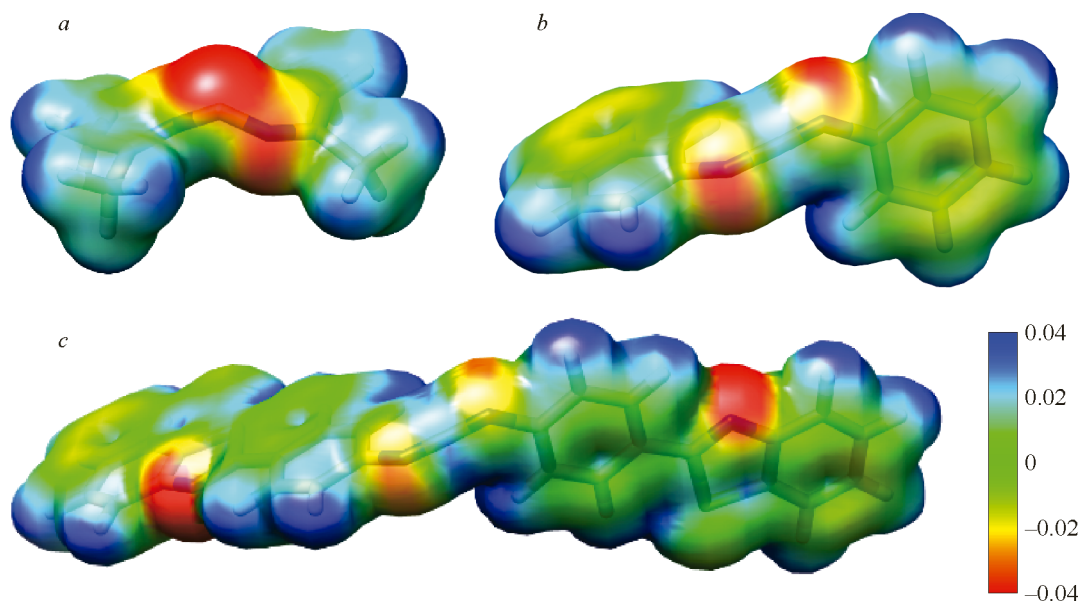


Рис. 2. Карты электростатического потенциала ( $\pm 0.04$  а.е.) на изоповерхностях электронной плотности ( $0.005 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) молекул карбодиимидов  $i\text{Pr}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-i\text{Pr}$  (a),  $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$  (b) и  $\text{Pbt}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Pbt}$  (**2**; c), оптимизированных в вакууме

проводят в присутствии оснований – бутиллития, амидов металлов и др., которые депротонируют вторичный фосфин  $\text{PR}_2\text{H}$ , генерируя частицы  $\text{PR}_2^-$  [6, 37], а ионы металлов, в свою очередь, координируют атом азота карбодиимидного фрагмента, увеличивая его электрофильность. В нашем случае такая дополнительная активация необязательна: реакция дифенилфосфина и **2** происходит в THF при  $60^\circ\text{C}$  в течение суток, и целевой продукт **3** выделяется с высоким выходом 90 %, свидетельствуя о том, что карбодиимид **2** относительно высоко реакционноспособен по отношению к процессам присоединения по двойной связи  $\text{C}=\text{N}$ . Это связано с наличием электроноакцепторных бензотиазольных групп, которые повышают электрофильность центрального карбодиимидного фрагмента  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ , если сравнивать с алкильными и фенильными группами. Действительно, согласно проведенным нами DFT расчетам, центральный углерод в оптимизированной в вакууме молекуле карбодиимида  $i\text{Pr}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-i\text{Pr}$  с изопропильными заместителями характеризуется относительно высоким отрицательным электростатическим потенциалом (рис. 2a)  $-0.072$  а.е. ( $-189.0$  кДж/моль), что должно осложнять нуклеофильную атаку.

Аналогичные расчеты для  $\text{Ph}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$  с фенильными заместителями показали, что электростатический потенциал при углероде примерно равен  $+0.020$  а.е. ( $52.5$  кДж/моль) (рис. 2b), т.е. нуклеофильная атака происходит легче, чем в случае  $i\text{Pr}-\text{N}=\text{C}=\text{N}-i\text{Pr}$ , что подтверждается экспериментально на примере реакций нуклеофильного присоединения, в случае карбодиимида с фенильными заместителями протекающие легче по сравнению с изопропильными [38]. В случае молекулы нашего карбодиимида **2**, начальная геометрия которой задана из результатов расшифровки кристаллической структуры и оптимизирована методом DFT в вакууме, потенциал при углероде еще более положительный и составляет  $+0.026$  а.е. ( $68.3$  кДж/моль) (рис. 2c), а потенциалы при атомах азота карбодиимидного фрагмента менее отрицательны по сравнению с приведенными производными. Таким образом, бензотиазольные группы оттягивают электронную плотность с фрагмента  $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ , делая его более электрофильным.

**Кристаллические структуры и квантово-химические расчеты фосфогуанидина **3**.** С помощью РФА установлено, что непосредственно из реакционной смеси **2** и дифенилфосфина образуется одна из кристаллических модификаций фосфогуанидина (**3β**). Из раствора THF–

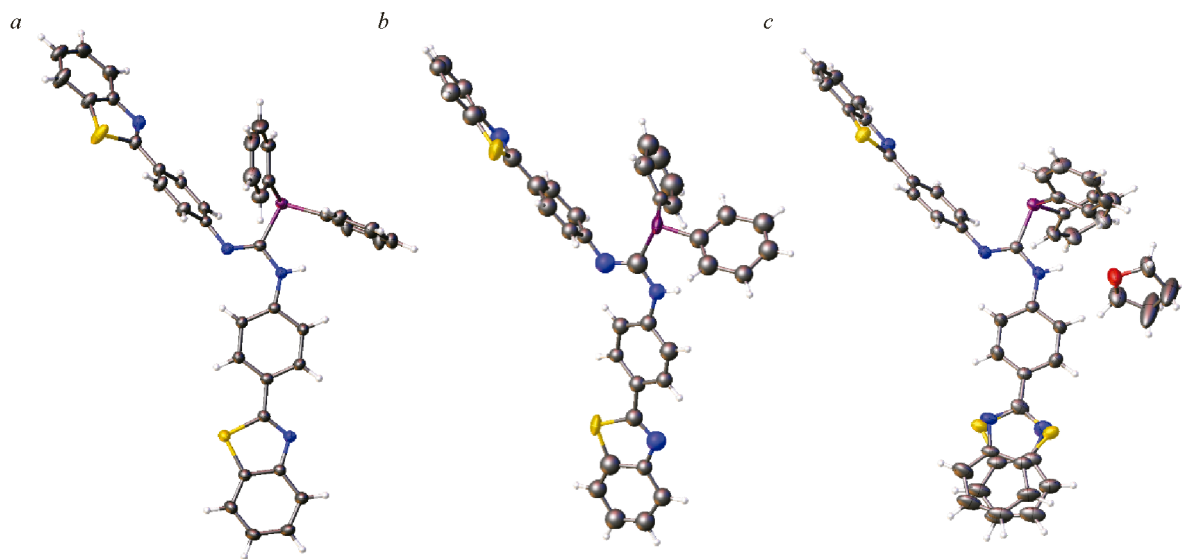


Рис. 3. Строение молекул в фазах **3α** (a), **3β** (b) и **3γ·THF** (c). Эллипсоиды атомного смещения приведены с вероятностью 50 %. В **3γ·THF** показано разупорядочение бензотиазольного фрагмента

гексан (1:2) выделен сольватоморф **3γ·THF**, содержащий молекулу тетрагидрофурана. При уменьшении количества THF в смеси растворителей образуется смесь **3α** и **3β**, идентифицированных РСА. Во всех структурах **3α**, **3β** и **3γ·THF** фосфогуанидин находится в наиболее характерной для подобных соединений [7]  $E_{\text{син}}$ -конфигурации (рис. 3). Расположение одинарной и двойной связей C—N в амидинном фрагменте однозначно определяется по их длине: 1.37 Å и 1.28 Å соответственно. Для структур **3α** и **3γ·THF** также локализован водород аминогруппы. Структуры **3α**, **3β** хорошо упорядочены, а в **3γ·THF** наблюдается разупорядочение бензотиазольного фрагмента со стороны NH-группы по двум позициям с заселенностью 60/40 %, развернутым относительно друг друга вокруг связи C2'—C4 примерно на 180°. Это указывает на наличие нескольких сравнимых по энергии вариантов конфигураций молекулы, отличающихся соответствующим торсионным углом S1'—C2'—C4—C5. Неожиданно, что данный угол в фрагментах (C=N)—Pbt и NN—Pbt заметно отклоняется от 0° (случай с плоским Pbt с сопряжением ароматических систем фениленового и бензотиазольного фрагментов), варьируясь по модулю от 2.9° до 18.7°. Поиск структур с фрагментом N—Pbt в КБСД дал 89 результатов с 108 кристаллографически разными торсионными углами S1'—C2'—C4—C5, из которых большая часть (78) имеет соответствующий угол меньше 10°, но встречаются примеры с большим углом вплоть до 42° в комплексе Hg(II) с фенилбензотиазольным производным (код КБСД IQITUA) [39]. В последнем случае сильное искажение объясняется координацией Hg(II) к атому N тиазола. Даже если исключить подобные случаи с геометрически очевидными короткими контактами с тиазольным фрагментом, то экстремальные примеры с большим углом также имеются. Например, угол 32° наблюдается в [3,5-бис(2-метоксифенил)-1H-1,2,4-триазол-1-ил]-фенилбензотиазоле (код КБСД OKOYIZ) [40], т.е. энергия проворота бензотиазольного фрагмента вокруг связи C2'—C4 должна быть сравнима с энергией стабилизации короткими контактами с другими группами.

Для оценки данной энергии методом DFT нами проведено сканирование поверхности потенциальной энергии для оптимизированной в вакууме молекулы **3α** по торсионному углу S1'—C2'—C4—C5 фрагмента (C=N)—Pbt в диапазоне  $-90...30^\circ$  (рис. 4a). Согласно полученным данным, энергия проворота бензотиазольного фрагмента, действительно, невысока и в пределах от  $-15^\circ$  до  $30^\circ$  не превышает 2 кДж/моль. Положение остальной части оптимизированной молекулы при изменении угла изменяется слабо (рис. 4b). Наиболее энергетически выгодная конформация в вакууме характеризуется углом  $10^\circ$ , что можно объяснить наличием  $\text{CH}\cdots\text{S}$  кон-

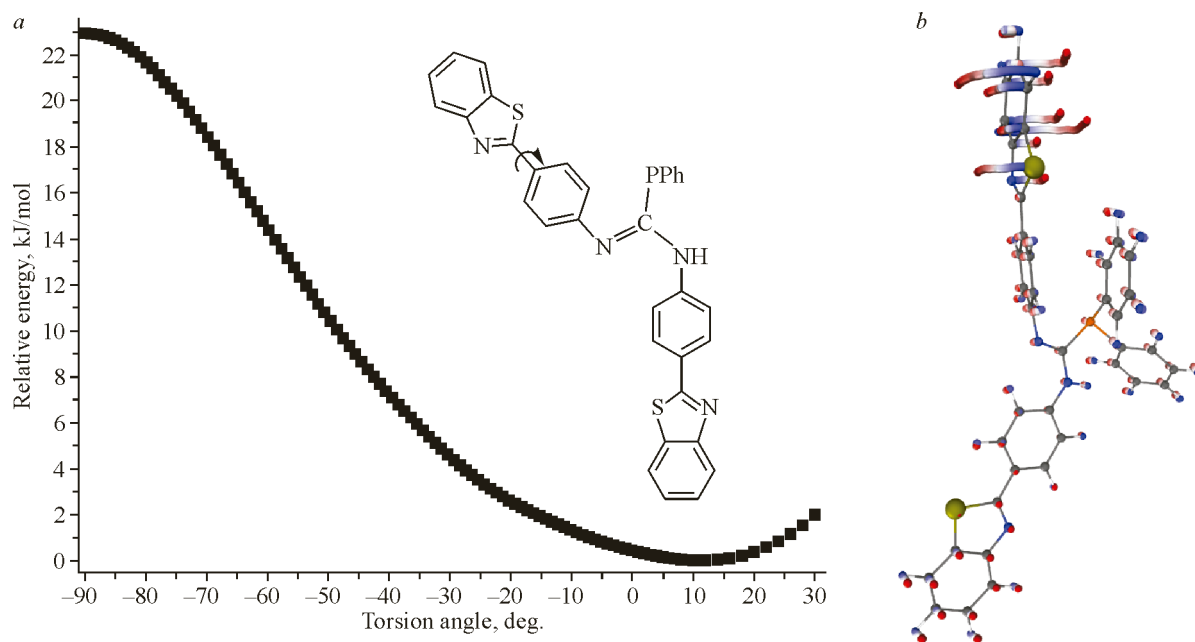


Рис. 4. Зависимость энергии оптимизированной в вакууме молекулы **3a** от торсионного угла S1'—C2'—C4—C5 (a); изменение координат атомов при изменении соответствующего угла показано цветами от синего к красному (b) (см. эл. версию)

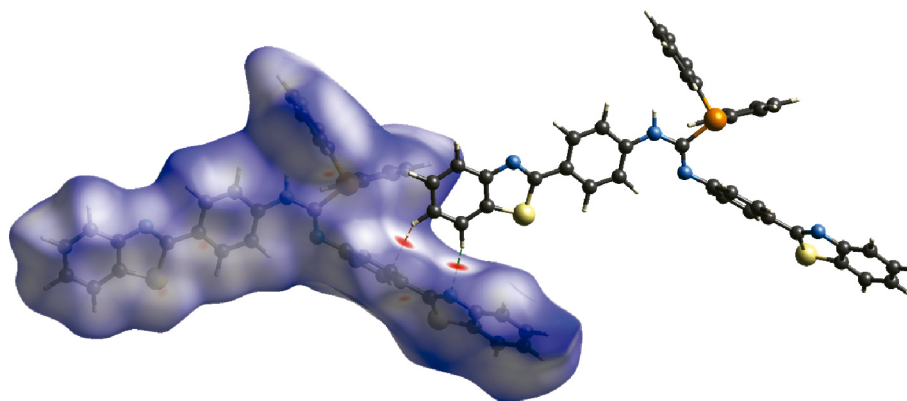


Рис. 5. Поверхность Хиршфельда для молекулы в структуре **3a** и контактирующей с ней соседней молекулой. Красным выделены области с расстоянием между атомами меньше суммы их ван-дер-ваальсовых радиусов, белым – равной их сумме, синим – больше их суммы (см. эл. версию)

такта с фенильной группой фрагмента PPh<sub>2</sub>. В кристалле **3a** реализуется конформация с углом  $-18.6^\circ$ ; между данным фрагментом (C=N)—Pbt и ближайшей к нему молекулой наблюдаются короткие контакты C—H $\cdots$ N и C—H $\cdots$  $\pi$  (рис. 5). Согласно квантово-химическим DFT-расчетам для этой неоптимизированной пары молекул выигрыш по энергии составляет 20 кДж/моль по сравнению с двумя изолированными молекулами.

За исключением различающихся торсионных углов S1'—C2'—C4—C5 конформация основной части молекулы {Pbt—N—C(P)=N—Pbt} примерно одинакова во всех структурах **3a**, **3b** и **3g**·THF (рис. 6). Однако торсионный угол (H)N—C—P—C в фрагменте PPh<sub>2</sub> существенно различается, варьируясь от  $13^\circ$  до  $50^\circ$ , что обусловлено «подстройкой» конформации этого фрагмента к окружению молекулы в кристалле. В частности, конформация с наибольшим углом



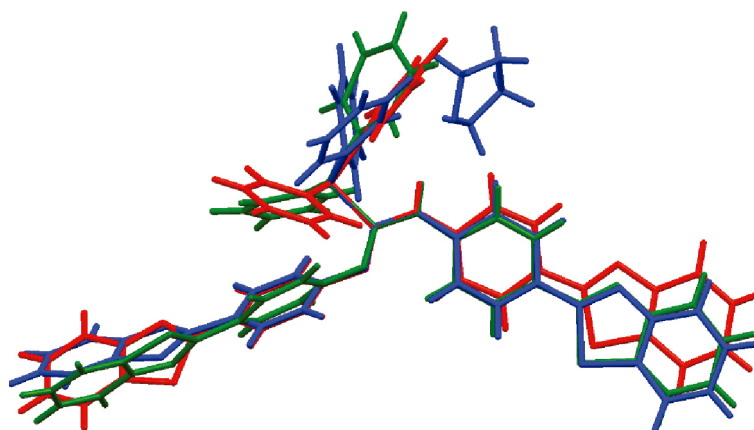


Рис. 6. Наложение фрагментов структур **3α** (красный), **3β** (зеленый) и **3γ·THF** (синий, см. эл. версию; разупорядочение не показано)

50° объясняется наличием рядом с фрагментом  $PPh_2$  сольватной молекулы THF, которая образует водородную связь с аминогруппой фосфогуанидина.

**Люминесцентные свойства.** Для кристаллических фаз **3β** и **3γ·THF**, выделенных в индивидуальном виде, записаны спектры фотолюминесценции (рис. 7а). Для обоих соединений наблюдается широкая полоса эмиссии с максимумом при 510 нм, положение которой не зависит от длины волны возбуждения. По сравнению с полученными нами ранее результатами для α-аминометилфосфинов на основе 2-амино-фенилбензотиазола [41–43], а также с производными 4-аминофенилбензотиазола [44–46] в нашем случае полоса значительно батохромно сдвинута примерно на  $5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$ . Данное отличие, вероятно, связано с принципиально другим характером первого электронного перехода  $S_0 \rightarrow S_1$  в **3β** и **3γ·THF**. При этом переходе в молекуле **3**, согласно TD-DFT расчетам, происходит перенос электронной плотности с фрагмента  $(C=N)Pbt$  на  $NH-Pbt$  (рис. 7б), очевидно, отсутствующий в производных 4-аминофенилбензотиазола.

Таким образом, установлено, что реакция  $Pbt-N=C=N-Pbt$  (**2**) с  $Ph_2PH$  приводит к формированию фосфогуанидина  $(Pbt-N)(Pbt-NH)CPh_2$  (**3**) с выходом 90 % без добавления катали-

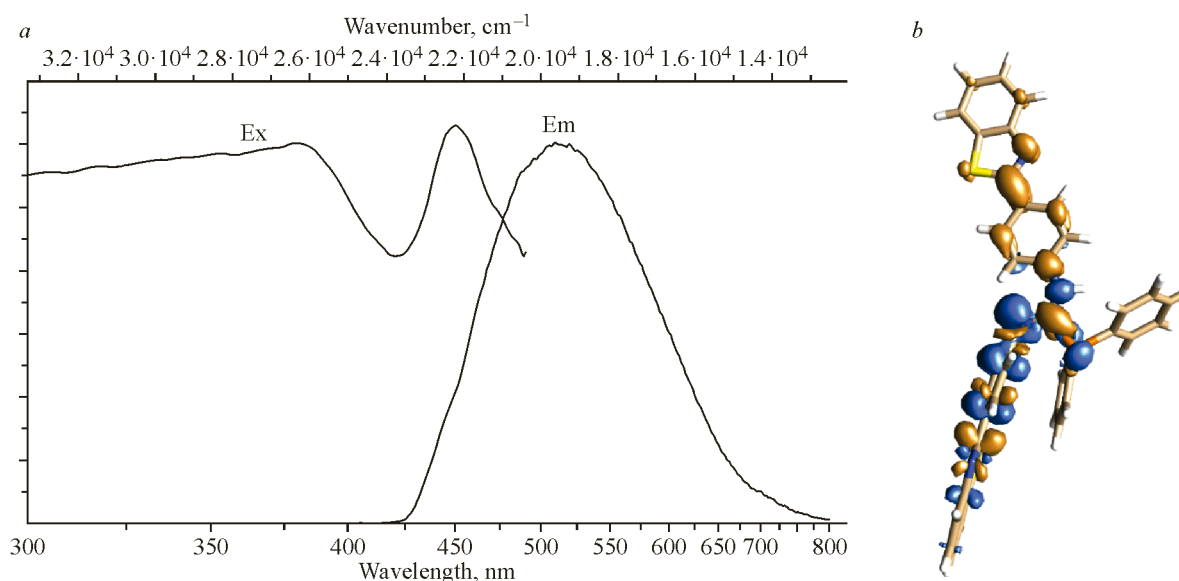


Рис. 7. Спектры люминесценции (*Em*) и возбуждения (*Ex*) для твердых фаз **3β** и **3γ·THF** на примере последней (а); изоповерхность (0.001 а.е.) изменения электронной плотности при переходе  $S_0 \rightarrow S_1$  в молекуле **3** (б), голубым показан избыток электронной плотности, оранжевым – недостаток (см. эл. версию)

заторов – оснований Бренстеда, которые обычно используются для этого типа реакций. Данная отличительная особенность свидетельствует о том, что карбодиимид **2** высоко реакционноспособен по отношению к процессам присоединения по двойной связи C=N. Это обусловлено влиянием бензотиазольных групп, которые оттягивают электронную плотность с фрагмента N=C=N, делая его более электрофильным, чем в случае известных карбодиимидов с алкильными или арильными группами. Методом РСА на монокристаллах установлены структуры фаз **2**, **3α**, **3β** и **3γ**·ТНФ. Выделенные в индивидуальном виде **3β** и **3γ**·ТНФ проявляют фотолюминесценцию с максимумом эмиссии при 510 нм. Для молекулы **3** в кристаллических фазах и оптимизированной в вакууме методом DFT проанализированы возможные конформации. Оценена энергия проворота бензотиазольного фрагмента вокруг связи C2'—C4 – менее 2 кДж/моль в широких пределах торсионных углов 15–30°, что дает возможность реализации разных соответствующих конформаций в производных Pbt. Данную особенность следует иметь в виду при дизайне новых структур производных Pbt, а также «тюнинге» их функциональных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-10096).

Авторы благодарят Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (проекты № 121031700321-3 и 121031700313-8) за поддержку работы Центра коллективного пользования ИНХ СО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Category 3, Compounds with Four and Three Carbon Heteroatom Bonds. Four Carbon – Heteroatom Bonds: X–C≡X, X=C=X, X<sub>2</sub>C=X, CX<sub>4</sub>: Science of Synthesis, Vol. 18 / Ed. J.G. Knight. Stuttgart, Germany: Georg Thieme, **2005**. <https://doi.org/10.1055/sos-sd-018-00001>
2. A.R. Gomes, C.L. Varela, A.S. Pires, E.J. Tavares-da-Silva, F.M.F. Roleira. Synthetic and natural guanidine derivatives as antitumor and antimicrobial agents: A review. *Bioorg. Chem.*, **2023**, *138*, 106600. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2023.106600>
3. P. Kandasamy, Y. Liu, V. Aduda, S. Akare, R. Alam, A. Andreucci, D. Boulay, K. Bowman, M. Byrne, M. Cannon, O. Chivatakarn, J.D. Shelke, N. Iwamoto, T. Kawamoto, J. Kumarasamy, S. Lamore, M. Lemaitre, X. Lin, K. Longo, R. Looby, S. Marappan, J. Metterville, S. Mohapatra, B. Newman, I.-H. Paik, S. Patil, E. Purcell-Estabrook, M. Shimizu, P. Shum, S. Standley, K. Taborn, S. Tripathi, H. Yang, Y. Yin, X. Zhao, E. Dale, C. Vargeese. Impact of guanidine-containing backbone linkages on stereopure antisense oligonucleotides in the CNS. *Nucleic Acids Res.*, **2022**, *50*(10), 5401–5423. <https://doi.org/10.1093/nar/gkac037>
4. R. Kandel, G. Schatte, P.G. Jessop. Rh(I) and Ru(II) phosphamidine and phosphaguanidine (1,3-P,N) complexes and their activity for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*(33), 12512–12521. <https://doi.org/10.1039/c9dt00602h>
5. G. Jin, C. Jones, P.C. Junk, A. Stasch, W.D. Woodul. Group 13 metal(I) and (II) guanidinate complexes: Effect of ligand backbone on metal oxidation state and coordination sphere. *New J. Chem.*, **2008**, *32*(5), 835. <https://doi.org/10.1039/b718799h>
6. W.-X. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou. Alkali-metal-catalyzed addition of primary and secondary phosphines to carbodiimides. A general and efficient route to substituted phosphaguanidines. *Chem. Commun.*, **2006**, (36), 3812. <https://doi.org/10.1039/b609198a>
7. N.E. Mansfield, J. Grundy, M.P. Coles, A.G. Avent, P.B. Hitchcock. A conformational study of phospho(III)- and phospho(V)-guanidine compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(42), 13879–13893. <https://doi.org/10.1021/ja064212t>
8. G. Jin, C. Jones, P.C. Junk, K.-A. Lippert, R.P. Rose, A. Stasch. Synthesis and characterisation of bulky guanidines and phosphaguanidines: Precursors for low oxidation state metallacycles. *New J. Chem.*, **2009**, *33*(1), 64–75. <https://doi.org/10.1039/b809120j>
9. B. Zhang, X. Ma, B. Yan, C. Ni, H. Yu, Z. Yang, H.W. Roesky. An efficient catalytic method for hydrophosphination of heterocumulenes with diethylzinc as precatalyst without a solvent. *Dalton Trans.*, **2021**, *50*(43), 15488–15492. <https://doi.org/10.1039/d1dt02706a>
10. T.M. Horsley Downie, M.F. Mahon, J.P. Lowe, R.M. Bailey, D.J. Liptrot. A copper(I) platform for one-pot P—H bond formation and hydrophosphination of heterocumulenes. *ACS Catal.*, **2022**, *12*(14), 8214–8219. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02199>

11. I.S.R. Karmel, M. Tamm, M.S. Eisen. Actinide-mediated catalytic addition of E—H bonds (E = N, P, S) to carbodiimides, isocyanates, and isothiocyanates. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, 54(42), 12422–12425. <https://doi.org/10.1002/anie.201502041>
12. R. Kandel, G. Schatte, L. Laverdure, N. Mosey, P.G. Jessop. Synthesis and coordination of a neutral phosphaguanidine and comparison of its basicity with a guanidine. *Can. J. Chem.*, **2021**, 99(2), 277–285. <https://doi.org/10.1139/cjc-2020-0441>
13. A. Marchenko, G. Koidan, A. Hurieva, A. Kostyuk, D. Franco, M. Baron, A. Biffis. Pd<sup>II</sup> complexes with *N*-(diadamantylphosphanyl)diaminocarbene and related ligands: Synthesis and catalytic applications in intermolecular alkyne hydroaminations. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, 2018(5), 652–658. <https://doi.org/10.1002/ejic.201701342>
14. J. Grundy, N.E. Mansfield, M.P. Coles, P.B. Hitchcock. Phosphaguanidines as scaffolds for multimetallic complexes containing metal-functionalized phosphines. *Inorg. Chem.*, **2008**, 47(7), 2258–2260. <https://doi.org/10.1021/ic7024457>
15. A. Marchenko, G. Koidan, A. Hurieva, V.V. Dyakononko, S.V. Shishkina, E.B. Rusanov, A.A. Kyrilchuk, A. Kostyuk. Polydentate phosphane ligands featuring *N,N,N'*-trialkylformamidines. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2021**, 2021(10), 969–981. <https://doi.org/10.1002/ejic.202001059>
16. J. Grundy, M.P. Coles, P.B. Hitchcock. Synthesis and coordination chemistry of neutral phospho(III)guanidines. Formation of 1-aza-3-phospha-4-metallacyclobut-1-ene rings at group 6 metals. *Dalton Trans.*, **2003**, (12), 2573. <https://doi.org/10.1039/b302554c>
17. N.E. Mansfield, M.P. Coles, P.B. Hitchcock. Examining the stability of phospho(III)guanidines: Formation of a formamidinium:phosphinate ion-pair and an N-protonated phospho(III)guanidinium chloride. *Polyhedron*, **2012**, 37(1), 9–13. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.01.021>
18. C.A. Busacca, J.A. Milligan, E. Rattanangkool, C. Ramavarapu, A. Chen, A.K. Saha, Z. Li, H. Lee, S.J. Geib, G. Wang, C.H. Senanayake, P. Wipf. Synthesis of phosphaguanidines by hydrophosphination of carbodiimides with phosphine boranes. *J. Org. Chem.*, **2014**, 79(20), 9878–9887. <https://doi.org/10.1021/jo501841s>
19. A. Biffis, M. Baron, C. Tubaro, M. Rancan, L. Armelao, A. Marchenko, G. Koidan, A.N. Hurieva, A. Kostyuk. Gold(I) complexes with multifunctional phosphane ligands: Synthesis and catalysis. *Inorg. Chim. Acta*, **2021**, 517, 120218. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.120218>
20. J.D. Masuda, L. Mokhtabad Amrei, R.T. Boéré. Are monophospho(III)amidines and -guanidines with ionizable hydrogens tautomeric? Towards a deeper understanding of two related hetero-element functional groups. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2023**, 26(33). <https://doi.org/10.1002/ejic.202300495>
21. S.J. Geier, J.H.W. LaFortune, D. Zhu, S.C. Kosnik, C.L.B. Macdonald, D.W. Stephan, S.A. Westcott. The phosphinoboration of carbodiimides, isocyanates, isothiocyanates and CO<sub>2</sub>. *Dalton Trans.*, **2017**, 46(33), 10876–10885. <https://doi.org/10.1039/c7dt02305g>
22. J. Zhang, W. Guo. A new fluorescent probe for gasotransmitter H<sub>2</sub>S: High sensitivity, excellent selectivity, and a significant fluorescence off-on response. *Chem. Commun.*, **2014**, 50(32), 4214–4217. <https://doi.org/10.1039/c3cc49605h>
23. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
24. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
25. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, 42(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
26. A.V. Alexeev, S.A. Gromilov. Quantitative phase analysis on a single crystal X-ray diffractometer equipped with a two-dimensional flat detector. *J. Struct. Chem.*, **2010**, 51(1), 156–165. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0022-2>
27. A.V. Alexeev, S.A. Gromilov. X-ray diffraction study of micro amounts of polycrystalline samples. *J. Struct. Chem.*, **2010**, 51(4), 744–757. <https://doi.org/10.1007/s10947-010-0110-3>
28. C. Prescher, V.B. Prakapenka. DIOPTAS: a program for reduction of two-dimensional X-ray diffraction data and data exploration. *High Press. Res.*, **2015**, 35(3), 223–230. <https://doi.org/10.1080/08957959.2015.1059835>
29. F. Neese. Software update: The ORCA program system – Version 5.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, **2022**, 12(5). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>
30. F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs. Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H–Kr. *J. Chem. Phys.*, **2003**, 119(24), 12753–12762. <https://doi.org/10.1063/1.1627293>

31. F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, 7(18), 3297. <https://doi.org/10.1039/b508541a>
32. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77(18), 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>
33. A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool. *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **2010**, 18(1), 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>
34. R. Izsák, F. Neese, W. Klopper. Robust fitting techniques in the chain of spheres approximation to the Fock exchange: The role of the complementary space. *J. Chem. Phys.*, **2013**, 139(9). <https://doi.org/10.1063/1.4819264>
35. B. Helmich-Paris, B. de Souza, F. Neese, R. Izsák. An improved chain of spheres for exchange algorithm. *J. Chem. Phys.*, **2021**, 155(10). <https://doi.org/10.1063/5.0058766>
36. E.F. Pettersen, T.D. Goddard, C.C. Huang, G.S. Couch, D.M. Greenblatt, E.C. Meng, T.E. Ferrin. UCSF Chimera – A visualization system for exploratory research and analysis. *J. Comput. Chem.*, **2004**, 25(13), 1605–1612. <https://doi.org/10.1002/jcc.20084>
37. L. Hu, C. Lu, B. Zhao, Y. Yao. Intermolecular addition of alcohols to carbodiimides catalyzed by rare-earth metal amides. *Org. Chem. Front.*, **2018**, 5(6), 905–908. <https://doi.org/10.1039/c7qo00991g>
38. A. Ramos, F. Carrillo-Hermosilla, R. Fernández-Galán, D. Elorriaga, J. Naranjo, A. Antiñolo, D. García-Vivó. ZnEt<sub>2</sub> as a precatalyst for the addition of alcohols to carbodiimides. *Organometallics*, **2022**, 41(21), 2949–2957. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.2c00372>
39. E. Lee, H. Ju, I.-H. Park, S. Park, M. Ikeda, Y. Habata, S.S. Lee. Mechanistic insights into heavy metal ion sensing by NOS<sub>2</sub>-macrocyclic fluorosensors via the structure-function relationship: Influences of fluorophores, solvents and anions. *Analyst*, **2020**, 145(5), 1667–1676. <https://doi.org/10.1039/c9an02466b>
40. A.C. Sedgwick, K.-C. Yan, D.N. Mangel, Y. Shang, A. Steinbrueck, H.-H. Han, J.T. Brewster, X.-L. Hu, D.W. Snelson, V.M. Lynch, H. Tian, X.-P. He, J.L. Sessler. Deferasirox (ExJade): An FDA-approved AIEgen platform with unique photophysical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143(3), 1278–1283. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11641>
41. T.S. Sukhikh, D.S. Kolybalov, R.M. Khisamov, S.N. Konchenko. Phenyl-2-benzothiazole-based  $\alpha$ -amino-phosphines: Synthesis, crystal structure, and photophysical properties. *J. Struct. Chem.*, **2022**, 63(9), 1446–1452. <https://doi.org/10.1134/s0022476622090074>
42. T.S. Sukhikh, D.S. Kolybalov, E.K. Pylova, S.N. Konchenko. Luminescent Zn halide complexes with 2-(2-aminophenyl)benzothiazole derivatives. *Inorganics*, **2022**, 10(9), 138. <https://doi.org/10.3390/inorganics10090138>
43. M.Y. Afonin, P.A. Martynenko, D.S. Kolybalov, R.M. Khisamov, S.N. Konchenko, T.S. Sukhikh. Pd(II)- and Pt(II)-assisted P–C activation/cyclization reactions with a luminescent  $\alpha$ -aminophosphine. *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(1), 369–380. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c03271>
44. L.J. White, N.J. Wells, L.R. Blackholly, H.J. Shepherd, B. Wilson, G.P. Bustone, T.J. Runacres, J.R. Hiscock. Towards quantifying the role of hydrogen bonding within amphiphile self-association and resultant aggregate formation. *Chem. Sci.*, **2017**, 8(11), 7620–7630. <https://doi.org/10.1039/c7sc03888g>
45. M. Sagnou, S. Tzanopoulou, C.P. Raptopoulou, V. Psycharis, H. Braband, R. Alberto, I.C. Pirmettis, M. Papadopoulos, M. Pelecanou. A phenylbenzothiazole conjugate with the tricarbonyl *fac*-[M(I)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (M = Re, <sup>99m</sup>Tc, <sup>99m</sup>Tc) core for imaging of  $\beta$ -amyloid plaques. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012(27), 4279–4286. <https://doi.org/10.1002/ejic.201200450>
46. X. Li, X. Dong, Y. Liu, Y. Meng, Y. Zhang, D. Zhang, C. Liu. Ultraviolet irradiation-mediated formation of A $\beta$ <sub>42</sub> oligomers and reactive oxygen species in Zn<sup>2+</sup>-bound A $\beta$ <sub>42</sub> aggregates irrespective of the removal of Zn<sup>2+</sup>. *New J. Chem.*, **2016**, 40(11), 9385–9394. <https://doi.org/10.1039/c6nj02004f>