

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

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

БЕЗЗУБОВ

Станислав Игоревич

**СИНТЕЗ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III)
С 2-АРИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
доцент Ю.М. Киселев

Москва 2014

Оглавление

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
1 ВВЕДЕНИЕ.....	6
2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
2.1 Фотосенсибилизаторы (ФС)	10
2.1.1 Ячейки Грэтцеля.....	10
2.1.2 Краситель	12
2.1.3 Иридиевые ФС	17
2.2 Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия(III).....	21
2.2.1 Лиганды	21
2.2.2 Синтез ЦМК иридия(III).....	27
2.2.3 Оптические свойства ЦМК иридия(III).....	36
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
3.1 Исходные вещества и растворители	45
3.2 Методы исследования	46
3.2.1 ЯМР.....	46
3.2.2 РСА	47
3.2.3 РФА.....	47
3.2.4 Масс-спектрометрия.....	48
3.2.5 ИК-спектроскопия	48
3.2.6 Элементный анализ	48
3.2.7 ЭСП.....	49
3.2.8 Люминесцентная спектроскопия	49
3.2.9 ЦВА.....	50
3.2.10 Квантово-химические расчеты.....	50
3.3 Синтез	51
3.3.1 Получение $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	51
3.3.2 Синтез лигандов	56

1.1.1	Производные 2,2'-бипиридина	59
3.3.3	Синтез комплексов иридия(III)	64
3.4	Квантово-химическое моделирование	71
3.5	Кристаллическая структура комплекса V	75
3.6	Оптические свойства комплексов	78
3.6.1	Электронные спектры комплексов	78
3.6.2	Люминесцентные свойства комплексов.....	84
3.6.3	Электрохимические свойства комплексов.....	87
4	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	90
4.1	Синтез	90
4.1.1	Осаждение Ir(OH) ₄	90
4.1.2	Подходы к синтезу [Ir(ppy) ₂ Cl] ₂	90
4.1.3	Синтез лигандов	93
4.1.4	Синтез и идентификация комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами	94
4.2	Оптические и электрохимические свойства полученных веществ.....	96
4.2.1	Оптические свойства 2-арил-1-фенилбензимидазолов.....	96
4.2.2	Влияние природы лигандов на энергии и состав граничных орбиталей ЦМК иридия(III).....	98
4.2.3	Электрохимические и люминесцентные свойства ЦМК иридия(III).....	100
4.2.4	Спектры поглощения ЦМК иридия(III)	103
5	ВЫВОДЫ.....	105
6	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
7	ПРИЛОЖЕНИЕ	121

СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

acac	Ацетилацетон
bhq	Бензо[h]хинолин
bi	2-Фенилбензимидазол
bpy	2,2'-Бипиридин
C[^]N	Циклометаллированный бидентатный лиганд
COD	1,5-Циклоктадиен
COE	Циклооктен
dbbp	4,4'-Дибромметил-2,2'-бипиридин
dcbp	2,2'-Бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота
dfpp	2-(2,4-Дифторфенил)пиридин
DFT	Density functional theory (Теория функционала плотности)
dhbp	4,4'-Дигидроксиметил-2,2'-бипиридин
dmbp	4,4'-Диметил-2,2'-бипиридин
dpbp	4,4'-Бис-(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридин
dppz- COOH	11-Карбоксидипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин
DSSC	Dye-sensitized solar cell (Солнечная батарея, сенсibilизированная красителем)
E₀₋₀	Разница в энергии между нулевыми колебательными уровнями основного и первого возбужденного состояний
ECP	Effective core potential (Псевдопотенциал)
mbi	1-Метил-2-фенилбензимидазол
N[^]N	«Якорный» лиганд – производное 2,2'-бипиридина или 1,10-фенантролина
OLED	Organic light-emitting diode (Органический светоизлучающий диод)
pbi	1,2-Дифенилбензимидазол
pbiCl	1-Фенил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол

pbiNMe₂	1-Фенил-2-(4-диметиламинофенил)бензи-мидазол
pbiOMe	1-Фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол
pbiS	1-Фенил-2-(2-тиенил)бензимидазол
pic	2-Пиколиновая кислота
ppy	2-Фенилпиридин
ppz	1-Фенилпиразол
TD DFT	Time-dependent DFT (Нестационарная теория функционала плотности)
THT	Тетрагидротиофен
ВЗМО	Высшая заполненная молекулярная орбиталь
ДМСО	Диметилсульфоксид
МКП	Молярный коэффициент поглощения
НСМО	Низшая свободная молекулярная орбиталь
ОВП	Окислительно-восстановительный потенциал
ПЗЛЛ	Перенос заряда с лиганда на лиганд
ПЗМЛ	Перенос заряда с металла на лиганд
ППЗ	Переходы с переносом заряда
СВЭ	Стандартный водородный электрод
СОВ	Спин-орбитальное взаимодействие
ФС	Фотосенсибилизатор
ЦМ	Циклометаллирование
ЦМК	Циклометаллированные комплексы
ЭАГ	Электрон-акцепторная группа
ЭДГ	Электрон-донорная группа

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы:

Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия(III) представляют собой соединения, содержащие пятичленный металлоцикл с ковалентной связью между атомами иридия и углерода. Высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость, а также присущая многим из этих комплексов флуоресценция делают эти соединения весьма перспективными для применения в органических светоизлучающих диодах, в качестве биологических меток и сенсоров на кислород. Сильное спин-орбитальное взаимодействие (СОВ) характерное для иридия(III) приводит к повышению интенсивности электронных переходов, что проявляется в спектрах поглощения его комплексов. Поэтому ЦМК иридия(III) также рассматривают в качестве фотосенсибилизаторов (ФС) для ячеек Грэтцеля. В этих солнечных элементах ФС отвечает за абсорбцию света и перенос электронов в зону проводимости полупроводника. Для этого в структуре комплекса должны присутствовать как донорные лиганды, ответственные за поглощение солнечного излучения, так и лиганд с «якорными» группами (-COOH, -PO₃H₂), необходимыми для связывания комплекса с поверхностью оксидного полупроводника. Из литературы известно несколько примеров ФС на основе ЦМК иридия(III). Однако, испытывались комплексы с такими простыми донорными лигандами, как производные 2-фенилпиридина (ppy) и 1-фенилпиразола (ppz). Соединения имели низкие молярные коэффициенты поглощения (МКП), а также не выдерживали многократное циклирование в электрохимических экспериментах.

К настоящему времени нет ясного представления о взаимосвязи между природой лигандов и оптическими свойствами комплексов, что существенно затрудняет создание эффективных ФС. Подобные взаимосвязи могут быть выявлены только при тщательном изучении серий комплексов с различными по природе лигандами. Среди прочих донорных лигандов, используемых в реакциях циклометаллирования, 2-арилбензимидазолы выгодно отличаются относительной простотой синтеза и модификации. Эти азолы содержат систему из нескольких сопряженных гетероароматических колец, что позволяет ожидать большей делокализации электронной плотности и существенного повышения МКП комплексов по сравнению с аналогами. Варьирование в широких пределах электронных свойств заместителей в данных соединениях дает возможность конструировать на их основе большие серии иридиевых комплексов с различными оптическими свойствами. Таким образом, 2-арилбензимидазолы оказываются перспективными как для выявления закономерностей влияния структуры и электронной природы лигандов на оптические и электрохимические свойства ЦМК иридия(III), так и для создания эффективного иридиевого фо-

тосенсибилизатора. Однако, известна всего одна публикация, в которой изучали люминесцентные свойства иридиевых комплексов со сходными лигандами. Поэтому актуальной является задача систематического изучения оптических и электрохимических свойств ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами.

Для синтеза разнообразных ЦМК иридия(III) применяют, в основном, метод Ноноямы, в рамках которого определены условия воспроизводимого получения комплексов с различными классами лигандов. Однако, у данного метода есть существенный недостаток, заключающийся в необходимости введения избытка лиганда для нейтрализации выделяющейся соляной кислоты. Это оправдано только в случае использования в качестве лигандов веществ с низкой стоимостью. Усложнение строения лигандов, как правило, приводит к значительному повышению их стоимости, существенно превышающей стоимость иридия. В связи с этим, актуальной является задача разработки альтернативных способов синтеза ЦМК иридия(III).

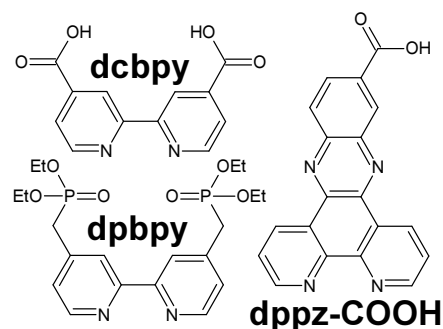
Цель работы:

Синтез ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, а также установление влияния природы лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов.

Объекты исследования:

ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами (C[^]N лиганды), где C[^]N – 2-фенилбензимидазол (**bi**), 1-метил-2-фенилбензимидазол (**mbi**), 1,2-дифенилбензимидазол (**pbi**), 1-фенил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол (**pbiCl**), 1-фенил-2-(4-диметиламинофенил)бензимидазол (**pbiNMe₂**), 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол (**pbiOMe**), 1-фенил-2-(2-тиенил)бензимидазол (**pbiS**), а также с «якорными» (N[^]N) лигандами, где N[^]N – 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота (**dc bpy**), 11-карбоксихидипиридо-[3,2-a:2',3'-c]феназин (**dppz-COOH**), 4,4'-бис-(диэтилфосфоно-метил)-2,2'-бипиридин (**dpbpy**).

Отбор N[^]N лигандов проводили на основании данных литературы. Dcbpy – самый распространенный акцепторный лиганд в фотосенсибилизаторах для ячеек Грэтцеля. Соответствующая dpbpy кислота обеспечивает более прочное, чем dcbpy, связывание с поверхностью полупроводника. Dppz-COOH содержит сопряженную систему из 5-ти гетероароматических колец и потенциально способен снизить вероятность рекомбинации в процессе переноса электронов в зону проводимости полупроводника.



Конкретные задачи работы:

адаптация известных методик к синтезу комплексов Ir(III) с 2-арилбензимидазолами и «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, поиск альтернативных способов синтеза циклометаллированных комплексов Ir(III);

моделирование строения и электронной структуры комплексов иридия(III) методами квантовой химии;

исследование оптических и электрохимических свойств комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и с «якорными» лигандами на основе 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина, их объяснение на основе квантово-химических расчетов и выявление закономерностей влияния природы C^N и N^N лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов.

Научная новизна работы заключается в следующих положениях, выносимых на защиту:

Получено 13 новых комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами (C^N) и различными «якорными» (N^N) лигандами состава [Ir(C^N)₂(N^N)] [PF₆], где C^N = bi, mbi, pbi, pbiCl, pbiOMe, pbiNMe₂, pbiS; N^N = dcby, dpby, dppz-COOH, состав и строение которых определены на основе данных ¹H, ³¹P ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

Для комплекса иридия(III) с 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазолом и 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой определена кристаллическая структура.

Показано, что с увеличением электрон-донорных свойств заместителей в 2-арилбензимидазолах происходит bathochromic сдвиг максимумов испускания комплексов и уменьшение окислительного потенциала комплексов.

Впервые для ЦМК иридия(III) установлены причины немонотонных изменений в электронных спектрах поглощения при усилении донорных свойств заместителей в C^N лигандах.

Практическая значимость:

Результаты проведенной работы вносят фундаментальный вклад в химию координационных соединений иридия(III). В частности, установлена взаимосвязь между структурой, донорными свойствами лигандов, электронным строением комплексов и их оптическими и электрохимическими свойствами. Выявленные закономерности позволят целенаправленно создавать эффективные фотосенсибилизаторы для ячеек Грэтцеля на осно-

ве ЦМК иридия(III), а также могут быть использованы в курсах лекций по неорганической и координационной химии. В работе впервые показана возможность синтеза ЦМК иридия(III) из ацетата иридия, $[\text{Ir}_3^{\text{III,III,IV}}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})_2$. Кристаллическая структура комплекса иридия(III) с 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазолом и 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой депонирована в Кембриджский структурный банк (CCDC 974801).

Личный вклад соискателя:

Автор провел анализ и систематизацию литературного материала, им лично выполнена вся синтетическая работа, проведены измерения оптических и электрохимических свойств комплексов, а также квантово-химические расчеты. При непосредственном участии автора подготовлены публикации. Соискателем обобщены результаты работы, сформулированы выводы и положения, выносимые на защиту. Данные анализа лигандов и комплексов с помощью методов ЯМР, масс- и ИК-спектроскопии, элементного и рентгеноструктурного анализа получены сотрудниками кафедр химии нефти и органического катализа, органической химии и лаборатории термохимии Химического факультета МГУ и обсуждались совместно с автором.

Апробация работы:

Основные результаты работы отражены в докладах, представленных автором на следующих конференциях: XX и XXI Международная научная конференция молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2013-14; IX Российская конференция «Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики», Санкт-Петербург, 2013; XX European Conference on Organometallic Chemistry, St. Andrews, Scotland, 2013; 12th Chemistry Conference for Young Scientists, Blankenberge, Belgium, 2014.

Публикации:

Содержание работы изложено в 3-х статьях в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, и тезисах 5-ти докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации:

Диссертация изложена на 128 страницах и содержит 50 рисунков, 15 таблиц и 181 наименование в списке цитируемой литературы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

2 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

2.1 Фотосенсибилизаторы (ФС)

2.1.1 Ячейки Грэтцеля

В последние годы энергетические проблемы все более остро встают перед человечеством. Это стимулирует исследования в области альтернативных углеводородному сырью источников энергии, в частности, солнечной энергетики. Значительный успех в разработке дешевого и экологически безопасного способа освоения солнечного излучения достигнут благодаря изобретению батарей на основе сенсбилизирующего (т.е. обеспечивающего повышенную светочувствительность) красителя (dye-sensitized solar cells, **DSSC**) [1-3]. Данные устройства называют также ячейками Грэтцеля по имени изобретателя. Схема такой ячейки показана на рис. 1. Монослой молекул красителя (фотосенсибилизатора) ковалентно связан с поверхностью мезопористого (содержащего большое количество цилиндрических пор) полупроводника, закрепленного на проводящей стеклянной пластине. Эта система образует фотоанод элемента. Фотокатод представляет собой проводящую стеклянную пластину, на которую нанесен катализатор восстановления – металлическая платина или графит. Пространство между пластинами заполнено раствором, содержащим окислительно-восстановительную пару (чаще трииодид/иодид (I_3^-/I^-) в органическом растворителе. Чтобы жидкость не вытекала при работе устройства, ячейку делают герметичной [2].

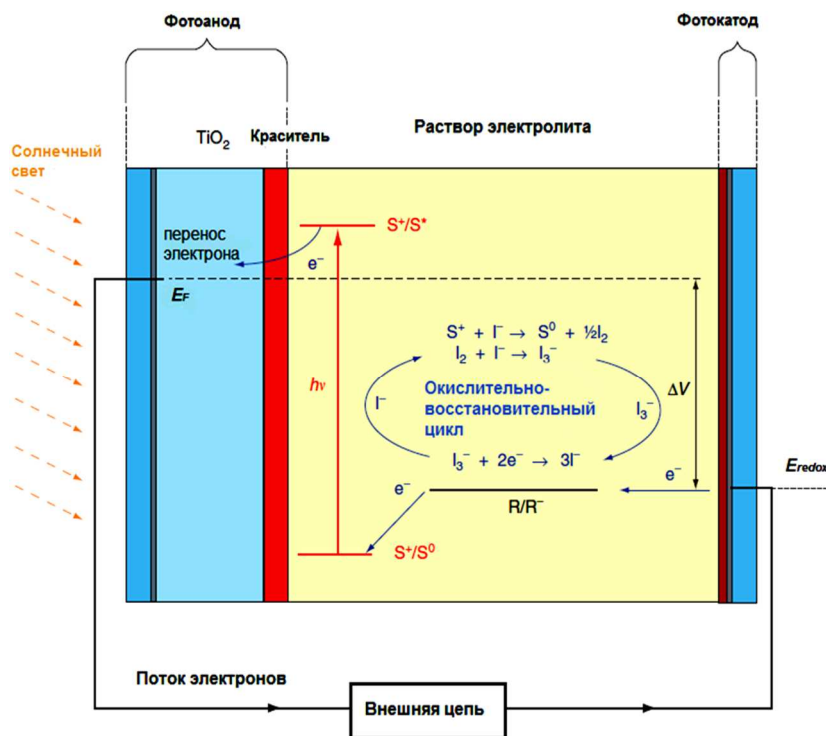


Рис. 1. Строение и схема работы DSSC [128]. S⁰ – молекула красителя в основном состоянии, S^{*} – возбужденное состояние, S⁺ – окисленная молекула красителя, E_F – уровень Ферми полупроводника. R/R⁻ – редокс-пара, E_{redox} – ее окислительно-восстановительный потенциал (ОВП).

После поглощения молекулой красителя кванта света электрон переходит из основного энергетического состояния красителя S^0 в возбужденное S^* . Краситель и полупроводник подобраны так, что возбужденный уровень красителя лежит выше нижней границы зоны проводимости (уровня Ферми) полупроводника. Поэтому электрон легко переходит в эту зону и затем через стеклянный электрод во внешнюю цепь. На фотокатоде происходит катализируемое платиной восстановление аниона триодида в иодид-ион, который затем диффундирует к фотоаноду. Окисленная ранее молекула красителя S^+ восстанавливается иодид-ионом, который снова превращается в триодид-ион и диффундирует обратно к фотокатоду, замыкая цепь [4, 5].

Как видно, DSSC – сложная многокомпонентная система, каждый элемент которой (от красителя вплоть до добавок к растворителю) чрезвычайно важен для эффективной работы ячейки в целом. Поэтому главный коммерчески значимый параметр, характеризующий DSSC, – коэффициент преобразования солнечной энергии в электрическую (η) – отражает не только эффективность поглощения света красителем, но и степень омических и электрохимических потерь на всех поверхностях раздела, а также выдаваемую разность потенциалов [1-5]. Однако, даже этот параметр не дает исчерпывающей информации о конкретном солнечном элементе. С точки зрения практического использования важна также стабильная работа ячейки без существенных потерь эффективности в течение продолжительного времени и в широком диапазоне температур [6]. В связи с вышесказанным, даже незначительное изменение характеристик любого из компонентов DSSC должно сопровождаться тщательной оптимизацией свойств всех остальных элементов устройства. В противном случае, изменение η , зарегистрированное при модификации лишь одного компонента ячейки, может быть результатом не столько модификации, сколько неудачным (или удачным) сочетанием свойств измененного и остальных компонентов. Например, можно заменить ФС в работающей ячейке на имеющий более широкий диапазон поглощения с более высокими молярными коэффициентами поглощения (МКП). При этом, если ОВП красителя окажется меньше ОВП используемого электролита (см. рис. 1), то эффективность ячейки будет нулевая. Такой же результат следует ожидать, если возбужденный уровень ФС лежит ниже уровня ферми полупроводника. Кроме того, даже такое, на первый взгляд, нейтральное свойство, как высокая растворимость красителя может привести к существенному снижению эффективности ячейки. В процессе работы такой ФС легко может отрываться от поверхности полупроводника и диффундировать в объем раствора. Сенсбилизация поверхности снизится, что вызовет падение эффективности DSSC. Разумеется, не исключаются также различного рода химические взаимодействия нового красителя с компонентами раствора (электролит, добавки), что может приводить к

снижению η . Таким образом, краситель, обладающий лучшими светопогложительными свойствами, может обеспечивать меньшую эффективность ячейки Грэтцеля из-за неудачного (или непродуманного) сочетания свойств нового ФС с параметрами остальных элементов солнечной батареи [6]. Это соображение касается всех без исключения компонентов DSSC. Поэтому очень важно проводить всесторонние фундаментальные исследования каждого элемента DSSC до его использования в ячейке, а также тщательно изучать процессы, протекающие внутри батареи при ее работе. По мнению некоторых современных ученых, до сих пор в области DSSC существует много нерешенных проблем именно из-за отсутствия качественных фундаментальных исследований [2-6]. Действительно, большую часть времени развитие DSSC шло экстенсивным путем: испытанием все новых и новых веществ в качестве компонентов ячейки с целью повышения ее эффективности. Неудивительно, что за более чем 20 лет удалось повысить η всего на 4% (с 8 [2] до 12% [7]).

2.1.2 Краситель

Ячейкам Грэтцеля посвящено огромное число публикаций, а также немало развернутых обзоров [2-6]. Анализ этих работ позволяет выявить ряд строгих требований, предъявляемых к фотосенсибилизатору в DSSC.

2.1.2.1 Требования к красителю

- Спектр поглощения красителя должен покрывать весь видимый диапазон электромагнитного излучения, а также ближний ИК (как минимум, до 920 нм);
- возбужденный уровень красителя (**ВЗМО**) должен лежать выше по энергии верхней границы зоны проводимости используемого полупроводника (n-типа) (TiO_2), для того чтобы происходил самопроизвольный процесс переноса электронов с возбужденного уровня красителя в зону проводимости полупроводника;
- ФС в окисленном состоянии должен легко восстанавливаться используемым электролитом (пара I_3^-/I^-), т.е. окислительно-восстановительный потенциал красителя должен быть больше, чем ОВП электролита;
- ФС должен быть ковалентно связан с поверхностью полупроводника, – таким образом, необходимо наличие в его молекуле «якорных» кислотных групп ($-\text{COOH}$, $-\text{H}_2\text{PO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и т.п.);
- краситель должен как можно более равномерно распределяться по поверхности полупроводника (агрегация молекул ФС на поверхности TiO_2 приводит к снижению эффективности ячейки), поэтому молекулы красителя должны содержать заместители, препятствующие этому, либо необходимо использовать коадсорбент при нанесении ФС на

поверхность;

• краситель должен быть устойчив к побочным фотохимическим и электрохимическим процессам; обладать заметной термической стабильностью (выдерживать около 10^8 циклов работы устройства).

2.1.2.2 Рутениевые ФС

Исходя из этих требований, в последние два десятилетия предложено большое число ФС на основе комплексов металлов (главным образом, с азот-донорными лигандами: бипиридинами, терпиридинами, порфиринами, фталоцианинами), не содержащих металла органических красителей, квантовых точек [5, 6, 8, 9].

Комплексы металлов признаны лучшими на сегодняшний день красителями, и на них достигнуты рекордные эффективности. Речь идет, в основном, о КС рутения(II) с бипиридинами и терпиридинами. Устройства на их основе впервые достигли значимой эффективности (7.9%) [1]. Использовали соединение рутения (II) с 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой (L) и изотиоцианатом в качестве дополнительного лиганда $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]$ (рис. 2). Позднее получили комплекс, названный «black dye» («черный краситель»), так как он действительно черный и поглощает значительную часть видимого света [10]. Здесь вместо двух бидентатных лигандов использован один тридентатный лиганд: 2,2':6',2"-терпиридил-4,4',4"-трикарбоновая кислота (L'). Эффективность устройства на его основе составила 11.1%.

До последнего времени, в основном, развивались красители на основе комплексов рутения(II). Наиболее успешные из них представлены на рис. 2, 3.

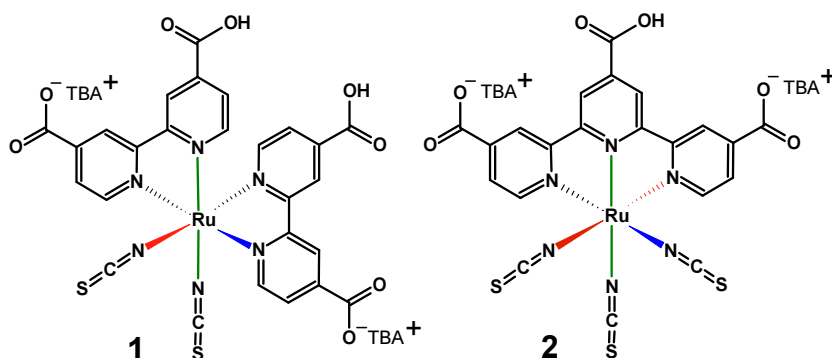


Рис. 2. Строение молекул красителей: 1 – $[\text{RuL}_2(\text{NCS})_2]$, 2 – «black dye». L – 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота, TBA^+ – катион тетрабутиламмония.

При этом использовали и используют следующую стратегию построения комплекса [6, 8, 9]. Центральный атом – Ru^{2+} – и соответствующий класс бидентатных хелатирующих лигандов – бипиридинов – дают термодинамически и кинетически устойчивый комплекс. Кроме того, такой выбор обеспечивает подходящую (выше уровня Ферми TiO_2)

энергию НСМО красителя. Один из лигандов содержит несколько (2-4) карбоксильных групп для связи комплекса с поверхностью TiO_2 ; на этом лиганде в основном сосредоточена НСМО красителя. Второй лиганд, как правило, содержит электрон-донорные заместители, чтобы повысить энергию ВЗМО и сместить спектр поглощения комплекса в красную область. Также используют два монодентатных изотиоцианат-аниона в качестве дополнительных лигандов, чтобы обеспечить подходящий ОВП комплекса.

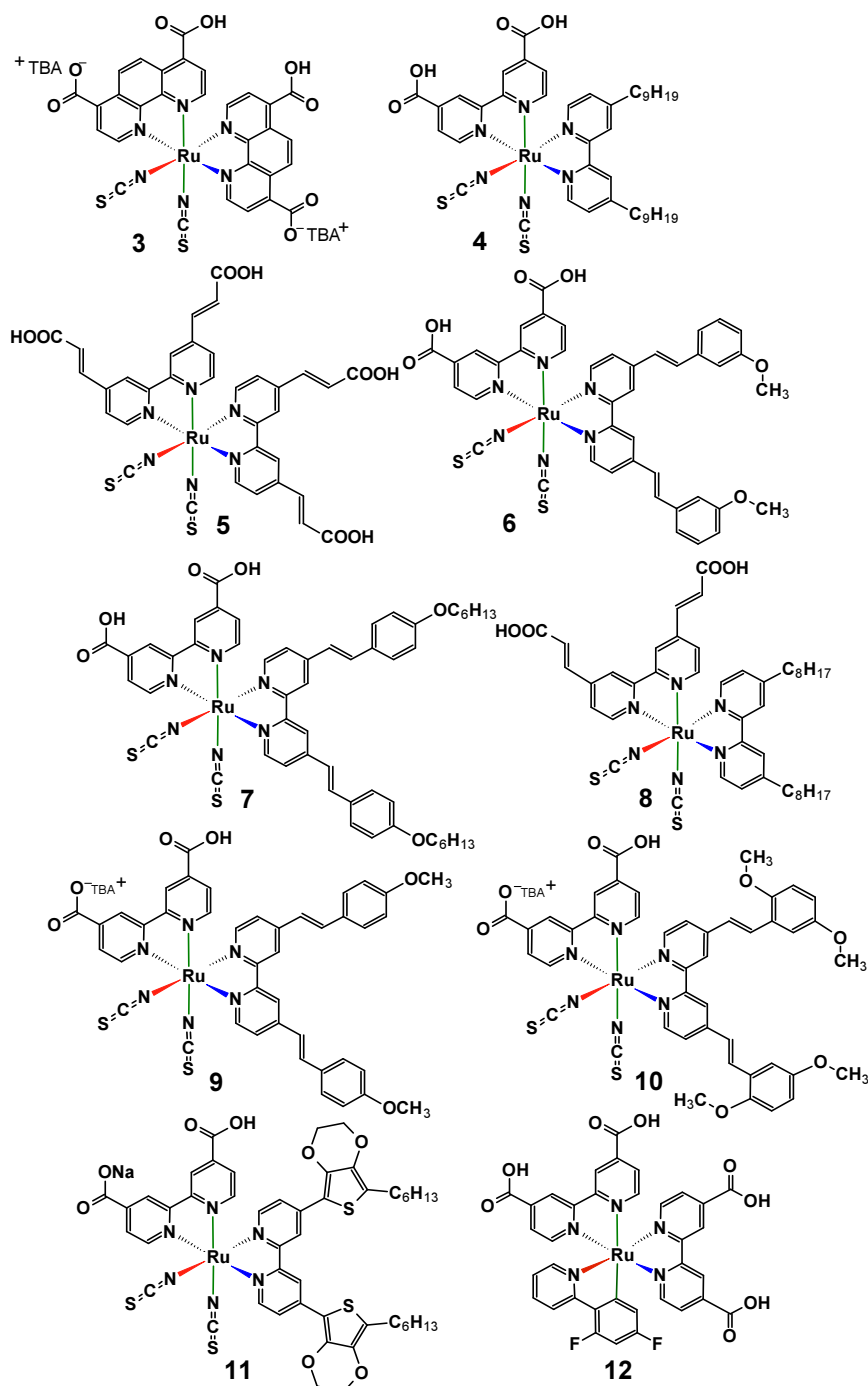


Рис. 3. Строение молекул некоторых наиболее успешных рутениевых красителей.

Замена двух карбоксильных групп в комплексе **1** на углеводородные радикалы привела к снижению ОВП комплекса **4**, однако вместо ожидаемого длинноволнового (ба-тохромного) сдвига полос поглощения в видимой области спектра наблюдался гипсо-

хромный, сопровождавшийся уменьшением МКП [11]. Данный факт остался без объяснений. Расширение сопряженной системы **1** за счет использования производных 1,10-фенантролина вместо 2,2'-бипиридина также не привело к длинноволновому сдвигу в спектре поглощения **3** [12]. Судить об изменении интенсивности переходов трудно, так как в работе не представлены МКП полос. Увеличение размера сопряженной системы комплексов за счет этиленовых мостиков (**5-10**) позволило повысить на 20-30% МКП в области спектра от 530 до 550 нм [13-18]. ОВП всех этих красителей ниже ОВП комплекса **1**, что связали с более выраженными электрон-донорными свойствами модифицированных лигандов по сравнению с 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой.

Различия между тетрабутиламмонийными солями и свободными кислотами зачастую ограничиваются неодинаковой растворимостью в тех или иных растворителях. В самом деле, сходные по строению комплексы **7** и **9** обладают очень близкими фото- и электрофизическими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1.

Сравнительные характеристики некоторых красителей на основе комплексов рутения(II).

Краситель	λ_{\max} / нм ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см))	E_{ox} / В	η^1 / %	Литература
1	312(4.91), 395(1.43), 535(1.47) ^a	1.07	10.0 ²	19
2	620(0.65) ^a	0.82	11.1±0.4 ³	10
3	520 ^a		6.6 ⁴	12
4	384(1.01), 525(1.11) ^a	0.96	6.8 ⁵	11
5	555(1.8) ^b	0.83	8.6±0.5 ⁶	13
6	410(1.70), 543(1.69) ^b	1.03	10.2 ⁵	14
7	543(1.82) ⁵	0.95	7.0 ⁵	15
8	433(1.75), 533(1.74) ^a		7.5 ⁶	16
9	545(1.80) ^a	1.01	9.0	17
10	306(5.6), 316(6.1), 394(3.5), 550(1.9) ⁵	0.82	9.6±0.4 ⁷	18
11		0.92	10.4	20
12	406, 490, 560	1.08	10.1±0.1 ⁷	21

¹ – если не оговорено особо, эффективность измерена при стандартных условиях работы ячейки: АМ 1.5 G (100 мВт/см²), полупроводник – мезопористый TiO₂, электролит – пара I₃⁻/I⁻ в соответствующем растворителе или смеси растворителей.

² – растворитель ацетонитрил/3-метил-2-оксазолидинон (90/10 по объему).

³ – растворитель пропиленкарбонат.

⁴ – растворитель метоксиацетонитрил.

⁵ – растворитель ацетонитрил/трет-бутанол (1/1 по объему).

⁶ – растворитель валеронитрил/ацетонитрил (1/1 по объему).

⁷ – растворитель валеронитрил/ацетонитрил (15/85 по объему).

λ_{\max} везде определены с точностью ±1 нм, ϵ_{\max} – с точностью ±10%. Растворители: а – этанол, б – диметилформамид, в – ацетонитрил. Все окислительно-восстановительные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

2.1.2.3 Недостатки рутениевых ФС и способы их устранения

Описанная стратегия построения комплекса-фотосенсибилизатора (донор – π -мостик – акцептор) в некотором смысле повторяет идею, лежащую также в основе природных ФС, задействованных в процессе фотосинтеза. Поэтому ячейки Грэтцеля иногда относят к устройствам «искусственного» фотосинтеза [3]. Однако, реализация данной стратегии с помощью комплексов Ru(II), хотя и обеспечивает высокие эффективности, имеет ряд недостатков.

Во-первых, комплексы рутения(II) неустойчивы в ходе работы DSSC, и ведутся попытки использовать более тяжелые металлы платинового семейства (Pt, Os, Ir), чтобы получать более стабильные соединения [6]. Во-вторых, такая якорная группа как -COOH не всегда обеспечивает прочное связывание комплекса с поверхностью полупроводника. Попадание воды ведет к отрыву красителя от поверхности и снижению эффективности устройства [3]. Группа $-H_2PO_3$ обеспечивает в 80 раз более прочное связывание комплекса с полупроводником, и эта связь не разрушается при попадании воды [22]. В-третьих, изотиоцианат-анионы (и это отмечается многими исследователями) – самое слабое место рутениевых красителей [5, 6, 8, 21, 23]. Делаются попытки заменить их бидентатными циклометаллирующими лигандами – производными 2-фенилпиридина, – однако, рутений(II) образует такие комплексы с трудом [5]. Приходится использовать лиганды с акцепторными заместителями (-F, $-CF_3$), их электрон-донорные свойства понижаются по сравнению с -SCN, и эффективность устройств на их основе падает [21, 23]. Наконец, в-четвертых, сопряженной системы бипиридинов и терпиридинов недостаточно для достижения коэффициентов экстинкции, необходимых в DSSC ($\sim 10^5$). Ведутся работы по расширению сопряженной системы этих лигандов [13-18, 20, 24, 25]. Другой путь - использовать соединения, известные своими высокими коэффициентами экстинкции: порфирины и фталоцианины [6]. Они имеют две интенсивные полосы поглощения: Soret (400-500 нм) и Q (500-700 нм). Недавно стратегию "донор – π -мостик – акцептор" реализовали на порфиринах (рис. 4).

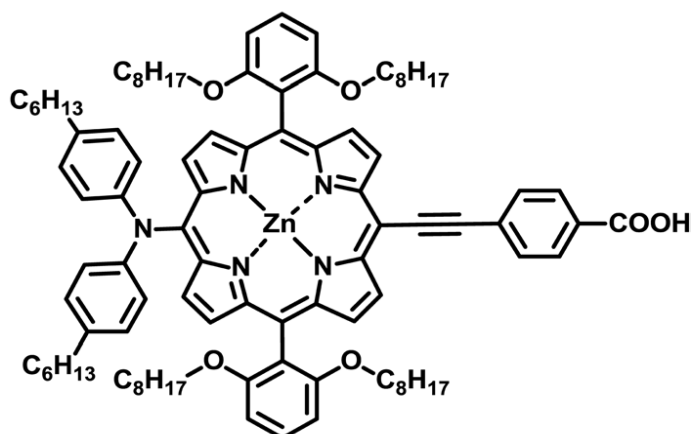


Рис. 4. Строение молекулы порфиринового красителя с рекордной эффективностью 12.3% [7].

В представленном соединении сопряженные с порфириновым ядром атомы азота с пара-гексилфенильными заместителями и бензольные кольца с двумя октилокси-группами в орто-положениях выполняют роль мощных доноров электронной плотности. Одновременно с этим, они гидрофобны и препятствуют агрегации. Большая π -система порфирина, обеспечивающая высокие коэффициенты экстинкции в области поглощения, передает электроны к акцептору – карбоксильной группе. Оказывается, одной такой группы достаточно для обеспечения прочного связывания с поверхностью и эффективного переноса электронов в зону проводимости TiO_2 [7]. Параметры комплекса: λ_{max} (нм) ($\epsilon_{\text{max}} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см)): 448 (21.2), 581 (1.2), 645 (3.1); $E_{\text{ox}} = 0.82$ (В) (СВЭ). Эффективность ячейки Грэтцеля на основе этого красителя составила 12.3%.

Во избежание агрегации молекул ФС при его нанесении часто используют коадсорбент. Как правило, берут органическое соединение, спектр поглощения которого покрывает область, где не поглощает основной краситель. Проблема захвата всего видимого излучения и ближнего ИК может быть решена при использовании би- и триметаллических супрамолекулярных систем на основе координационных соединений платиновых металлов (Ru, Ir) [26]. Кроме того, иридий(III), химия циклометаллированных (ЦМК) комплексов которого интенсивно развивается в связи с применением в органических светоизлучающих диодах (organic light-emitting diodes, **OLED**) [27], мог бы быть интересен в DSSC. Его комплексы более устойчивые, чем рутениевые. Спин-орбитальное взаимодействие выражено сильнее, и можно ожидать большего количества электронных переходов в спектре [28]. Тем не менее, работ по применению циклометаллированных комплексов иридия(III) в элементах Грэтцеля значительно меньше, чем публикаций, посвященных рутениевым красителям. Этому есть несколько причин.

2.1.3 Иридиевые ФС

На момент появления первой статьи об иридиевых ФС в DSSC рутениевые красители интенсивно развивались уже в течение 15 лет. Кроме того, комплекс рутения(II) с несложным 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином (**1**) с самого начала обеспечил почти что фантастическую на тот момент эффективность 7.9% [1], тогда как батарея на основе первого иридиевого ФС давала менее 1% [28].

К сожалению, многие исследователи оставляют без внимания то, что низкие значения эффективностей устройств на основе иридиевых (в общем случае, не рутениевых) ФС могут быть обусловлены недостаточной оптимизацией свойств остальных компонентов ячейки. Энергии возбужденных состояний ЦМК иридия(III) могут не соответствовать такому полупроводнику, как TiO_2 . Иридиевые комплексы, как правило, положительно заря-

жены, что может влиять на растворимость и фотофизические характеристики. Кроме того, время жизни возбужденного состояния ЦМК иридия(III) превосходит таковое для рутениевых комплексов [27, 28]. Возможно, существует необходимость каким-либо образом модифицировать лиганды, а также «якорные» группы, с тем чтобы обеспечить эффективное инжектирование электронов в зону проводимости полупроводника и свести к минимуму их рекомбинацию с молекулами медиатора. Наконец, ввиду более сильных окислительных свойств иридиевых комплексов, эффективность, по-видимому, можно будет повысить заменой пары I_3^-/Γ^- в качестве медиатора на другую (Br_3^-/Br^- , $Co(bpy)_3^{3+}/Co(bpy)_3^{2+}$), имеющую больший ОВП [29]. Такая замена однозначно должна увеличить выдаваемую разность потенциалов (на рис. 1 $E_{redox} Br_3^-/Br^-$ ниже $E_{redox} I_3^-/\Gamma^-$). К сожалению, эти особенности ЦМК иридия(III) не учитывались авторами работ, где такие комплексы испытывались в качестве ФС. Иридиевые красители в большинстве случаев использовали в ячейке, оптимизированной для рутениевых ФС [27, 28, 30-34]. В связи с этим, трудно выявить закономерности связывающие фото- и электрофизические свойства иридиевых красителей и эффективность ячейки, так как зачастую комплексы с лучшими светопогложительными свойствами дают по неясным причинам меньшие η .

При построении иридиевых ФС (табл. 2, рис. 5) применяется та же стратегия (донор – π -мостик – акцептор), что и для рутениевых красителей. Однако, в качестве донорных лигандов используют другой класс соединений: 2-фенилпиридины (**a-e**, **k**, **l**, **s**, **t**), 1-фенилпиразолы (**q**, **r**), 2-фенилбензотиазолы (**f-j**), 2,6-дифенилпиридины (**n**, **o**) – из-за склонности иридия(III) образовывать орто-металлированные комплексы. Ввиду особенностей синтеза комплексы содержат 2 одинаковых донорных ($C^{\wedge}N$) лиганда; третий, как правило, представляет собой производное 2,2'-бипиридила с якорными карбоксильными группами (**d-m**, **p-r**).

В ряду комплексов **a** – **b** – **c**, как ожидалось, расширение сопряженной системы приводит к увеличению коэффициента экстинкции в 3.5 раза. Однако, эффективность ячейки при этом меняется немонотонно, что объясняют изменением ОВП комплексов [30]. В этих комплексах карбоксильные группы присутствуют в донорном лиганде, а ацетилацетон обеспечивает нейтральность комплекса. При таком устройстве комплексов нет переноса электронной плотности от донорных лигандов к акцепторному, как в классических фотосенсибилизаторах, например, **1**. Низкая эффективность DSSC на основе этих соединений может быть связана с данным фактом. В работе [31] изучали влияние природы заместителей в донорных лигандах на фотофизические свойства комплексов. Акцепторный заместитель $-CF_3$ (**f**, **i**) сдвигает спектр поглощения комплекса вправо на 15 нм по сравнению с незамещенным 2-фенилбензотиазолом (**h**). Тем не менее, наиболее эффек-

тивна ячейка с соединением **h**. Кроме того, отсутствие в работе коэффициентов экстинкции мешает верному истолкованию данных измерений. Переход от комплекса **k** к **l** сопровождается появлением полосы поглощения при 436 нм за счет расширения сопряженной системы [32]. Однако, эти изменения не приводят к значительным вариациям эффективности ячейки.

Таблица 2.

Сравнительные характеристики красителей на основе комплексов иридия(III).

Краситель	λ_{\max} / нм ($\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$, л/(моль·см))	E_{ox} / В	η^1 / %	Литература
a	500(0.22) ^б	1.20	2.23 ²	
b	472(0.47) ^б	1.18	1.96 ²	30
c	472(0.7) ^б	1.11	2.04 ²	
d			0.09	27
e			0.94	
f	536, 572 ^г	1.22	0.82 ²	
g	520, 558 ^г	1.24	0.76 ²	
h	528, 560 ^г	1.20	1.39 ²	31
i	574 ^г	1.22	0.82 ²	
j	527, 566 ^г	1.18	1.09 ²	
k	379(0.63) ^а		0.2 ²	
l	346(1.1), 436(0.19) ^а		0.2 ²	32
m	352(0.34), 418(0.17) ^а		0.3 ²	
n			0.79	27
o	445(0.82), 477(0.63), 510(0.53) ^б	1.44	1.14 ³	33
p	444(1.4), 483(1.0), 513(0.92) ^б	1.40	0.67 ³	
q	455(0.07)	1.59	0.65 ⁴	28
r	495(0.13)	1.66	0.5 ⁴	
s	397(0.25), 438(0.18) ^а	1.82	1.84 ⁵	34
t	438(0.44), 471(0.45) ^а	1.72	1.72 ⁵	

¹ – если не оговорено особо, эффективность измерена при стандартных условиях работы ячейки: АМ 1.5 G (100 мВт/см²), полупроводник – мезопористый TiO₂, электролит – пара I₃⁻/I⁻ в соответствующем растворителе или смеси растворителей.

² – растворитель валеронитрил/ацетонитрил (15/85 по объему).

³ – растворитель пропионитрил/тетрагидрофуран (80/20 по объему).

⁴ – растворитель ацетонитрил.

⁵ – растворитель ацетонитрил/3-метил-2-оксазолидинон (90/10 по объему).

λ_{\max} везде определены с точностью ± 1 нм, ϵ_{\max} – с точностью $\pm 10\%$. Растворители: а – этанол, б – диметилформамид, в – ацетонитрил, г – метанол. Все окислительно-восстановительные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ).

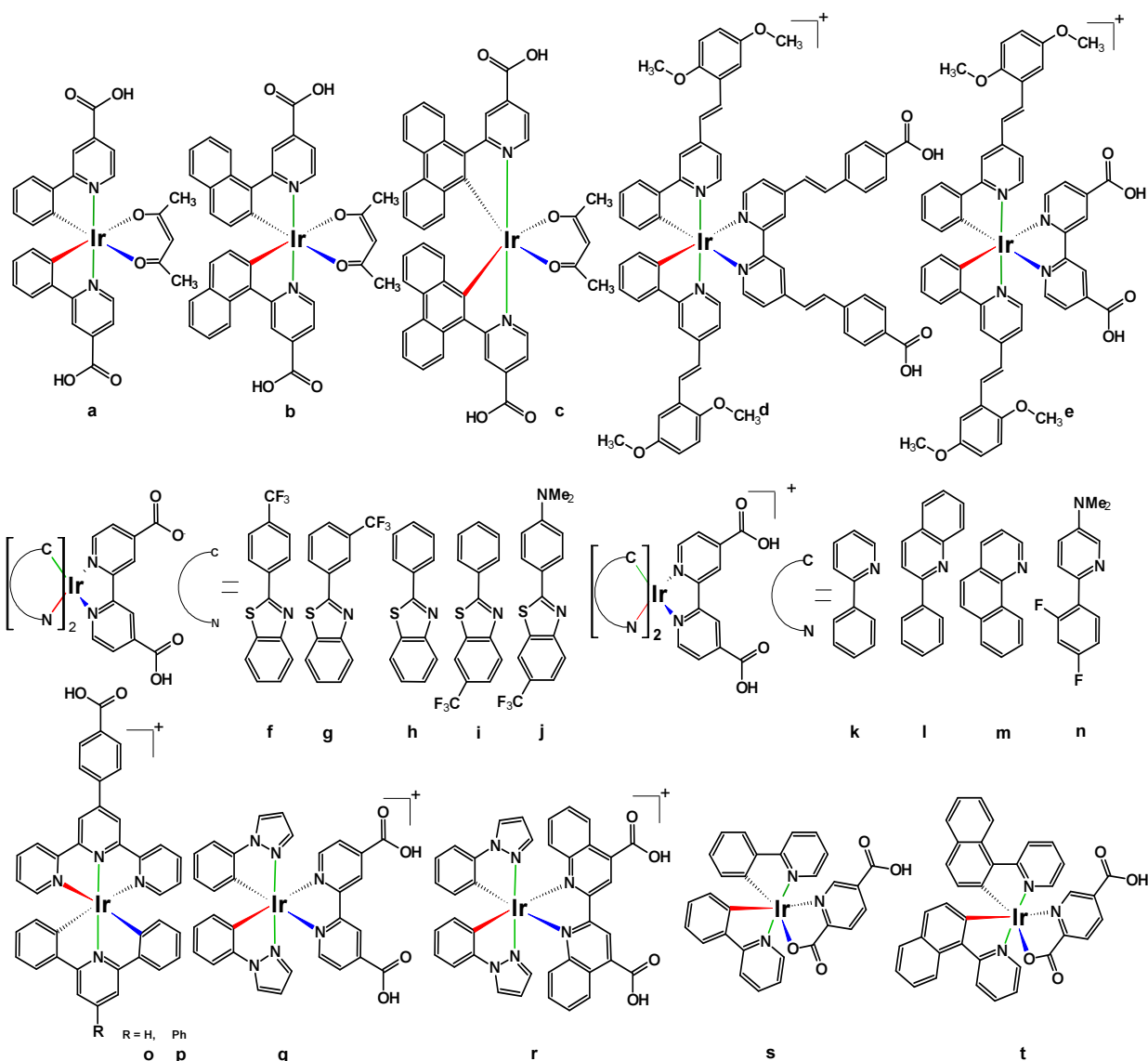


Рис. 5. Структура молекул иридиевых красителей.

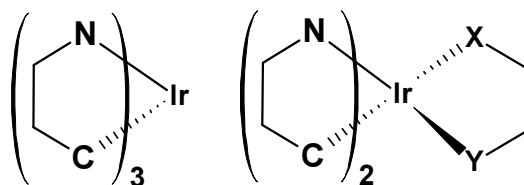
В каждой паре комплексов **n-o**, **r-q** и **t-s** второй имеет большую сопряженную систему, чем первый и, соответственно, большие коэффициенты экстинкции полос поглощения. Однако, эффективности ячеек на основе этих красителей изменяются в обратном порядке. Этому факту у авторов работ [28, 33, 34] объяснения нет.

Из представленных данных видно, что существует много нерешенных вопросов с применением комплексов иридия(III) в качестве красителей в DSSC. В частности, необходимо конструировать комплексы так, чтобы расширение сопряженной системы не приводило к снижению других важных параметров ячейки. Эффективности ячеек Грэтцеля на основе иридиевых ФС пока малы (не более 2.5%). Однако, указывают, что комплексы иридия(III) могут заменить соединения рутения в качестве ФС, и задача состоит в правильном и систематическом подборе лигандов, чтобы расширить спектр поглощения и увеличить коэффициенты экстинкции комплексов Ir(III) [31, 32, 35-39].

2.2 Циклометаллированные комплексы (ЦМК) иридия(III)

В последнее время циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли применение в OLEDs [40-46], в качестве биологических меток [47, 48], сенсоров на кислород [49-51], фотокатализаторов генерации водорода [52, 53] и фотосенсибилизаторов для солнечных элементов [54-57]. Кроме того, традиционным остается применение комплексов иридия(III) в качестве катализаторов в органическом синтезе [58-60].

ЦМК иридия(III) – хелатные комплексы, в которых присутствуют связи Ir–C. Лиганд с донорными атомами азота и углерода, входящий в состав таких комплексов, сокращенно называется C^N лиганд. Различают трис-ЦМК, где в координационном окружении Ir(III) находятся три C^N лиганда, – такие соединения не заряжены, – а также бис-комплексы с двумя C^N и одним X^Y лигандом. В зависимости от атомов X и Y комплекс может иметь заряд +1 (N^N лиганды) или быть нейтральным (O^O, O^N лиганды). ЦМК иридия(III) с монодентатными дополнительными лигандами практически не используются и здесь рассматриваться не будут.



2.2.1 Лиганды

Среди наиболее популярных C^N лигандов в такого рода комплексах надо выделить 2-фенилпиридины, бензохинолины, 1-фенилпиразолы, 2-фенилбензотиазолы и их производные; в качестве N^N лигандов часто используют производные 2,2'-бипиридина, 1,10-фенантролина (рис. 6).

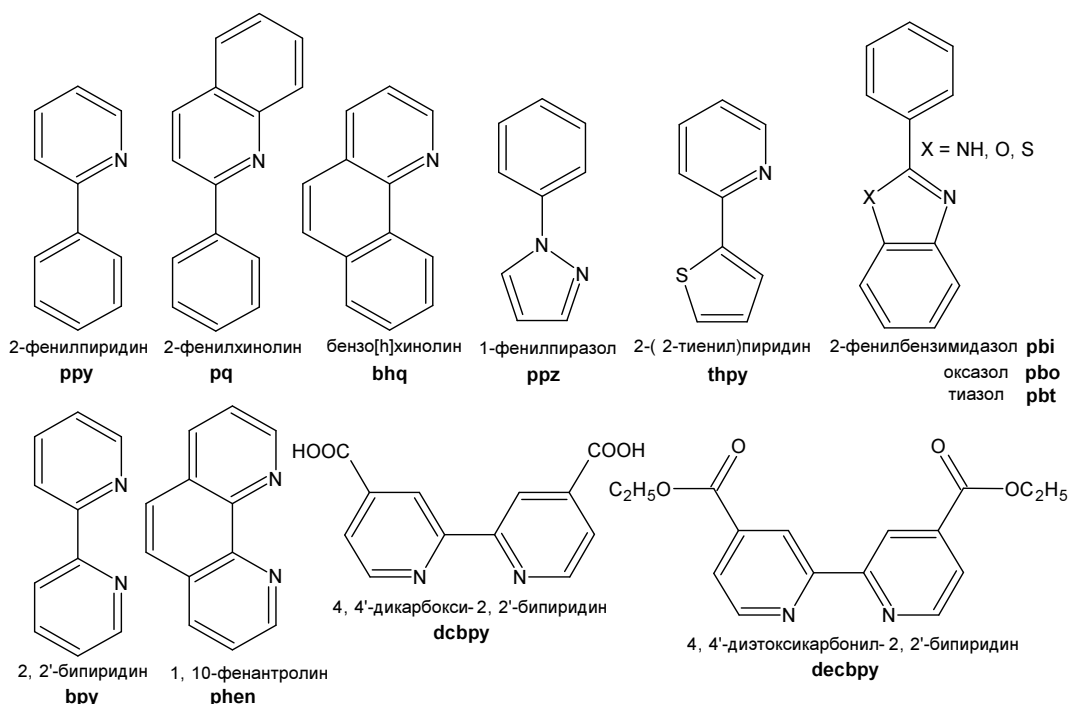


Рис. 6. Лиганды, используемые при синтезе циклометаллированных комплексов иридия(III).

2.2.1.1 Синтез C^N лигандов

2.2.1.1.1 Производные 2-фенилпиридина

Производные 2-фенилпиридина (**ppu**) самый распространенный класс C^N лигандов в химии ЦМК иридия(III). Первоначально ppu получали реакцией фениллития и пиридина с выходом 40-50% [61]. В настоящее время ppu и всевозможные его производные синтезируют с помощью реакций кросс-сочетания [62-64]. Выходы достигают 99% и редко опускаются ниже 80%. Реагенты: арилбороновые кислоты и 2-галогенпиридины, катализаторами выступают соединения Pd(II) (рис. 7).

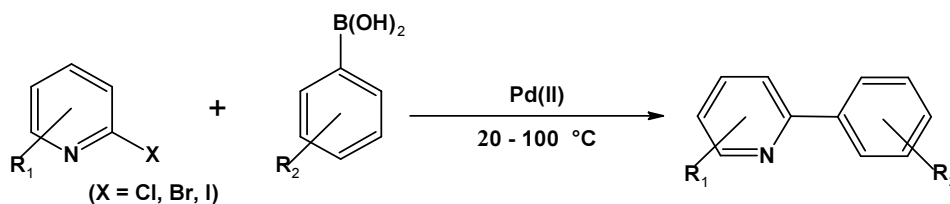


Рис. 7. Кросс-сочетание как основной способ синтеза производных 2-фенилпиридина.

Коммерчески доступные бороновые кислоты отличаются высокой стоимостью. Кроме того, их двухстадийный синтез из арилгалогенидов сопряжен с рядом трудностей [65, 66]. Основной же недостаток производных ppu заключается в том, что их нельзя модифицировать обычными химическими реакциями: галогенирование, нитрование, формилирование и т.п., – так как пиридиновое кольцо сильно дезактивирует всю сопряженную систему таких лигандов [67]. В связи с этим, при получении ЦМК иридия(III) используют также и другие более доступные C^N лиганды.

2.2.1.1.2 Производные 1-фенилпиразола

N-фенилпиразол (**ppz**) и его производные могут быть получены конденсацией *N*-арилгидразинов с различными 1,3-дикетонами, а также прямым арилированием 1*H*-пиразолов арилгалогенидами в присутствии соединений переходных металлов (рис. 8) [68].

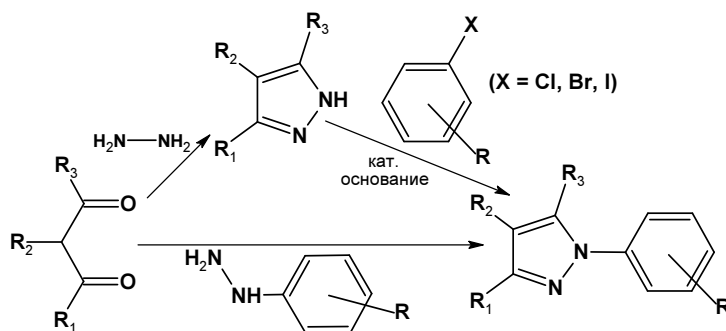


Рис. 8. Способы получения производных *N*-фенилпиразолов.

Каталитические реакции, как правило, протекают при высоких температурах (> 100°C) и очень чувствительны к условиям проведения, так что выходы варьируются от

0 до 99% без видимой систематичности [69]. *N*-Арилгидразины коммерчески доступны с весьма ограниченным набором заместителей. Их синтез включает реакции диазотирования ароматических аминов с последующим восстановлением солей арендиазония, которые нестабильны и могут быть взрывоопасны [68]. В свою очередь, реакции конденсации гидразинов с 1,3-дикетонами протекают в сравнительно мягких условиях [70].

2.2.1.1.3 Производные 2-фенилбензимидазола

Среди C^N лигандов следует выделить три класса азолов: бензимидазолы, бензоксазолы и бензотиазолы, – ввиду относительной простоты их получения из доступных (или достаточно легко синтезируемых) прекурсоров [71-73]. Синтез этих соединений можно осуществить с помощью конденсации альдегидов, а также практически любых производных карбоновых кислот с ароматическими *орто*-диаминами, *о*-аминофенолами и тиофенолами (рис. 9).

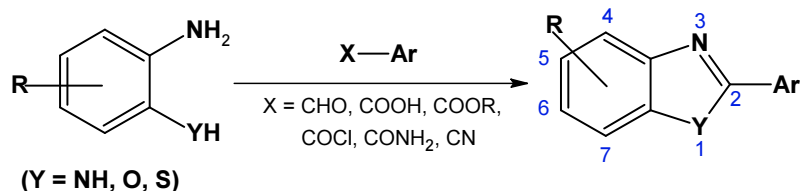


Рис. 9. Схема синтеза производных 2-арилбензимидазолов (оксазолов и тиазолов), Ar = арил.

Рассмотрим подробнее на примере бензимидазолов наиболее универсальные способы синтеза и модификации этих лигандов.

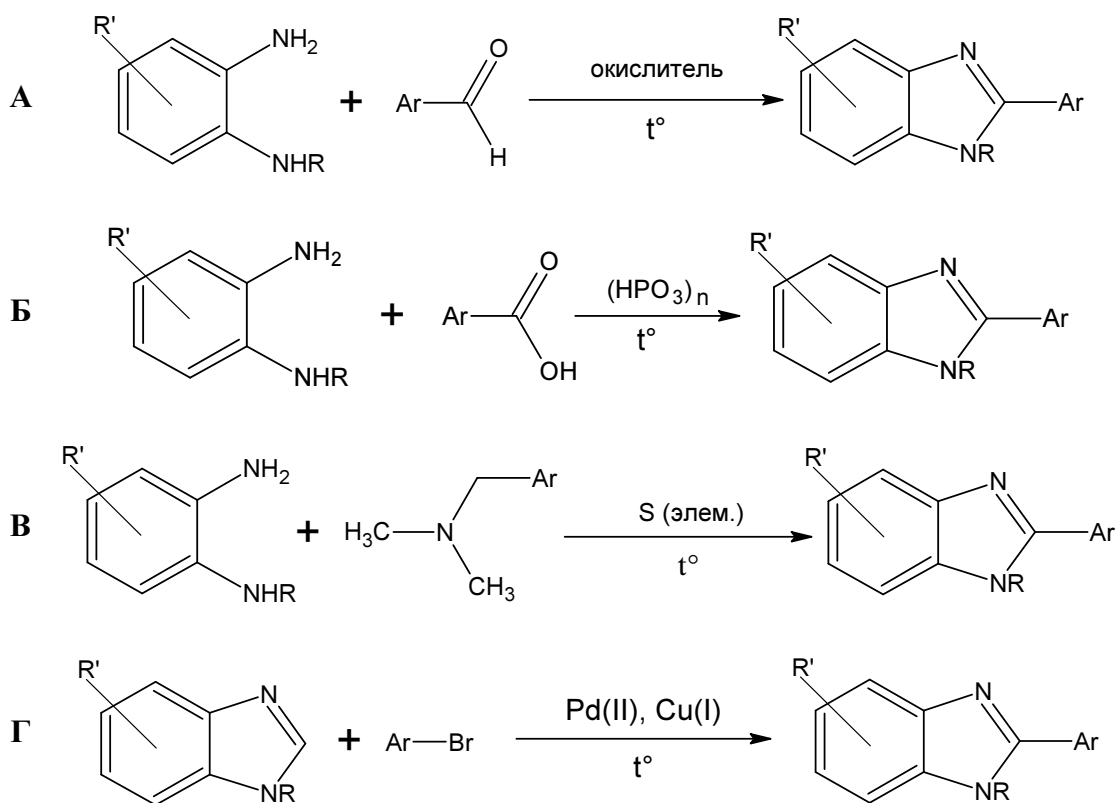


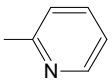
Схема 1. Методы синтеза бензимидазолов.


В методе А используют конденсацию *o*-диамина с ароматическим альдегидом, сопровождающуюся окислением промежуточно образующегося основания Шиффа. В качестве окислителей берут бисульфит натрия [74], элементарную серу [71], ацетат меди(II) [75], трихлорид железа [71]. Для синтеза 2-арилбензимидазолов с акцепторными заместителями в арильном фрагменте лучше подходит нитробензол, одновременно выступающий как растворитель и окислитель [75]. Из-за меньшей активности карбонильной группы конденсацию кислот с диаминами по методу Б проводят при высокой температуре в присутствии сильных минеральных кислот [76]. Однако, в случае ароматических радикалов реакция проходит с удовлетворительными выходами только в присутствии полифосфорной кислоты, выступающей одновременно и водоотнимающим средством. Синтез бензимидазолов по методу В проходит с промежуточным образованием тиамида, вступающего далее в конденсацию с диамином [77]. Реакция весьма универсальна, однако сопровождается выделением H₂S. Прямое арилирование бензимидазолов в положение 2 (метод Г) катализируется комплексами Pd(II) и Cu(I) с фосфорсодержащими лигандами [78, 79].

Описанные выше методы многократно испытывались на различных субстратах (табл. 3). Выходы целевых продуктов варьировались в широких пределах, но, как правило, превышали 50%. Таким образом, в настоящее время выбор конкретной методики синтеза данных лигандов продиктован в большей степени доступностью тех или иных реагентов, а не возможностями метода.

Таблица 3.

Некоторые примеры практической реализации методов А – Г (см. схема 1).

R	R'	Ar	Метод	Условия	Выход, %	Литература
H	H	C ₆ H ₅	А	NaHSO ₃ , 3 ч	90	74
		То же	А	C ₆ H ₅ NO ₂ , 5 мин	85	75
		То же	А	Cu(OAc) ₂ , 30 мин	75	75
		То же	Б	200 °С, 3 ч	95	76
		То же	В	130 °С, 20 ч	90	77
H	H		А	NaHSO ₃ , 4 ч	97	74
		То же	А	C ₆ H ₅ NO ₂ , 35 мин	40	76
		То же	А	Cu(OAc) ₂ , 30 мин	50	75

	То же		В	110 °С, 16 ч	85	77
Н Н			А	NaHSO ₃ , 4 ч	55	74
	То же		А	Cu(OAc) ₂ , 2 ч	75	76
Н Н	п-Cl-C ₆ H ₄		А	NaHSO ₃ , 5 ч	73	74
	То же		А	Cu(OAc) ₂ , 10 мин	65	75
	То же		В	130 °С, 20 ч	86	77
Н Н	п-CH ₃ O-C ₆ H ₄		А	NaHSO ₃ , 3 ч	90	74
	То же		А	Cu(OAc) ₂ , 10 мин	65	75
	То же		В	130 °С, 20 ч	85	77
CH ₃ Н	C ₆ H ₅		В	140 °С, 16 ч	85	77
	То же		Г	Pd(II), Cu(I), Cs ₂ CO ₃ , 100 °С, 18 ч	62	78, 79

Анализ данных литературы показывает, что среди прочих C^N донорных лигандов, используемых в химии иридия(III), 2-арилбензимидазолы выгодно отличаются относительной простотой синтеза и модификации. Кроме того, эти азолы содержат систему из нескольких сопряженных гетероароматических колец, что позволяет ожидать эффективной делокализации электронной плотности и существенного повышения молярных коэффициентов поглощения комплексов по сравнению с аналогами. Варьирование в широких пределах электронных свойств заместителей в данных соединениях дает возможность конструировать на их основе большие серии иридиевых комплексов [80]. Таким образом, 2-арилбензимидазолы оказываются перспективными для выявления закономерностей влияния структуры и электронной природы лигандов на фото- и электрофизические свойства ЦМК иридия(III).

2.2.1.2 Синтез N^N лигандов

Производные 2,2'-бипиридина (**bpy**) могут быть получены кросс-сочетанием замещенных пиридинов с катализатором никелем Ренея [81]. Реакции идут продолжительное время (несколько дней), выходы обычно не превышают 40%. Сочетание 2-галогенпиридинов, катализируемое порошкообразной медью, также проходит с невысокими выходами (20-30%) [82]. Использование [Ni(PPh₃)₂Cl₂] в качестве катализатора и цинкового порошка как восстановителя позволяет достичь выходов 70-80% [83]. При

кросс-сочетании 2-трибутилстаннилпиридинов с 2-галогенпиридинами, катализируемом $[Pd(PPh_3)_4]$, удалось выделить целевые продукты с выходами до 90% [84]. Основным недостатком данного метода – трудность получения необходимых оловоорганических соединений.

В то же время, существует небольшое количество коммерчески доступных гомологов bpy, из которых 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (**dmbpy**) наиболее популярный прекурсор для синтеза разнообразных производных (рис. 10). Он в одну стадию может быть превращен в 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновую кислоту (**dc bpy**) – соединение, способное за счет карбоксильных групп образовывать связи с поверхностью оксидных полупроводников [85]. Включение этого лиганда в структуру комплексов металлов позволяет наносить и удерживать КС на оксидной поверхности [86]. Из **dc bpy** в 4 стадии может быть получен 4,4'-бис-(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридин (**dpbpy**), гидролиз которого дает соответствующую кислоту [87]. Она также используется для иммобилизации КС на поверхности оксидов.

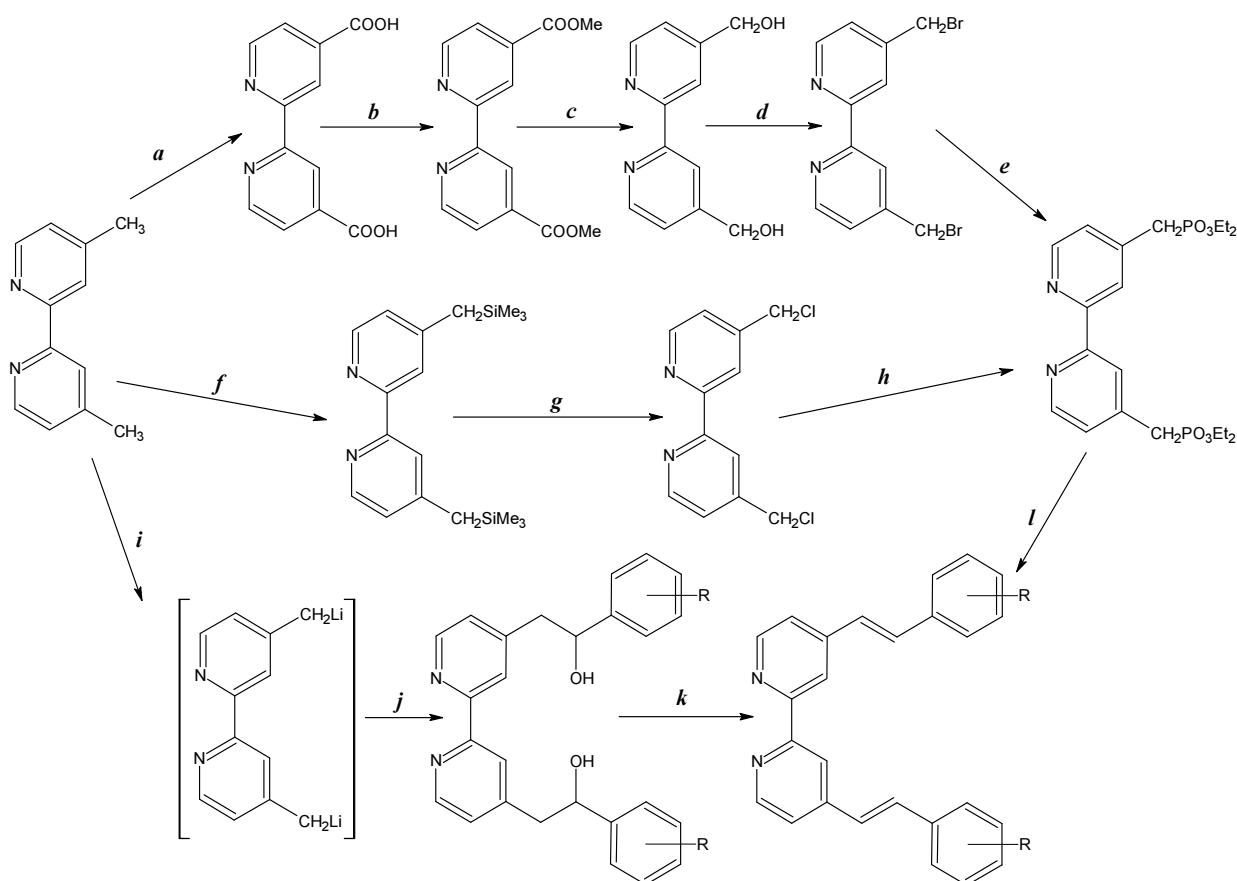


Рис. 10. Способы модификации 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина. (a) H_2SO_4 , $K_2Cr_2O_7$ или $KMnO_4$, KOH ; (b) $MeOH$, H_2SO_4 или $SOCl_2$, $MeOH$; (c) $NaBH_4$; (d) HBr , H_2SO_4 ; (e) $P(OEt)_3$; (f) ЛДА, затем $TMS-Cl$; (g) гексахлорэтан, KF ; (h) $P(OEt)_3$; (i) ЛДА; (j) производное бензальдегида; (k) дегидратация; (l) производное бензальдегида, $t-BuOK$.

ЛДА – литийдиизопропиламид, $TMS-Cl$ – триметилсилилхлорид.

Суммарный выход dbrvru по пятистадийной схеме $a - e$ составляет 56%. Количество стадий можно уменьшить, проводя синтез через промежуточное триметилсилильное производное [86]. Выход по трем стадиям $f - h$ повышается до 69%, однако выполнение стадии f сопряжено с рядом технических трудностей.

Dbrvru с помощью реакции Виттига может быть с высокими выходами (80-97%) превращен в различные производные 4,4'-дистирил-2,2'-бипиридина [87]. Этот мощный синтетический подход открывает возможности для синтеза разнообразных функционализированных 2,2'-бипиридинов с расширенной сопряженной системой. Такие лиганды при включении их в структуру координационного соединения (КС) могут обеспечить высокие МКП [86]. Подобные соединения также получены непосредственно из dmbrvu . Синтетический путь $i - k$ предполагает промежуточное образование дилитиевого производного. Это обстоятельство сильно ограничивает диапазон возможных функциональных заместителей в структуре бензальдегидов, участвующих в реакции j . В этой связи, стирильные производные в основном синтезируют с помощью более универсальной реакции Виттига из dbrvru [86].

Представленные данные литературы позволяют с уверенностью говорить о существовании развитых синтетических схем получения и модификации 2,2'-бипиридинов. Это открывает широкие возможности для варьирования свойств КС на основе таких лигандов.

2.2.2 Синтез ЦМК иридия(III)

Получение любых комплексов иридия(III) сопряжено с рядом трудностей: высокой инертностью иона Ir^{3+} , а также легкостью восстановления Ir(III) до свободного металла [88]. В связи с этим, при синтезе ЦМК очень важно грамотно выбирать металлсодержащий прекурсор и условия реакции. Для этого необходимо в первую очередь иметь представление о возможном механизме реакции циклометаллирования.

2.2.2.1 Механизмы реакций ЦМ

Термин циклометаллирование предложен в работе [89] в ходе изучения взаимодействия двухвалентного палладия с азобензолами. Впоследствии [90, 91], так стали называть реакции, в ходе которых образуются связи между металлом и углеродом с замыканием цикла (рис. 11). Цикл замыкается через гетероатом, в роли которого может выступать практически любой донорный атом (N, O, P, S и т.п.).

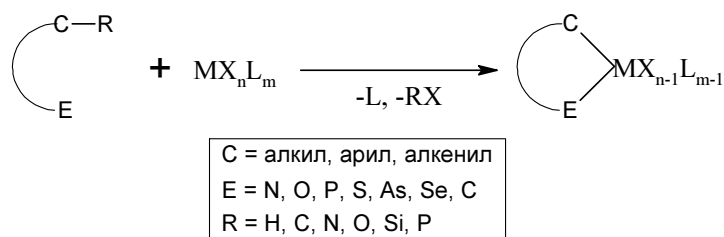


Рис. 11. Схема циклометаллирования [91].

Реакции циклометаллирования в подавляющем большинстве случаев идут медленно [92, 93]. Можно выделить две основные стадии процесса: на первой происходит относительно быстрое вхождение лиганда через гетероатом во внутреннюю координационную сферу металла (рис. 12).

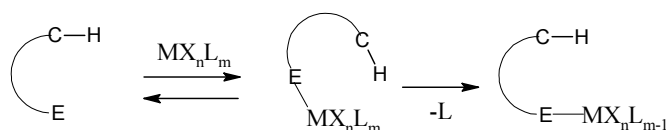


Рис. 12. Первая стадия циклометаллирования: присоединение через гетероатом [91].

Далее идет медленный процесс образования ковалентной связи М-С и металлоцикла. Эта стадия в зависимости от электронной конфигурации металла и природы связи С-Н (в частности, гибридизации атома углерода) может проходить тремя разными путями.

Если ион металла электрондефицитен (Pd^{2+} , Ir^{3+}), и металлируется ароматическое кольцо, то имеет место электрофильное ароматическое замещение. При этом существует два возможных пути реакции (рис. 13). С активированным кольцом процесс протекает через σ -комплекс (А), с неактивированным – через интермедиат (В), где осуществляется агостическая активация С-Н связи, т.е. металл оттягивает электронную плотность не из кольца, а непосредственно от связи С-Н [93].

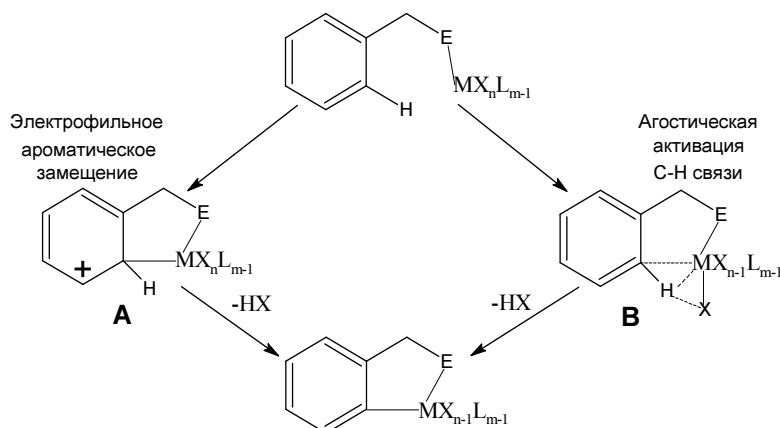


Рис. 13. Вторая стадия циклометаллирования: электрофильное ароматическое замещение и агостическая активация [91].

В случае металлов с большим количеством электронов (Rh^+ , Ir^+) процесс циклометаллирования идет через окислительное присоединение связи С-Н к иону металла. Формально металл отдает пару электронов на разрыхляющую орбиталь связи С-Н. Таким об-

разом, практически всегда металлируется sp^3 -углерод; ароматическое кольцо металлируется так при наличии в нем электроакцепторных заместителей [91, 94, 95]. В работе [96] получен чрезвычайно интересный результат: впервые показано, что связь $C(sp^3)$ -F может окислительно присоединяться к Ir(I).

Если ион металла, вступающий в реакцию циклометаллирования, уже имеет ковалентную связь с углеродом (например, метильной группы), то может иметь место метатезис σ -связи. Процесс идет через четырехчленное переходное состояние (I) (рис. 14). Часто так проходит циклометаллирование с высоковалентными легкими переходными металлами, иногда с карбонилами [91].

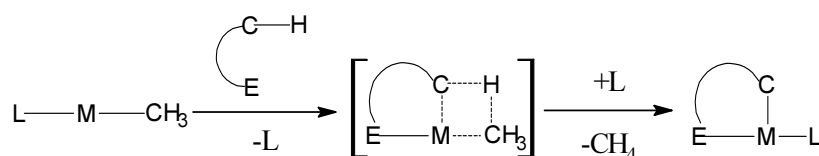


Рис. 14. Вторая стадия циклометаллирования: метатезис σ -связи [91].

2.2.2.2 Иридиевые прекурсоры

Синтез ЦМК иридия(III), в основном, осуществляется по нижеследующей схеме (рис. 15). Из подходящего соединения иридия получают нейтральный димерный ЦМК с мостиковыми атомами хлора $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2]$. Димеры имеют постоянный состав, устойчивы на воздухе, но довольно плохо растворяются в большинстве органических растворителей. Поэтому, как правило, в современных работах их тщательно не характеризуют и используют в дальнейших превращениях без дополнительной очистки. Димеры могут быть превращены в разнообразные бис- и трис-циклометаллированные моно- и разнолигандные комплексы иридия(III).

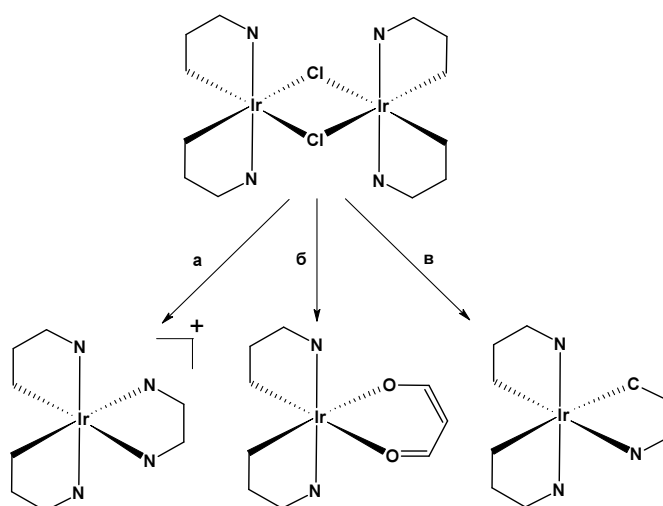


Рис. 15. Взаимодействие димерного комплекса иридия(III) с различными донорными лигандами: **а** – производными 2,2'-бипиридина, **б** – β -дикетонами, **в** – $C^{\wedge}N$ лигандами.

Для синтеза димерных комплексов разработано несколько способов, различающихся, в основном, источником иридия (прекурсором).

2.2.2.2.1 Соединения иридия(III)

Среди производных трехвалентного иридия в качестве прекурсоров при ЦМ применяют $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также комплексы-сольваты Ir(III).

2.2.2.2.1.1 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (метод Ноноямы)

При кипячении $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ с избытком бензо[h]хинолина (**bhq**) в 2-метоксиэтаноле в течение 24 ч с последующим несложным выделением продукта впервые получен с выходом 40% димерный комплекс состава $[\text{Ir}(\text{bhq})_2(\mu\text{-Cl})_2]$ [97]. Позднее за счет замены растворителя на смесь 2-этоксиэтанола и воды (3/1 об.) и $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ на $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а также проведения реакции в инертной атмосфере для комплекса с ppy удалось достичь выхода 72% [98]. С метил-замещенными ppy и bhq выход как правило не превышает 50% [99] (прил. табл. 1). Однако, в некоторых случаях выход димера очень высок (до 90%) [42, 43].

Циклометаллирование трихлоридом иридия, по-видимому, протекает по механизму электрофильного замещения. В ходе этого процесса выделяется протон (соляная кислота), и потому важно присутствие основания, которое его удалит из сферы реакции. Таким основанием в методе Ноноямы служит сам лиганд, добавляемый в большом избытке [97, 98]. Это оправдано при использовании дешевых простых лигандов, однако в случае сложных дорогих лигандов это влечет за собой дополнительные стадии выделения и очистки избытка лиганда.

Проблема связывания протона может быть решена добавлением в реакционную смесь подходящего основания [91, 100]. Наиболее популярен ацетат натрия [101-103], используют также третичные амины [104-106] и карбонат калия [107-109].

2.2.2.2.1.2 Ацетат иридия

Помимо этого, при ЦМ по механизму электрофильного замещения важна также природа уходящей группы. В идеале эта группа должна легко удаляться, а также иметь возможность связывать выделяющийся протон. В связи с этим, в ряде работ [91, 100, 110, 111] рекомендуют использование ацетатов металлов в качестве металлирующих агентов. Ацетат-ион связывает протон в слабодиссоциирующую уксусную кислоту. Кроме этого, как показали недавние квантово-химические расчеты [112], ацетат-ион за счет водородных связей стабилизирует переходное состояние при циклопалладировании.

Ацетат иридия – известное и очень интересное соединение [113]. Комплекс, получающийся при кипячении в инертной атмосфере свежесожденного гидроксида иридия(IV) в ледяной CH_3COOH , имеет тримерное строение с атомом кислорода в центре треугольника (рис. 16). Подобное строение имеют также ацетаты других трехзарядных ионов металлов (Cr, Fe, Mn, Co, Rh).

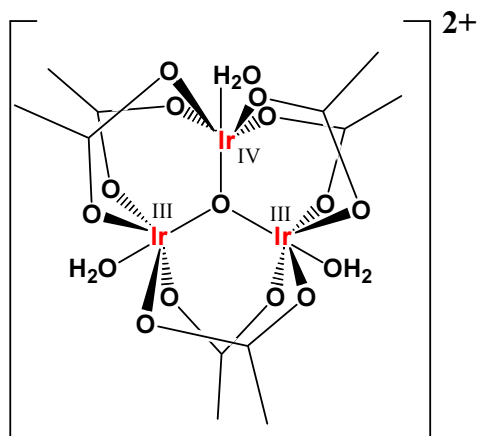


Рис. 16. Строение ацетата иридия(III,III,IV).

Ацетат иридия при электрохимическом окислении претерпевает сложные превращения, затрагивающие различные иридиевые центры и сопровождающиеся изменениями окраски от зеленой через красную и фиолетовую к темно-синей и голубой. К сожалению, нет никаких данных об использовании этого комплекса в качестве металлирующего агента.

2.2.2.2.1.3 Комплексы-сольваты иридия(III)

Известен ряд комплексов-сольватов иридия(III) с такими лигандами, как ДМСО, ацетонитрил, ТНТ (тетрагидроотиофен) и т.п. Так, с ДМСО образуются комплексы *цис*-, *транс*- $\text{H}[\text{IrCl}_4(\text{ДМСО})_2]$ и $[\text{IrCl}_3(\text{ДМСО})_3]$ (рис. 17). *Цис*-комплекс образуется при кипячении с обратным холодильником $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в избытке ДМСО в течение 26 ч (выход 40%) [114, 115]. Побочно здесь образуется нейтральный комплекс $[\text{IrCl}_3(\text{ДМСО})_3]$. Его выход можно повысить до 40%, если реакцию проводить в атмосфере кислорода. *Транс*-комплекс образуется при взаимодействии трихлорида иридия с ДМСО при комнатной температуре как минимум в течение суток [114-116]. Выход составляет 40-52%. По данным ИК-спектроскопии, в *цис*- и *транс*-комплексах ДМСО связан с иридием через атом серы. В нейтральном комплексе две молекулы ДМСО связаны через серу, а одна – через кислород. Методом РСА исследовали *транс*-комплекс и подтвердили *транс*-конфигурацию [116, 117]. *Цис*-изомер переходит в *транс*-изомер в значительной степени при выдерживании твердого препарата в течение нескольких месяцев или при нагревании в метаноле в течение 24 ч. Обратный процесс протекает при нагревании *транс*-комплекса в водном ДМСО [114].

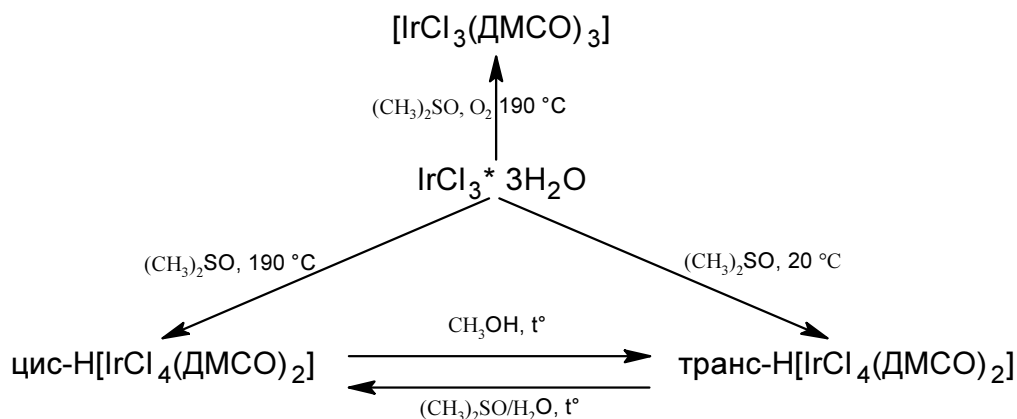


Рис. 17. Схема образования различных комплексов-сольватов иридия(III) с ДМСО.

Несмотря на аналогию с рутением(II), нет данных об использовании комплексов иридия(III) с ДМСО в реакциях циклометаллирования. В работе [117] сообщается о получении соединения, в котором одна молекула ДМСО заменилась на имидазол при кипячении в течение 1 ч *транс*-комплекса с имидазолом; выход составил 26%.

Получены и охарактеризованы с помощью ИК-спектроскопии комплексы состава $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}_2(\text{NO}_2)]$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cl}(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3\text{CN})_5(\text{NO}_2)](\text{PF}_6)_2$ [118]. Нейтральный комплекс синтезировали обработкой раствором нитрита серебра ацетонитрильного раствора $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; остальные – при кипячении в течение 3-х часов нейтрального комплекса с KPF_6 .

В работе [119] неожиданно для авторов получили комплекс $[\text{IrCl}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ при кипячении в течение 4 ч $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$ с избытком Me_3SiI в CH_3CN . Выход составил 45%. Соединение изучали с помощью ИК-спектроскопии и РСА.

Комплекс *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{THT})_3]$, получающийся с высоким выходом (85-91.5%) при кипячении в течение 12 ч $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и ТНТ (тетрагидротиофен) [120, 121], используется для синтеза комплексов $\text{Ir}(\text{аллил})_3$ [121], циклометаллированных комплексов с Р-донорными [122] и N-донорными [123] лигандами. Выходы средние: 35-50%.

Рассмотренные комплексы-сольваты иридия(III) не исчерпывают всех таких соединений, однако, даже с этими комплексами примеров циклометаллирования немного.

2.2.2.2.2 Соединения иридия(I)

Соединения иридия(III) обладают крайне высокой инертностью. Вполне вероятно, что низкие выходы циклометаллированных комплексов связаны с этим фактом. Комплексы соединения иридия(I) более реакционноспособные, и можно ожидать менее жестких условий протекания ЦМ, а также более высоких выходов.

Наиболее распространены в качестве металлирующих агентов комплексы иридия(I) с олефинами и диенами: $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COE – циклооктен, COD – 1,5-циклооктадиен) [91, 124, 125]. В основном, их применяют для реакций с Р,С-донорными лигандами [91, 126-128].

В работе [129] пытались получить ЦМК иридия(III) с 6-фенил-2,2'-бипиридилем, – в котором все три ароматических кольца связаны с иридием. Использование в качестве металлирующих агентов $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ не привело к успеху: образовывалась сложная смесь продуктов. Применение прекурсора с очень лабильным лигандом (этиленом) позволило получить желаемый продукт с выходом 63%.

Ряд работ посвящен синтезу одновалентных комплексов иридия с ДМСО. Из $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$ получают $[\text{Ir}(\text{ДМСО})_3\text{Cl}]$, который можно в одну стадию превратить в димер

$[\text{Ir}(\text{DMCO})_2\text{Cl}]_2$ [130]. $[\text{Ir}(\text{DMCO})_3\text{Cl}]$ может присоединять воду, а также N- и P-донорные лиганды: как монодентатные, так и бидентатные [130, 131].

В качестве иридийсодержащего прекурсора можно использовать $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})]_2$ [132, 133]. Однако, пентаметилциклопентадиен не может быть удален из координационной сферы иридия.

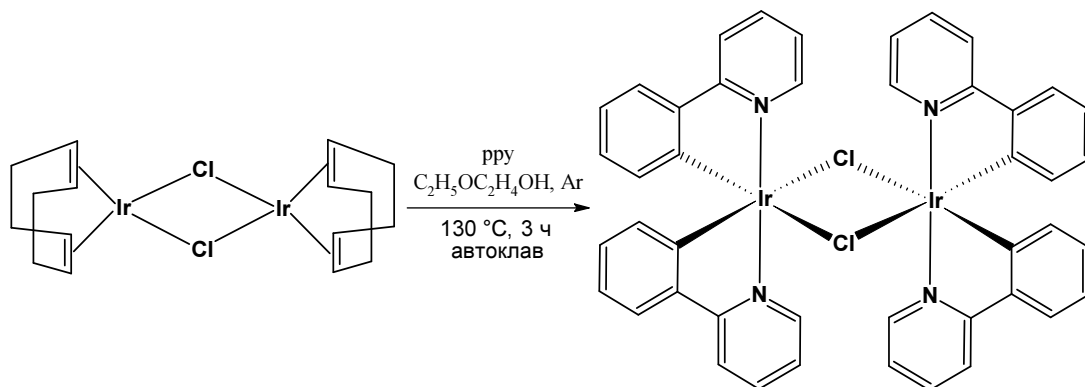


Рис. 18. Схема получения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Недавно предложили способ получения с высокими выходами (> 90%) хлоридного димера $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}]_2$ из $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ [134]. Для этого в атмосфере аргона в запаянной ампуле нагревали 3 ч в 2-этоксиэтаноле $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ с 4-мя эквивалентами $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лиганда при 130 °C (рис. 18). Авторы не изучали механизм реакции, хотя представляется весьма интересным выяснить, влияет ли димерная структура прекурсора на выход целевого продукта.

2.2.2.3 Бис-ЦМК иридия(III)

Еще в работе [97] установили, что димерный комплекс под действием донорных лигандов разрушается и образуется разнолигандный трис-комплекс. Это обстоятельство оказалось чрезвычайно полезным при синтезе разнообразных бис-циклометаллированных комплексов иридия(III).

2.2.2.3.1 Синтез

Реакцию димера с $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ и $\text{O}^{\wedge}\text{N}$ лигандами чаще проводят в присутствии Na_2CO_3 в 2-этоксиэтаноле при 135 °C в течение нескольких часов. Карбонат натрия необходим для отрыва протона и обеспечения координации дополнительного лиганда к иону иридия. Производные 2,2'-бипиридина и другие $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганды реагируют с димером в более мягких условиях без добавления основания (табл. 1 прил.). Несмотря на устойчивость исходного и конечного соединения по отношению к кислороду, реакцию проводят в инертной атмосфере, поскольку считается, что процесс проходит через образование чувствительного к O_2 интермедиата [43, 98]. Присоединение производных бипиридила происходит, как правило, с высоким выходом (60-90%) [135], производных ацетилацетона – со средним

(30-70%) [43, 136]. С отдельными лигандами комплексы получаются в более мягких условиях (рис. 7): с асас выход 40-70% [137], с pic – до 90% [138].

Превращение димерного комплекса в мономерный под действием солей серебра обсуждается в работе [139]. Реакция трифлата (трифторметансульфоната) серебра с димером проходит при комнатной температуре за 1 ч. С выходом 85-95% получаются мономерные комплексы, в которых позиции хлоров занимают молекулы растворителя (H₂O, CH₃CN, ДМСО). Авторы отмечают, что из данных соединений за счет наличия легко уходящих групп с высоким выходом могут быть синтезированы комплексы с различными донорными лигандами.

2.2.2.3.2 Модификация

ЦМК иридия(III) настолько устойчивы, что могут выступать в качестве субстратов в различных реакциях. В работе [140] получали биядерные комплексы иридия(III) путем кросс-сочетания по Сузуки двух одинаковых моноядерных комплексов. Однако, выход данной стадии невысок: 40%. Авторам работы [141] удалось за счет применения различных мостиковых лигандов с остатками бипиридила на концах получить с выходом > 65% биядерные комплексы Ir(III) и Ru(II). В работе [142] синтезировали с выходами > 75% биядерные комплексы Ir(III)/Ir(III), Ir(III)/Re(I) с мостиковыми сложноэфирными группами. Реакции проходили при длительном кипячении, и большие выходы подтверждают высокую стабильность ЦМК Ir(III). В недавней работе [143] получены биядерные комплексы Ir(III)/Eu(III) с мостиковыми лигандами – производными 5-(2-пиридил)-пиразола. Соединения излучают белый свет.

Таким образом, синтез бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) в настоящее время осуществляется в основном по схеме: IrCl₃·3H₂O – димер – бис-циклометаллированный комплекс. Для некоторых целей необходимо получать трис-циклометаллированные комплексы. Эта задача в настоящее время решается несколькими способами.

2.2.2.4 Трис-ЦМК иридия(III)

2.2.2.4.1 Синтез

Впервые *fac*-[Ir(ppy)₃] получили как побочный продукт при синтезе димера [Ir(ppy)₂(μ-Cl)]₂ [144]. Он выделен при упаривании промывных жидкостей с выходом 10%. Позднее та же группа разработала метод получения трис-комплексов из Ir(асас)₃ с более высокими выходами (40-70%) [145]. Реакция проходит в жестких условиях: кипячение в глицерине (290 °C) в течение нескольких часов в токе инертного газа. Использование иридиевого прекурсора с бидентатным лигандом (ацетилацетоном) предотвращает

образование димера. В работе [146] предложенный метод расширили на более сложные лиганды. Трис-комплексы образуются с довольно низкими выходами (11-45%). Ввиду высоких температур реакций в этих случаях получают более термодинамически стабильные *fac*-изомеры. Их можно также синтезировать через димерный комплекс (рис. 19).

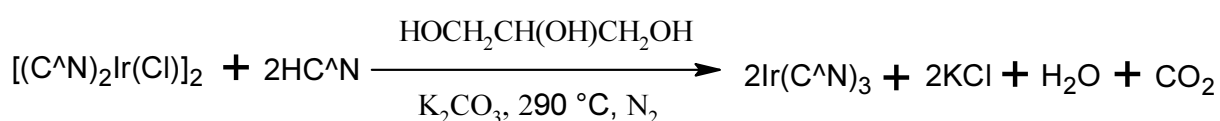
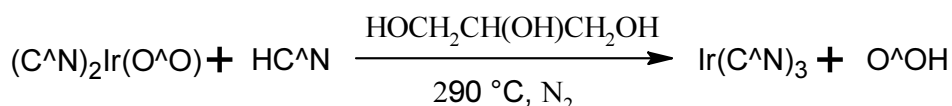
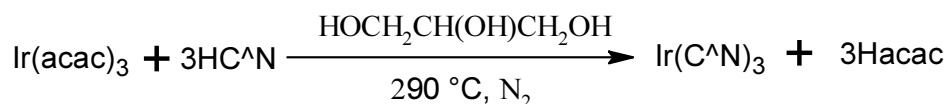


Рис 19. Способы синтеза *fac*-трис-комплексов иридия(III).

Синтез *mer*-изомера необходимо проводить либо при невысокой температуре (120-150 °C), либо в присутствии солей серебра [42, 147, 148]. Однако, избыток ионов серебра сильно снижает выход реакции (до 8%) [42, 149]. Предложен способ синтеза в мягких условиях (< 100 °C) с выходами 55-85% *mer*-изомера [150]. Прекурсором является $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-OH})]_2$ (рис. 20).

В растворе под действием излучения или тепла *mer*-изомер переходит в более термодинамически стабильный *fac*-изомер, тогда как обратное превращение невозможно. Меньшую термодинамическую устойчивость *mer*-изомера связывают, главным образом, с сильным *транс*-влиянием арильных групп, находящихся друг напротив друга в структуре комплекса [42].

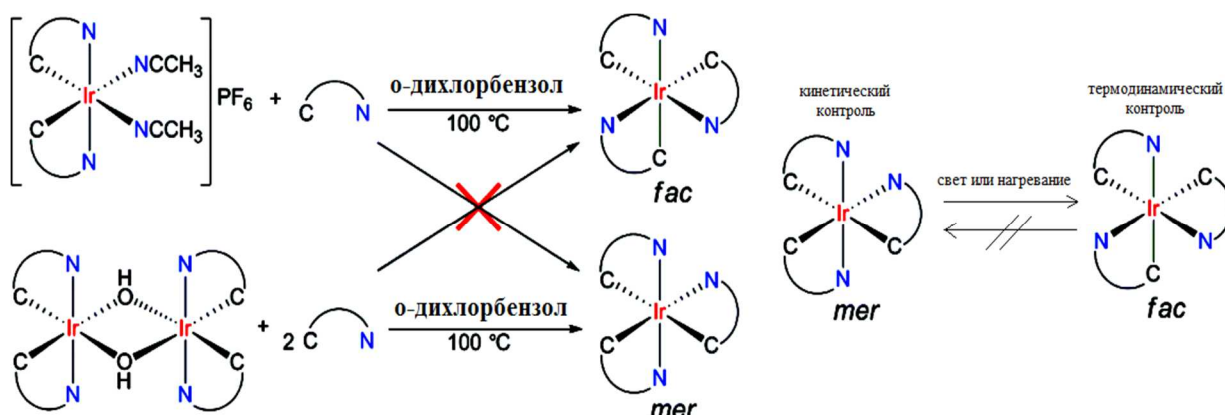


Рис. 20. Способ синтеза *mer*-трис-комплексов иридия(III) и его превращение в *fac*-изомер.

2.2.2.4.2 Модификация

Трис-комплексы, также как и бис-комплексы, могут претерпевать различные превращения без разрушения связей Ir-C и Ir-N. В работе [151] исследовали реакции электрофильного замещения *fac*-трис-комплексов иридия(III). получены неожиданные результаты: галогенирование, нитрование, формилирование и ацилирование *fac*-[Ir(ppu)₃] и *fac*-[Ir(tpu)₃] проходит региоселективно в положение 5 бензольного кольца с очень высокими выходами (до 96%). Замещению подвергаются сразу все три лиганда.

Анализ данных литературы показывает, что на сегодняшний день существует довольно развитая синтетическая схема получения разнообразных ЦМК иридия(III). Стадии а – в (рис. 15) хорошо проработаны в литературе и с большинством лигандов протекают с высокими выходами. В то же время, получение димеров ([Ir(C^N)₂(μ-Cl)]₂) сопряжено с рядом трудностей. С помощью метода Нооямы (самого популярного на сегодняшний день) удастся синтезировать комплексы, где ЦМ лиганды обладают широким спектром функциональных заместителей. Однако, в некоторых случаях выходы димеров невысоки (10-20%). Кроме того, данный метод предполагает использование избытка зачастую дорогих (или трудно синтезируемых) C^N лигандов в качестве оснований для нейтрализации выделяющейся в ходе реакции соляной кислоты. Поэтому до сих пор ведутся поиски подходящих иридиевых прекурсоров для синтеза из них димерных комплексов с необходимыми выходами и минимальными издержками.

Среди уже разработанных методов наиболее перспективным представляется синтез димеров из [Ir(COD)Cl]₂, осуществляемый быстро и с высокими выходами (> 90%). В качестве новых прекурсоров для синтеза интересен ацетат иридия, для которого, по аналогии с Pd(OAc)₂, реакции ЦМ могут протекать легко. Однако, применение ацетата иридия может быть осложнено вследствие его трехядерной структуры.

2.2.3 Оптические свойства ЦМК иридия(III)

Химия ЦМК иридия(III) интенсивно развиваются уже более 10 лет, главным образом, благодаря уникальным люминесцентным свойствам комплексов Ir(III). Известно, что иридиевые комплексы способны испускать во всем видимом диапазоне, причем «настройка» длины волны люминесценции достигается варьированием электрон-донорных (акцепторных) свойств лигандов [152, 153]. В данном разделе Обзора будут описаны существующие закономерности влияния природы лигандов на фотофизические свойства ЦМК иридия(III).

2.2.3.1 Примитивная фотофизика комплексов

Процессы, происходящие при поглощении и испускании излучения, легче проиллюстрировать с помощью диаграммы Яблонского (рис. 21).

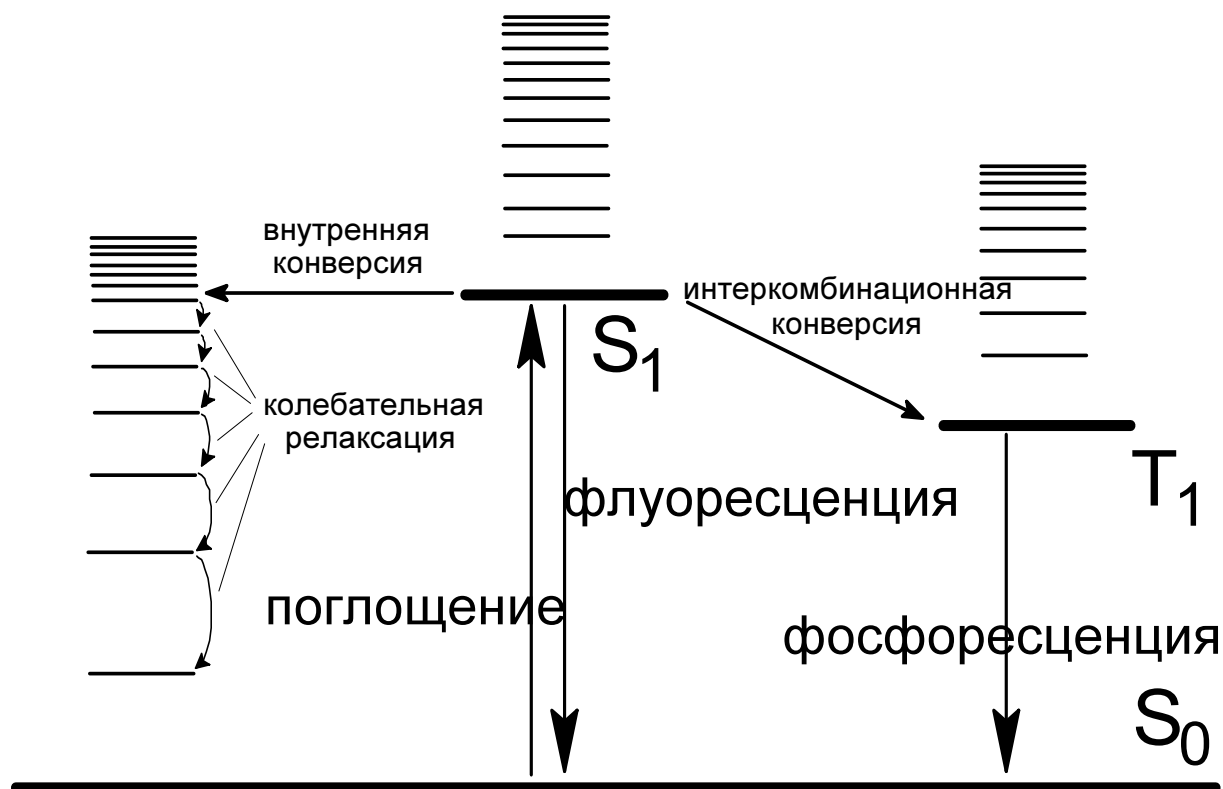


Рис. 21. Диаграмма Яблонского.

Абсорбция кванта света вызывает переход молекулы комплекса из основного электронного состояния S_0 в синглетное возбужденное S_1 . Избыточная энергия молекулы может быть выделена за счет излучательного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценция) и безызлучательных процессов (внутренняя конверсия и колебательная релаксация). Также может происходить перенос энергии из S_1 в низшее триплетное состояние T_1 (интеркомбинационная конверсия). Переходы $S_1 \rightarrow T_1$ и излучательный переход $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция) запрещены правилами отбора по мультиплетности. Однако, за счет спин-орбитального взаимодействия (СОВ) их вероятность повышается [154].

2.2.3.2 Природа возбужденного состояния

Несколько научных групп с использованием электронной спектроскопии высокого разрешения установили, что люминесценция ЦМК иридия(III) происходит из состояния T_1 (рис. 22) [155-157]. Оно, в сущности, представляет собой триплетный уровень $C^{\wedge}N$ лигандов ($^3\pi-\pi^*$) с примесью синглетного, полученного в результате переноса заряда с металла на лиганды ($^1\Pi ZML$).

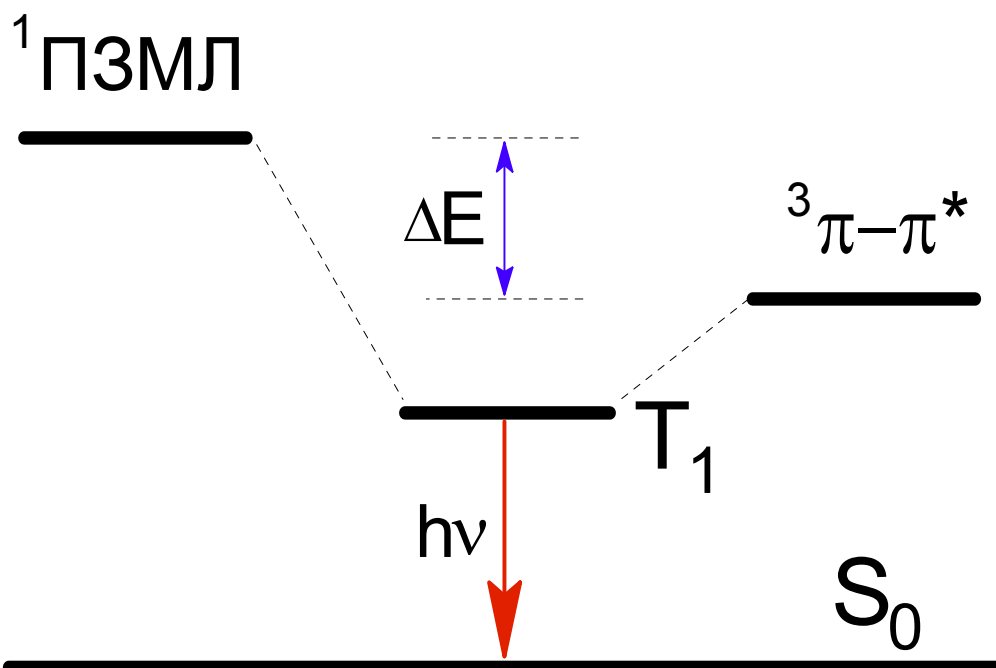


Рис. 22. Смещение уровней $^1\Pi_{3ML}$ (перенос заряда с металла на лиганд) и $^3\pi-\pi^*$ (триплетный уровень лиганда); ΔE – разница между энергиями $^1\Pi_{3ML}$ и $^3\pi-\pi^*$.

В связи с этим, полная волновая функция низшего возбужденного состояния Ψ_{T_1} в рамках первого порядка теории возмущений выражается следующим образом (1).

$$\Psi_{T_1} = \sqrt{1 - \alpha^2} |^3\pi - \pi^*\rangle + \alpha |^1\Pi_{3ML}\rangle \quad (1),$$

где α – коэффициент, количественно характеризующий вклад синглетного состояния $^1\Pi_{3ML}$ в T_1 . Его можно оценить по формуле (2).

$$\alpha = \frac{\langle ^3\pi - \pi^* | H_{COB} | ^1\Pi_{3ML} \rangle}{\Delta E} \quad (2),$$

где ΔE – разница между энергиями $^3\pi-\pi^*$ и $^1\Pi_{3ML}$, $\langle ^3\pi - \pi^* | H_{COB} | ^1\Pi_{3ML} \rangle$ – матричный элемент COB, определяемый формулой (3).

$$\langle ^3\pi - \pi^* | H_{COB} | ^1\Pi_{3ML} \rangle = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{f_{^3\pi-\pi^*} \nu_{^1\Pi_{3ML}}}{f_{^1\Pi_{3ML}} \nu_{^3\pi-\pi^*}}} \Delta E \quad (3),$$

где $f_{^3\pi-\pi^*}$ и $f_{^1\Pi_{3ML}}$ – силы осцилляторов электронных переходов на уровни $^3\pi-\pi^*$ и $^1\Pi_{3ML}$, $\nu_{^3\pi-\pi^*}$ и $\nu_{^1\Pi_{3ML}}$ – соответствующие частоты, а множитель $\frac{1}{3}$ учитывает различие в мультиплетности уровней. Следовательно, α может быть представлен формулой (4).

$$\alpha = \sqrt{\frac{1}{3} \frac{f_{^3\pi-\pi^*} \nu_{^1\Pi_{3ML}}}{f_{^1\Pi_{3ML}} \nu_{^3\pi-\pi^*}}} \quad (4).$$

Появление синглетной составляющей в изначально триплетной волновой функции состояния $^3\pi-\pi^*$ приводит к значительным изменениям фотофизических свойств комплексов. Сила осциллятора $f_{^3\pi-\pi^*}$, а также квантовый выход фосфоресценции заметно увели-

чиваются [156]. Из выражения (2) следует, что чем сильнее COB и чем меньше ΔE , тем больше параметр α , т.е. вклад синглетного состояния $^1\Pi_{3/2}$ в T_1 . В ЦМК иридия(III) металл ($5d^6$ элемент) обеспечивает сильное COB. C^N лиганды (формально отрицательно заряженные) являются ярко выраженными σ -донорами электронной плотности по связи C – Ir. Это приводит к стабилизации состояния $^1\Pi_{3/2}$ и, следовательно, к уменьшению разницы между энергиями $^1\Pi_{3/2}$ и $^3\pi-\pi^*$ (рис. 22) [153]. В результате, α увеличивается. По оценкам [156], для комплексов $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ и $[\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{bpy}]^+$ α , соответственно, равны 0.085 и 0.053, тогда как сходные комплексы других металлов имеют существенно меньшие значения α : 0.017 для $[(\text{ppy})\text{Re}(\text{CO})_4]$ и 0.016 для $[\text{Rh}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$. Таким образом, представленные данные свидетельствуют, что основная причина люминесцентных свойств ЦМК иридия(III) – большой вклад синглетного состояния $^1\Pi_{3/2}$ в излучающее T_1 .

Рассмотрение граничных орбиталей иридиевых комплексов также дает представление о характере возбужденного состояния. Согласно квантово-химическим расчетам в рамках DFT (B3LYP, 6-31G*, ECP) [158], доля d-орбиталей иридия (d_{z^2}) в ВЗМО комплекса *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ составляет приблизительно 50%, остальное – орбитали лиганда, причем локализованные на фенильном фрагменте (рис. 23).

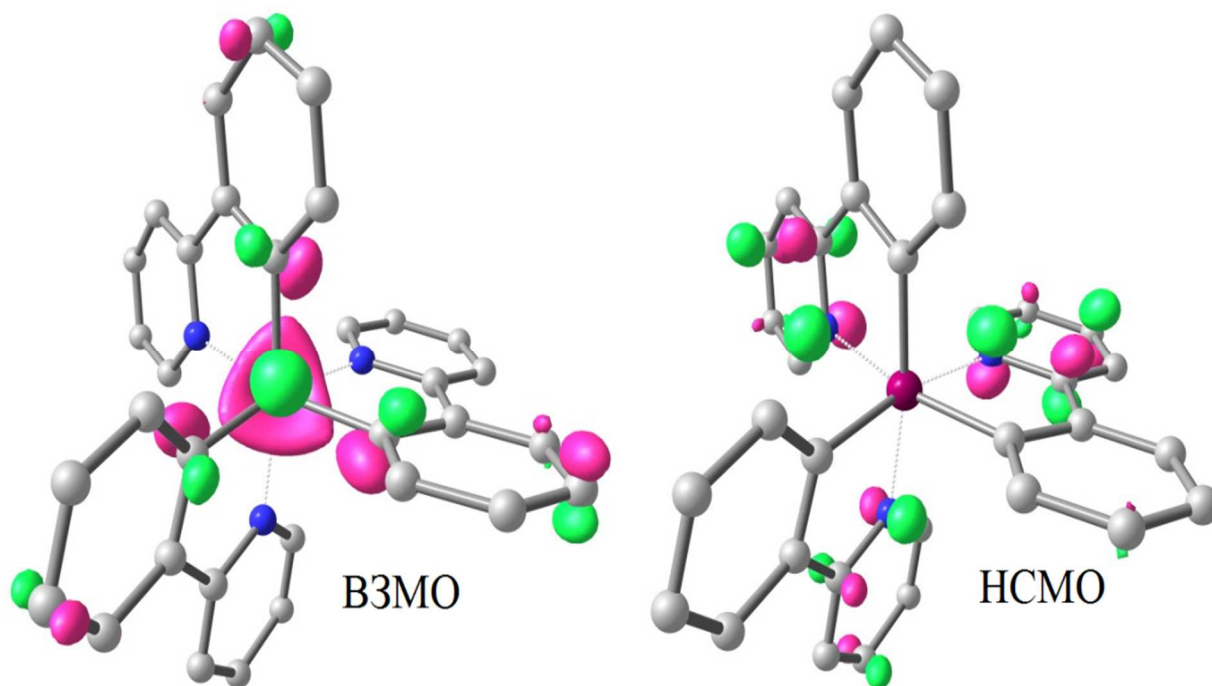


Рис. 23. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО для *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$.

НСМО, напротив, локализована практически полностью ($> 90\%$) на пиридиновом кольце ppy с малым участием орбиталей иридия. Такая ситуация характерна для всех трис-ЦМК иридия(III) с подобными лигандами [152].

Совместный вклад орбиталей металла и ЦМ лигандов в ВЗМО и НСМО также может свидетельствовать о смешении уровней в возбужденном состоянии. Сравнение люминесцентных спектров *fac*-[Ir(ppy)₃], [(ppy)₂Ir(асас)] и [(ppy)Pt(асас)] показало [152], что максимум испускания платинового комплекса сдвинут в УФ область по сравнению с остальными соединениями. Кроме того, в самом спектре значительно лучше, чем у иридиевых комплексов, проявляется колебательная структура. Излучение из состояний ПЗМЛ имеет гауссову форму линий в спектре, а наличие колебательной структуры – признак испускания с триплетного уровня лиганда. В совокупности с упомянутым гипсохромным сдвигом этот факт позволил предположить для [(ppy)Pt(асас)] меньшую степень смешения ¹ПЗМЛ и ³π-π*, чем в ЦМК иридия(III). Расчеты (DFT) показали большой вклад орбиталей асас в ВЗМО комплекса Pt(II). В случае [(ppy)₂Ir(асас)] состав ВЗМО аналогичен *fac*-[Ir(ppy)₃].

2.2.3.3 Люминесцентные свойства

2.2.3.3.1 Контроль энергии испускаемого излучения

Низшее возбужденное состояние T₁ ЦМК иридия(III), как показано выше (рис. 22), образуется при смешении ¹ПЗМЛ и ³π-π*, причем преимущественный вклад вносит триплетный уровень C[^]N лигандов. В случае *fac*-[Ir(ppy)₃] изменение энергии состояния ³π-π* за счет применения другого лиганда приводит к сдвигу по энергетической шкале уровня T₁ и, соответственно, максимума фосфоресценции в спектре.

2.2.3.3.1.1 Влияние природы C[^]N лигандов

Исследование большого числа ЦМК на основе ppy показало, что введение электрон-донорных групп (ЭДГ) в фенильный фрагмент лиганда вызывает батохромный сдвиг максимума испускания, тогда как подобные заместители в пиридиновом кольце приводят к гипсохромному сдвигу. Модификация указанных участков ppy электрон-акцепторными группами (ЭАГ) сопровождается противоположными эффектами [152].

Объяснение следует из распределения граничных орбиталей по структурным единицам таких комплексов (рис. 24). ЭДГ в бензольном кольце ppy дестабилизируют ВЗМО, практически не затрагивая НСМО, и смещает эмиссию в красно-оранжевую область спектра, тогда как ЭАГ оказывают обратное действие. Введение ЭДГ в пиридиновое кольцо ppy дестабилизирует НСМО, не изменяя значительно энергию ВЗМО, что приводит к сдвигу максимума испускания в фиолетовую часть спектра. ЭАГ в данном случае оказывают противоположное воздействие. Алкильные заместители в ppy обычно вызывают

сдвиг на 5-10 нм, атомы фтора – на 15-20 нм. Мезомерные доноры (OR, NR₂) обеспечивают смещение максимума люминесценции на 40-50 нм [152, 153].

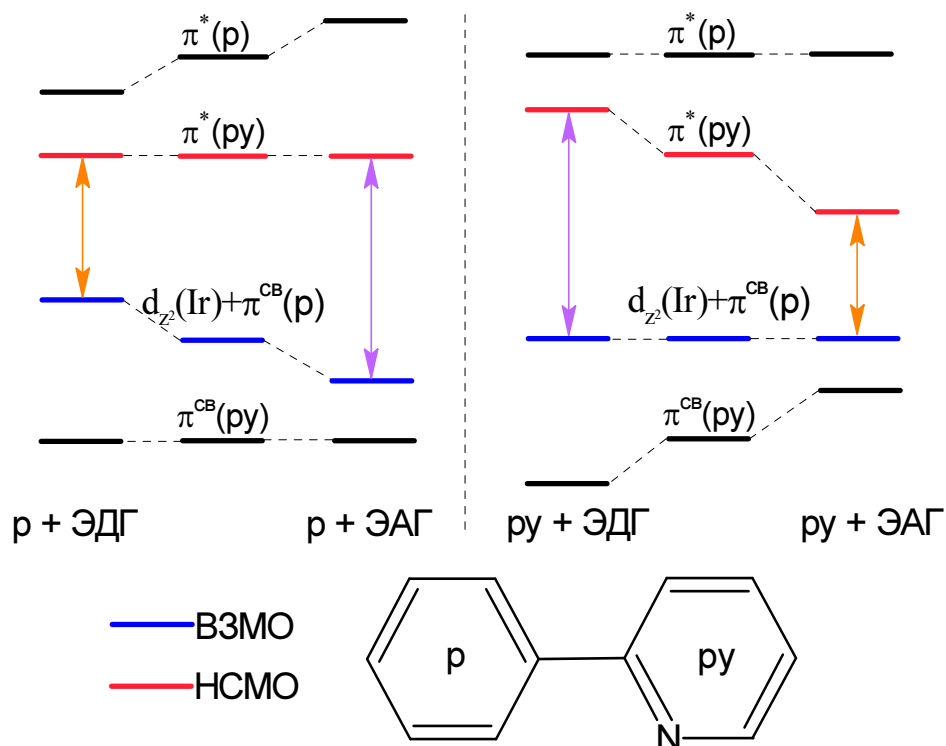


Рис. 24. Влияние модификации C^N лигандов электрон-донорными (ЭДГ) / акцепторными (ЭАГ) группами на энергии ВЗМО и НСМО.

Батохромный сдвиг эмиссии комплексов может быть получен за счет расширения сопряженной системы C^N лигандов. Замена в ppy пиридила на хинолил, равно как и фенила на нафтил приводит к смещению спектра испускания в длинноволновую область на 80-100 нм (табл. 4). Добавление в сопряженную систему еще одного бензольного кольца сопровождается менее значительным (40-45 нм) сдвигом [159].

Таблица 4.

Влияние структуры C^N лигандов на энергию испускаемого излучения для комплексов состава [Ir(C^N)₂(acac)].

C ^N	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}}$, нм
	515
	622
	664
	523
	604
	651

По всей вероятности, эти изменения в спектрах люминесценции вызваны стабилизацией уровня ³π-π* за счет лучшей делокализации возбужденного состояния в комплексах с лигандами, имеющими расширенную сопряженную систему. Неравноценный сдвиг максимумов испускания при добавлении новых бензольных колец, по-видимому, связан с

частичным нарушением плоского строения лигандов, приводящим к менее эффективному сопряжению ароматических фрагментов [159].

Природа гетероциклической части C^N лигандов оказывает значительное влияние на фотофизические свойства ЦМК иридия(III). Комплекс с 1,2-дифенилбензимидазолом (**pbi**), более сильным восстановителем, чем ppy, излучает при меньших энергиях ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}} = 523$ нм, см. табл. 4), чем [(ppy)₂Ir(acac)] ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}} = 515$ нм). Это согласуется с более высоким положением триплетного уровня для ppy по сравнению с pbi [80]. Лиганды с еще большими энергиями триплетов, например, 1-фенилпиразол (**ppz**) – E_T = 3.26 эВ против 2.88 эВ для ppy [152], – должны обеспечивать для соответствующих иридиевых комплексов испускание в области близкой УФ. Соединение *fac*-[Ir(ppz)₃] действительно люминесцирует при 414 нм, однако, интенсивность излучения падает практически до нуля при комнатной температуре [160]. Такое поведение комплекса связывают с термическим заселением при 298 К высоко лежащих возбужденных уровней, релаксирующих безызлучательно. До сих пор положительно не решен вопрос о природе этих состояний. Это могут быть состояния ПЗМЛ, как в сходных комплексах осмия(II). Однако, нельзя исключать и состояний поля лигандов (диссоциативные, как в комплексах двухвалентного рутения), так как энергия связи Ir-C сравнима с энергией триплетного уровня *fac*-[Ir(ppz)₃] (3.0 эВ или 290 кДж/моль) [152]. Для предотвращения передачи поглощенной энергии на диссоциативные уровни ЦМК иридия(III) используют особые C^C лиганды: гетероциклические карбены. Энергия связи этих соединений с металлом значительно выше энергии диссоциативных уровней, и перенос возбуждения на них не происходит [161]. В настоящее время данная тематика интенсивно развивается, однако, подробное рассмотрение этих комплексов выходит за рамки настоящего обзора.

2.2.3.3.1.2 Закономерности в разнолигандных комплексах

В ЦМК иридия(III) состава [Ir(C^N)₂(L^X)] можно независимо варьировать положение уровней ¹ПЗМЛ и ³π-π*. Если триплетный уровень L^X лиганда выше, чем у C^N, то локализация граничных орбиталей в таком комплексе мало отличается от трис-комплексов (см. рис. 23) [152]. Данный факт, в частности, обнаружили при изучении серии комплексов состава [Ir(dfppy)₂(L^X)] (dfppy = 2-(2,4-дифторфенил)пиридин, L^X – см. табл. 5) [162]. Увеличение энергии эмиссии (от 505 до 468 нм) сопровождалось заметным ростом E_{ок} от 1.03 до 1.45 В, тогда как потенциал восстановления изменялся от -1.99 до -2.05 В. Т.е. в ряду лигандов (табл. 5) наблюдается снижение энергии ВЗМО, без значительного изменения НСМО. Это приводит к дестабилизации состояния ¹ПЗМЛ (его энергия определяется разницей между энергиями ВЗМО и НСМО), росту энергетической щели

ΔE и, согласно формуле (2), уменьшению параметра α . Эти изменения отражаются на интенсивности флуоресценции: квантовый выход для комплекса с фосфорсодержащим лигандом оказался в 3.5 раза меньше, чем у других членов ряда.

Таблица 5.

Влияние вспомогательного лиганда на энергию испускаемого излучения и окислительно-восстановительный потенциал для комплексов состава $[\text{Ir}(\text{dfppy})_2(\text{L}^{\wedge}\text{X})]$.

$\text{L}^{\wedge}\text{X}$				
$\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}}$, нм	505	492	480	468
$E_{\text{ох}}$, В (отн. СВЭ)	1.03	1.18	1.35	1.45

Если энергия триплетного уровня $\text{L}^{\wedge}\text{X}$ лиганда ниже, чем у $\text{C}^{\wedge}\text{N}$, то такой лиганд также будет вовлечен в процесс испускания. Типичный класс такого рода соединений – производные 2,2'-бипиридина (**bpy**) – $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганды. В ЦМК состава $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$ ВЗМО, как и во всех рассмотренных ранее комплексах, состоит из d-орбиталей металла и π -орбиталей ppy (рис. 25) [163]. НСМО же в основном сосредоточена на bpy ($> 90\%$) с небольшим участием металла, причем граничные орбитали ортогональны друг другу. Низшее возбужденное состояние в этом комплексе образуется за счет смешения состояний $^1\text{ПЗМЛ}$ и $^3\pi\text{-}\pi^*$ ($^3\pi\text{-}\pi^*$ характеризует электронный переход между $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ и $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лигандами).

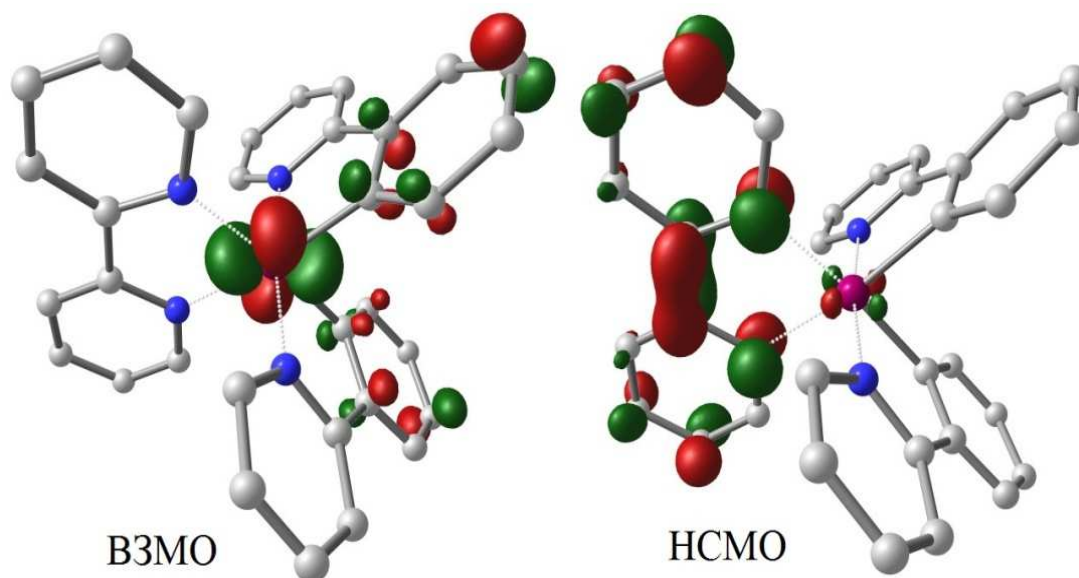


Рис. 25. Граничные орбитали ВЗМО и НСМО для $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{bpy})]^+$.

В люминесцентных спектрах такого рода комплексов характер возбужденного состояния проявляется в больших стоксовских сдвигах ($4000 - 6000 \text{ см}^{-1}$). Кроме того, очень

часто наблюдается сильный гипсохромный сдвиг (ок. 100 нм) максимума испускания при охлаждении раствора комплекса от 298 до 77 К. Смещение вызвано реорганизацией молекул растворителя при комнатной температуре, приводящей к стабилизации состояния $^1\Pi_{3M}$. При 77 К этот процесс не происходит, и энергия эмиссии повышается [152].

2.2.3.4 Абсорбционные свойства

Рассмотренные выше закономерности касаются в основном люминесцентных свойств ЦМК иридия(III). В настоящее время предпринимаются попытки использовать иридиевые комплексы в качестве фотосенсибилизаторов для солнечных элементов, а также для фотолиза воды. В работе [36], используя C^N лиганд с фрагментом кумарина, авторы добились в диапазоне 480-500 нм $\epsilon = 130000$ л/(моль·см). Однако, электронный переход, соответствующий этой полосе поглощения, происходит внутри C^N лиганда без участия металла. В качестве N^N лигандов испытывали 2,2'-бипиридин и 2,2'-бихинолин, причем увеличение размера сопряженной системы этого лиганда приводит к уменьшению МКП. Такие комплексы не годятся для применения в DSSC, так как в их структуре нет лиганда с «якорными» группами. Однако, даже в присутствии якорного лиганда, перенос энергии происходит не с донорного лиганда на акцепторный (как в классических ФС), а внутри донорного лиганда. Это значит, что такой электронный переход приведет к возбужденному состоянию, с которого невозможно инжектирование электронов в зону проводимости полупроводника. Следовательно, каким бы интенсивным ни был этот переход, для фотосенсибилизации он бесполезен.

В серии работ [35, 37], посвященных ЦМК иридия(III) с бис(арилимино)-аценафтенами в качестве N^N лигандов, рассматривается их возможное применение в качестве ФС в DSSC. Однако комплексы не содержат «якорных» лигандов, и электронные переходы, ответственные за длинноволновое поглощение (по данным расчетов) происходят между орбиталями, локализованными на N^N лиганде. Как и в рассмотренном выше случае, успешное применение такого красителя в ячейке Грэтцеля сомнительно.

Целенаправленное создание эффективного ФС на основе комплексов иридия(III) требует четкого представления о том, как природа лигандов влияет на абсорбционные свойства комплексов. Представленные в литературе положения (выявленные, главным образом, для органических красителей [164, 165]) зачастую оказываются непригодными для интерпретации поведения координационных соединений. В связи с этим, актуальной является задача установления закономерностей влияния электрон-донорных/акцепторных заместителей в лигандах на оптические и электрохимические свойства ЦМК иридия(III) на их основе.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Исходные вещества и растворители

В работе использовали следующие реактивы и растворители.

Неорганические вещества		Органические вещества (продолжение)	
HNO ₃ (конц.)	Марки хч	Йодистый метил	99% (Aldrich)
H ₂ SO ₄ (конц.)	Марки осч	<i>o</i> -Нитродифениламин	ч
HBr (конц.)	Марки хч	Триэтилфосфит	98% (Aldrich)
HCl (конц.)	Марки осч	Уксусная кислота (лед.)	ч
IrCl ₃ *3H ₂ O	99.9% (Aldrich)	1,10-Фенантролин	хч
KNO ₃	Марки хч	2-Фенилпиридин	98% (Aldrich)
KOH	Марки осч	<i>o</i> -Фенилендиамин	99% (Aldrich)
KBr	Марки хч	[(н-С ₄ Н ₉) ₄ N]ClO ₄	хч
K ₂ Cr ₂ O ₇	Марки чда	Растворители	
LiCl	Марки осч	H ₂ O	Дистиллированная
Na ₂ S ₂ O ₄	Марки чда	Ацетон	99.5%
Na ₂ S ₂ O ₅	Марки чда	Ацетонитрил	хч
NaOH	Марки чда	Бензол	99.5%
NH ₄ PF ₆	99.5% (Aldrich)	Гексан	99%
NH ₄ Cl	Марки осч	Диметилсульфоксид	99%
NaBH ₄	98% (Aldrich)	Дихлорметан	99.5%
Ar (газ)	хч	Диэтиловый эфир	99.5%
Органические вещества		Метанол	99%
Бензальдегид	ч	Хлороформ	99.5%
4-Диметиламинобензальдегид	ч	Этанол	96%, абс. (99.5%)
3,4-Диметоксибензальдегид	ч	Этилацетат	99%
2-Тиофенкарбальдегид	98% (Aldrich)	2-Этоксиэтанол	99%
4-Хлорбензальдегид	ч	Изопропанол	99%
3,4-Диаминобензойная кислота	97% (Aldrich)	CDCl ₃	99.8%
4,4'-Диметил-2,2'-бипиридин	99% (Aldrich)	(CD ₃) ₂ CO	99.9%
1,5-циклооктадиен	99% (Merck)	(CD ₃) ₂ SO	99.9%

Все коммерчески доступные препараты (за исключением некоторых) использовали без дополнительной очистки. Органические растворители перегоняли и высушивали (при необходимости) по стандартным методикам [166]. Ацетон и метанол подвергали простой перегонке при атмосферном давлении. Для удаления примесей воды и спирта дихлорметан и хлороформ выдерживали 10-12 ч над безводным CaCl_2 , затем перегоняли над свежей порцией CaCl_2 . Для осушения диметилсульфоксида его кипятили 2 ч над CaH_2 , затем перегоняли в вакууме водоструйного насоса над свежей порцией гидрида в атмосфере сухого аргона. 2-Этоксэтанол для очистки от пероксидов, спирта и воды пропускали через колонку с активированным Al_2O_3 (получен прокаливанием Al_2O_3 при температуре 500-600°C в течение 6 ч) либо выдерживали 10-12 ч над оксидом с последующей фракционной перегонкой над свежей порцией активированного Al_2O_3 .

Бензальдегид перед применением очищали от примеси бензойной кислоты перегонкой. Ледяную уксусную кислоту перед использованием выдерживали при температуре 4 °С до замерзания с последующим удалением выделившейся воды. Хлорид лития прокаливали в открытом тигле 1 ч и остужали в эксикаторе над P_2O_5 . Аргон осушали последовательным пропусканием через промывалку с H_2SO_4 (конц.), колонки с KOH и P_2O_5 . Следы кислорода удаляли с помощью щелочного раствора пирогаллола.

3.2 Методы исследования

В работе для установления состава и строения полученных веществ использовали следующие физико-химические методы анализа: спектроскопию ядерного магнитного резонанса на различных ядрах (**ЯМР**), масс-спектроскопию, элементный (**СНН**) анализ, рентгеноструктурный (**РСА**) и рентгенофазовый анализ (**РФА**), инфракрасную спектроскопию (**ИК**). Оптические свойства синтезированных комплексов иридия изучали с помощью электронной спектроскопии поглощения (**ЭСП**) и люминесцентной спектроскопии (**ЛС**), электрохимическое поведение исследовали с применением циклической вольтамперометрии (**ЦВА**). Детальное изучение электронной структуры полученных комплексов проводили с применением квантово-химических расчетов.

3.2.1 ЯМР

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (**ЯМР**) основана на явлении резонансного поглощения электромагнитного излучения веществом, содержащим ядра атомов с отличным от нуля спином во внешнем магнитном поле. ЯМР на протонах (^1H ЯМР) позволяет устанавливать состав и строение органических веществ, а также координационных соединений (**КС**) (при условии, что центральный ион диамагнитен). В ЦМК иридия(III) (d^6 ион) связь металла с углеродом ароматического кольца оказывает сильное воздействие

на распределение электронной плотности в C^N лиганде. Таким образом, изменение положения линий (C^N) лиганда в спектре ¹H ЯМР однозначно свидетельствует об образовании ЦМК Ir(III). Анализ интегральных интенсивностей сигналов в спектре дает возможность определить состав полученного комплекса.

Противоионом во всех полученных комплексах выступает анион PF₆⁻. ЯМР спектроскопия на ядре ³¹P позволяет надежно фиксировать в составе комплексов этот анион за счет характерного сигнала группы PF₆⁻.

В ходе работы образцы для измерений готовили растворением твердых лигандов или комплексов в подходящих дейтерированных растворителях. Спектры ¹H и ³¹P ЯМР измеряли при 25°C на приборе Bruker Avance 400 (частота 400 МГц для ¹H и 161 МГц для ³¹P спектров), химические сдвиги приведены в миллионных долях (м. д.) относительно сигналов растворителя.

3.2.2 РСА

Рентгеноструктурный анализ (РСА) основан на явлении дифракции рентгеновского излучения на электронных оболочках атомов в кристаллической решетке вещества. Он дает возможность установить молекулярную и кристаллическую структуру комплексов. РСА является самым надежным способом доказательства строения КС, а в случае ЦМК иридия(III) метод позволяет зафиксировать образование связи Ir–С.

При перекристаллизации из смеси диметилсульфоксид/вода путем медленного (двое суток) охлаждения от 100 °С до комнатной температуры для одного из комплексов удалось вырастить монокристаллы, подходящие для РСА. Набор дифракционных отражений получали при 100 К на дифрактометре IDPS (STOE) с использованием монохроматизованного излучения Mo-Kα ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Численную поправку на поглощение применяли с параметрами пропускания $T_{\max}/T_{\min} = 0.8223/0.7147$. Структура была решена прямым методом и уточнена в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Позиции атомов водорода рассчитывали геометрически. Все вычисления выполняли в пакете программ SHELX [167].

3.2.3 РФА

Рентгенофазовый анализ (РФА) – метод идентификации различных кристаллических фаз в их смеси на основе изучения дифракционной картины исследуемого образца. Сравнение межплоскостных расстояний, полученных из экспериментальной рентгенограммы, со значениями из базы порошковых данных (или теоретической рентгенограммы, вычисленной из монокристалльных данных) позволяет установить какие фазы присутствуют в образце, либо дает основание утверждать об однофазности образца.

Образцы для РФА готовили перетиранием в ступке веществ с последующим нанесением порошка, смоченного вазелином на кальку. Рентгенограммы получали в камере Гинье FR 552 с кремниевым монохроматором, излучение $\text{CuK}\alpha_1$ (1.5406 Å), детектор — фотопленка. Полученные пленочные рентгенограммы обрабатывали в программе XPA¹ и WinXpow STOE.

3.2.4 Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization) позволяет определять молекулярные массы ионов, их состав и структуру. Способ ионизации в данном методе, как правило, обеспечивает образование однозарядных ионов и не разрушает молекулы исследуемого вещества, что очень важно при анализе КС.

Образцы для анализа готовили путем растворения твердых комплексов в метаноле или хлороформе. Растворы наносили на подложку из полированной стали. Роль матрицы играли анализируемые КС, поскольку в качестве лигандов в комплексах выступают органические вещества. Масс-спектры MALDI регистрировали на приборе Autoflex II (Bruker), оборудованном азотным лазером (337 нм) и времяпролетным масс-анализатором, работающим в рефлекторном режиме. Ускоряющее напряжение 20 кВ. Результирующий спектр представлял собой суперпозицию трехсот спектров, полученных при ионизации разных точек образца.

3.2.5 ИК-спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия основана на поглощении веществом электромагнитной энергии за счет переходов между колебательными уровнями основного электронного состояния. Колебания конкретных типов связей или, например, фрагментов молекул, как правило, происходят в фиксированных диапазонах энергий, поэтому ИК спектроскопия может быть использована для получения информации о строении веществ. В ЦМК иридия(III) колебания связей металл – углерод (азот) и некоторые колебания ароматических колец проявляются в спектральной области от 200 до 700 см^{-1} .

ИК спектры регистрировали на интерференционном Фурье-спектрометре Bruker IFS-113v в области спектра 10-5000 см^{-1} .

3.2.6 Элементный анализ

Элементный анализ (CHN) позволяет установить массовые доли атомов углерода, водорода и азота в образце с точностью до сотых процента. Образец для CHN-анализа должен быть абсолютно сухим. Кроме того, метод требует большие порции вещества

¹ Автор выражает благодарность Урманову Артуру за любезно предоставленную программу.

(8-10 мг) и является разрушающим.

В работе часть полученных комплексов характеризовали с помощью элементного анализа на приборе VarioMicroCube (Elementar). Для анализа использовали около 8 мг каждого комплекса. Соответственно, для тех веществ, которые получали в количествах 10-20 мг, элементный анализ не проводили. Экспериментальные значения массовых долей сравнивали с рассчитанными (при расчете атомные массы округляли до десятитысячных). Для всех исследованных этим методом соединений получили совпадение результатов в пределах погрешности.

3.2.7 ЭСП

В электронной спектроскопии поглощения (ЭСП) спектр формируется путем абсорбции квантов света за счет электронных переходов между основным и возбужденными уровнями. Варьирование электрон-донорных (акцепторных) свойств, а также размера сопряженной системы C^N и N^N лигандов в ЦМК иридия(III) приводит к изменениям энергий основного и/или возбужденных состояний комплексов. Закономерности в этих изменениях, равно как и электронная структура комплексов могут быть изучены с помощью ЭСП.

Для определения молярных коэффициентов поглощения образцы готовили растворением навесок твердых комплексов в рассчитанном количестве подходящего растворителя (CH₂Cl₂, ДМСО). Электронные спектры регистрировали в интервале от 200 нм до 1100 нм на приборе СФ 2000. В работе использовали кварцевые кюветы ($l = 1$ см). Для записи спектров в УФ диапазоне (< 400 нм) растворы предварительно разбавляли в необходимое число раз. МКП рассчитывали по закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda}lc,$$

где A_{λ} – оптическая плотность (безразмерная) при данной длине волны λ , ε_{λ} – молярный коэффициент поглощения (л/моль/см) при длине волны λ , l – длина оптического пути (см), c – концентрация раствора (моль/л).

3.2.8 Люминесцентная спектроскопия

В люминесцентной спектроскопии (ЛС) измеряется зависимость интенсивности испускания излучения от длины волны. В ходе эксперимента регистрируются также спектры возбуждения – зависимость интенсивности люминесценции при фиксированной длине волны от длины волны возбуждающего излучения. ЦМК иридия(III), как правило, обладают заметной фосфоресценцией (испускание с триплетного уровня комплекса), энергия которой сильно зависит от природы лигандов, входящих в состав комплексов.

Для люминесцентных измерений использовали те же образцы, что и для ЭСП.

Спектры ЛС регистрировали в кварцевых кюветах ($l = 1\text{ см}$) на спектрометре Perkin Elmer LS-55.

3.2.9 ЦВА

В вольтамперометрии регистрируется зависимость силы тока, проходящего через изучаемую систему от приложенной разности потенциалов, изменяющейся во времени по отпределенному закону. Особенность циклической вольтамперометрии (ЦВА) в том, что направление развертки потенциала в ходе измерений меняется на противоположное. Анализ кривых ЦВА предоставляет информацию об обратимости процессов окисления комплексов. Также по результатам ЦВА могут быть вычислены окислительно-восстановительные потенциалы (ОВП) комплексов, которые зависят от лигандного окружения иона металла. Эти данные чрезвычайно полезны при изучении ЦМК иридия(III), так как они дают возможность оценить применимость полученных комплексов в DSSC.

В переменноточковой ЦВА на линейную развертку потенциала накладывается модуляция, так что в результате этот метод позволяет повысить чувствительность и точность измерения ОВП по сравнению с ЦВА. Также метод позволяет работать с малыми количествами веществ.

В ходе работы вольтамперограммы получали на полярографе Экотест-ВА фирмы Эконикс-Эксперт в трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом, платиновым противoeлектроном и стандартным хлорсеребряным электродом сравнения. Комплексы растворяли в 15 мл 0.04 М раствора (${}^{15}\text{N}$) ClO_4 (необходим в качестве электролита) в абсолютном ацетонитриле, насыщенном аргоном. Измерения проводили при развертке потенциала 50 мВ/с, частоте 25 Гц, амплитуде 30 мВ (условия подбирали экспериментально). Для определения ОВП электрода сравнения в ацетонитриле перед измерениями образцов записывали в аналогичных условиях вольтамперограммы ферроцена, чей ОВП в ацетонитриле составляет 0.64 В (отн. СВЭ).

3.2.10 Квантово-химические расчеты

Поиск оптимальной геометрии изучаемых комплексов осуществляли в рамках теории функционала плотности (density functional theory, **DFT**) в газовой фазе при $T = 0\text{ К}$. Данный расчетный метод применяли в сочетании с функционалом B3LYP [168]. Комбинация DFT / B3LYP часто применяется при квантово-химическом моделировании ЦМК иридия(III) [31, 34, 35, 37-39]. Для описания атома иридия использовали штутгарт-дрезденский псевдопотенциал [169]; для остальных атомов использовали поплровский базис 6-31G [170]. На примере комплекса **V** показана целесообразность использования базиса 6-31G, поскольку рассчитанные межатомные расстояния Ir – N и Ir – C систематически

завышены не более, чем на 0.01 Å, по сравнению с рентгеноструктурными данными (разд. 3.5). Для оптимизированных структур комплексов рассчитывали частоты нормальных колебаний; мнимых частот не обнаружено.

Для оценки энергий вертикальных возбуждений использовали нестационарную теорию функционала плотности (Time-Dependent DFT, **TD DFT**) и оптимизированную ранее геометрию основного состояния. Рассчитывали 30 нижних синглет-синглетных переходов.

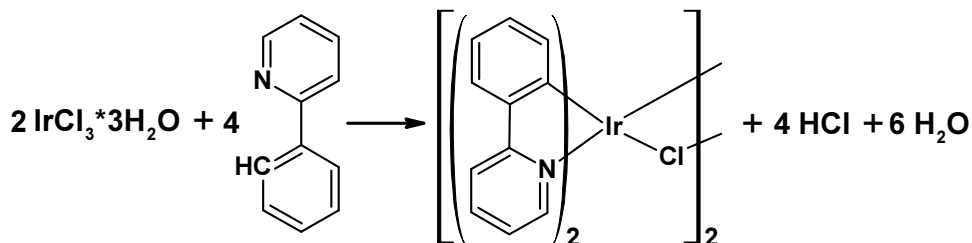
Квантово-химические расчеты проводили в пакете программ Firefly QC [171], частично основанном на исходном коде GAMESS (US) [172]. Критерий сходимости по градиенту $1 \cdot 10^{-5}$ в атомных единицах энергии (а.е.э.).

3.3 Синтез

Синтетическая работа состоит из двух отдельных частей: 1) отработка известных и разработка новых способов получения циклометаллированных комплексов иридия(III) на примере хорошо изученного комплекса $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (ppy = 2-фенилпиридин) и 2) синтез новых ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами в качестве C^N лигандов.

3.3.1 Получение $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$

3.3.1.1 Метод Нооямы



$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (199.7 мг, 0.57 ммоль), 2-фенилпиридин (0.4 мл, 434.4 мг, 2.8 ммоль), смесь 2-этоксиэтанол/вода (20 мл, 3:1 по объему) кипятили 23 ч, охлаждали на ледяной бане, отфильтровывали лимонно-желтый осадок, промывал этанолом и ацетоном. Растворили в 40 мл хлористого метилена, отфильтровывали небольшое количество осадка, добавляли 10 мл толуола и 5 мл гексана. Упаривали смесь вдвое и оставляли на ночь. Выпавшие желтые кристаллы отделяли и высушивали в вакуум-эксикаторе 12 ч. Получали 199.7 мг продукта (выход 67%). По данным РФА, ИК и ЯМР, полученное вещество чистое и однофазное.

3.3.1.2 Другие методы синтеза

В качестве нового метода синтеза разрабатывали способ получения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из ацетата иридия. Прекурсор выбрали, исходя из следующих соображений. Во-первых, аце-

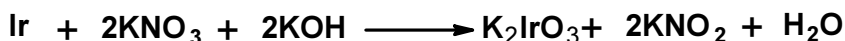
тат может быть получен в три стадии из Ir(OH)₄ – промежуточного продукта при переработке иридиевых остатков в IrCl₃·3H₂O. Во-вторых, как указано в обзоре литературы, ацетат-анион благотворно влияет на протекание реакций циклометаллирования.

Параллельно отработывали синтез [Ir(ppy)₂Cl]₂ из [Ir(COD)Cl]₂ (COD = 1,5-циклооктадиен), недавно предложенный в работе [134]. Это соединение иридия(I) также, как и ацетат, может быть получено в три стадии из гидроксида иридия(IV). В связи с этим, первоначально из иридиевых остатков получали Ir(OH)₄.

3.3.1.3 Получение гидроксида иридия(IV) из металлического иридия

Переработку слива иридия проводили по стандартной аналитической методике [173]. Раствор, содержащий растворимые соединения иридия, упаривали на роторном испарителе досуха. Полученные твердые остатки, а также иридийсодержащие беззольные фильтры сжигали на воздухе в алундовых тиглях, закрытых крышкой. Отжиг проводили в течение нескольких суток до постоянной массы. Полученный серый порошок металла использовали далее без дополнительной обработки и характеристики.

3.3.1.3.1 Получение гексахлориридата(IV) калия (K₂[IrCl₆])



При сплавлении металлического иридия руководствовались методикой [173]. Порошок иридия (1.12 г, 5.8 ммоль), смесь нитрата и гидроксида калия (6.00 г, 3/1 по массе) смешивали и помещали в серебряный тигель. Тигель накрывали серебряной крышкой, устанавливали в муфельную печь и сплавляли смесь при температуре 700-800 °С в течение 24 ч. Остывший плав обрабатывали сначала горячей дистиллированной водой, затем разб. HCl (30-40 мл, 2-3 М). Нерастворившуюся часть отделяли, промывали водой и подвергали повторному сплавлению с рассчитанным количеством нитратно-гидроксидной смеси. Операции повторяли до полного растворения исходной навески иридия. Образовавшийся темно-синий раствор при стоянии становился темно-коричневым. При упаривании раствора и последующем охлаждении до комнатной температуры из него выпадали черные кристаллы K₂[IrCl₆]. Осадок отделяли, промывали насыщенным водным раствором KCl, быстро – ледяной водой и высушивали на воздухе. Рентгенограмма и электронный спектр поглощения образца представлены в приложении (рис. 1, 2). Они полностью соответствуют данным литературы. Фильтрат многократно упаривали почти досуха с последующим разбавлением водой. После удаления избытка HCl из полученного раствора K₂[IrCl₆] не выделяли, раствор разбавляли и осаждали гидроксид иридия(IV).

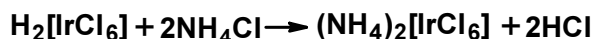
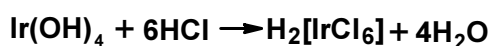
3.3.1.3.2 Осаждение гидроксида Ir(IV)



Осаждение гидроксида иридия(IV) проводили, согласно [174].

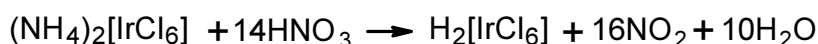
$K_2[IrCl_6]$ (200 мг, 0.4 ммоль) растворяли в минимальном количестве воды и нагревали до кипения (либо также нагревали раствор, полученный в результате предыдущей стадии). По каплям при перемешивании к кипящему раствору соли добавляли горячий 1М раствор КОН. Окраска раствора постепенно ослабевала и через зеленую становилась синей. При этом уже из слабокислого раствора начинал выпадать гидроксид иридия(IV) в виде синих хлопьев. Раствор доводили до pH 8, в конце добавляя щелочной раствор по каплям с большими перерывами из-за инертности процесса. (В ходе осаждения старались не добавлять избытка КОН, так как это приводит к растворению гидроксида с образованием различных гидроксокомплексов темно-синего и фиолетового цвета.) Синий раствор кипятили еще в течение 20 мин, охлаждали и оставляли на сутки. Отделяли и промывали осадок декантацией, затем центрифугировали 5 раз, каждый раз промывая водой. По достижении нейтральной реакции осадок промывали 2 раза спиртом и высушивали. Получали $Ir(OH)_4$ в виде темно-синего порошка. Фильтрат, полученный после отделения осадка гидроксида иридия(IV), упаривали вдвое и подкисляли концентрированной соляной кислотой. Наблюдали появление красной окраски раствора, поэтому осаждение проводили еще раз, после чего окраска не появлялась. Вторую порцию $Ir(OH)_4$ обрабатывали аналогично первой.

3.3.1.3.3 Получение гексахлориридата(IV) аммония ($(NH_4)_2[IrCl_6]$)



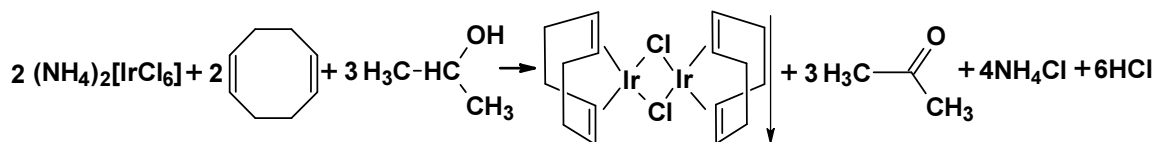
Полученный таким образом $Ir(OH)_4$ растворяли в минимальном количестве концентрированной соляной кислоты при нагревании, разбавляли вдвое, отфильтровывали. Фильтрат темно-коричневого цвета упаривали почти досуха с последующим разбавлением водой для удаления соляной кислоты. Процесс повторяли несколько раз. Упаривали досуха, растворяли почти черное вещество в минимальном количестве воды (гексахлориридиевая кислота прекрасно растворяется в воде) и при охлаждении в бане со льдом добавляли охлажденный до 0 °С насыщенный раствор хлорида аммония. Выпавшие черные кристаллы через 30-40 мин отфильтровывали, промывали насыщенным раствором NH_4Cl , небольшим количеством ледяной воды и высушивали на воздухе. По данным РФА, полученный образец однофазен, соответствует формуле $(NH_4)_2[IrCl_6]$ и не содержит примеси хлорида аммония.

Из фильтрата при длительном стоянии (около недели) выпадает дополнительное (около 10% от массы первоначального осадка) количество $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, однако соль выделяется совместно с большим количеством NH_4Cl (вкрапления маленьких кристалликов целевого продукта в больших кристаллах хлорида аммония). Примесь может быть удалена только с помощью трудоемкого механического процесса разделения кристаллов. В связи с этим, содержащийся в осадке иридий выделяли следующим образом [174]. К смеси $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ и NH_4Cl добавляли «царской водки» (HCl/HNO_3 3:1 по объему) и кипятили 12 ч с обратным холодильником, добавляя азотную кислоту, когда прекращалось выделение NO_2 .



Полученный темно-коричневый раствор гексахлориридиевой кислоты обрабатывали, как описано выше при получении $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$.

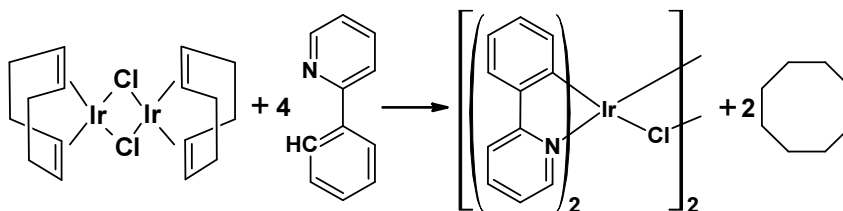
3.3.1.3.4 Получение $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$



$(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ (0.2003 г, 0.45 ммоль), 1,5-циклооктадиен (0.2 мл, 176 мг, 1.63 ммоль), смесь изопропанола (2 мл) и воды (6 мл) кипятили в атмосфере аргона 21 ч. В ходе реакции раствор приобретал ярко-красную окраску, затем выпадал осадок такого же цвета, впоследствии становившийся коричневым. Охлаждали, отфильтровывали осадок, промывали его водой, спиртом и ацетоном и высушивали в вакуум-эксикаторе. Получали продукт в виде светло-коричневого порошка (47 мг, выход: 31%).

1,5-Циклооктадиен перед реакцией не перегоняли. Согласно авторам оригинальной методики, перегонка снижает выход реакции [134].

3.3.1.4 Синтез $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

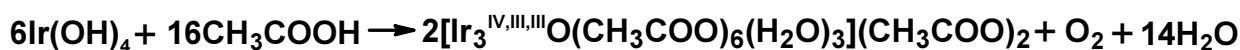


Синтез проводили по методике [134].

$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (47 мг, 0.07 ммоль), 2-фенилпиридин (0.05 мл, 54.3 мг, 0.35 ммоль), 2-этоксиэтанол (0.25 мл) запаивали в предварительно пятикратно вакуумированную и «промытую» аргоном кварцевую ампулу. Нагревали содержимое при 150 °С 5 ч, охлаждали, вскрывали ампулу, отфильтровывали желтые кристаллы, промывали осадок спиртом, аце-

тоном и растворяли в 25 мл хлористого метилена. При стоянии выпадали желтые кристаллы комплекса (40.4 мг, выход: 54%). Результаты РФА порошка полученного соединения представлены в приложении (рис. 3, табл. 2) – рассчитанные параметры элементарной ячейки согласуются с данными литературы для $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, полученными из рентгеноструктурных данных. Кристаллических примесей в образце не обнаружено. По данным ^1H ЯМР (прил. рис. 4), полученный препарат не содержит примесей, все сигналы соответствуют заявленной формуле. Отнесение полос в ИК-спектре образца (прил. табл. 3) показало наличие колебаний связей Ir-C и Ir-N, колебаний C-C связей и плоскостей ароматических колец лиганда 2-фенилпиридина.

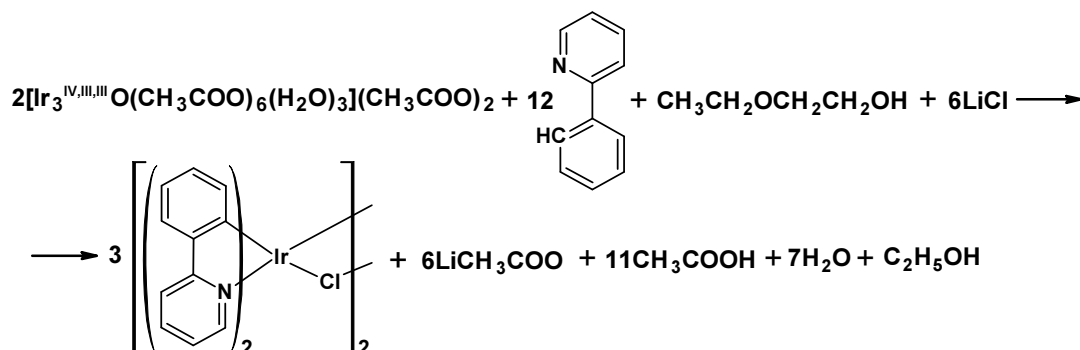
3.3.1.4.1 Синтез ацетата Ir(III,III,IV)



Ацетат иридия(III,III,IV) получали, согласно [113].

$\text{Ir}(\text{OH})_4$ кипятили в ледяной уксусной кислоте при перемешивании в атмосфере аргона 12 ч. Охлаждали, ярко-зеленый раствор отфильтровывали от небольшого количества черного осадка, промывали фильтр лед. CH_3COOH , фильтрат упаривали досуха на роторном испарителе. Продукт получали в виде зеленого стеклообразного налета на стенках колбы. Идентификация вещества с помощью ЯМР затруднительна, так как в нем присутствует, по данным литературы, Ir(IV) – парамагнитный ион. Элементный анализ и РФА не использовали, поскольку ацетат всегда содержит неопределенное количество уксусной кислоты, которая не удаляется даже при длительном высушивании в вакууме при 50 °C (продукт имеет запах уксусной кислоты). Полученный ацетат иридия легко растворяется в спирте, ацетоне и ДМСО, не растворяется в хлороформе и эфире.

3.3.1.5 Синтез $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из ацетата иридия (III,III,IV)



Ацетат иридия (0.3044 г, 0.29 ммоль), 2-фенилпиридин (0.6 мл, 651.6 мг, 4.2 ммоль), безводный LiCl (50 мг, 1.2 ммоль) в 2-этоксиэтаноле (17 мл) кипятили в атмосфере аргона 27 ч. Желтый осадок отфильтровывали, промывали многократно водой, спиртом и ацетоном. Растворяли осадок в минимальном количестве хлористого метилена и остав-

ляли медленно упариваться. Продукт получали в виде желтых кристаллов (146.7 мг, выход: 32%). Результаты РФА порошка полученного комплекса согласуются с данными полученного ранее образца (разд. 3.3.1.4).

3.3.2 Синтез лигандов

В качестве C^N лигандов для синтеза ЦМК иридия(III) были выбраны 2-арилбензимидазолы. Отбор N^N лигандов (2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота (**dc bpy**), 11-карбоксихидипиридо[3,2-a:2',3'-c]феназин (**dppz-COOH**) и 4,4'-бис(диэтилфосфонометил)-2,2'-бипиридин (**dpbpy**)) проводили на основании данных литературы.

3.3.2.1 Бензимидазолы

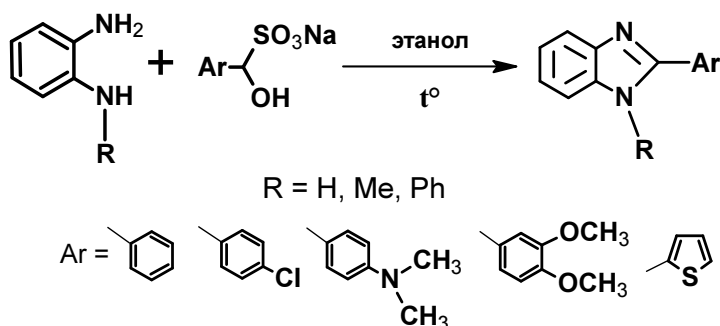
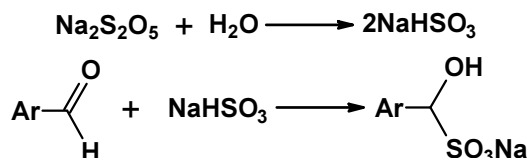


Рис. 26. Бензимидазолы, синтезированные в работе.

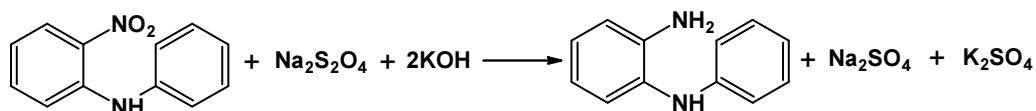
3.3.2.1.1 Получение бисульфитных аддуктов



Бисульфитные аддукты получали по стандартной методике [175].

Соответствующий альдегид растворяли в минимальном количестве спирта. К раствору быстро добавляли при перемешивании насыщенный водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Образовавшуюся взвесь перемешивали еще несколько минут, отфильтровывали обильный осадок на стеклянном пористом фильтре и 2-3 раза промывали его холодным спиртом и эфиром. Белый порошок высушивали в вакуум-эксикаторе над P_2O_5 . Выходы практически количественные. Полученные аддукты легко растворяются в воде и могут долгое время храниться на воздухе (в отличие от соответствующих альдегидов).

3.3.2.1.2 Синтез 2-аминодифениламина

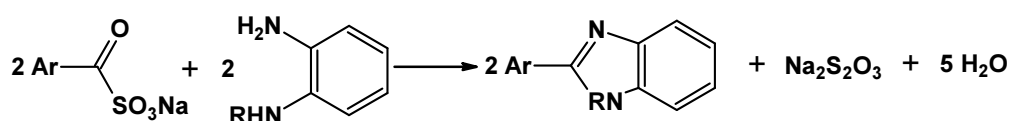


В ходе синтеза руководствовались методикой [74].

o-Нитродифениламин (4.28 г, 0.02 моль), 80 мл спирта и 40%-ный водный раствор КОН (28 г) нагревали до кипения. Постепенно добавляли насыщенный горячий раствор Na₂S₂O₄ в воде пока цвет раствора не изменился на бледно-желтый (из-за присутствия побочно образующейся серы). Спирт упаривали на роторном испарителе. К остатку добавляли воду (ок. 150 мл) и перемешивали. Осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре, промывали водой, высушивали в вакуум-эксикаторе над КОН. Вещество трижды перекристаллизовывали из водного спирта. Получали 2-аминодифениламин в виде бледно-розовых листочков и игл (1.56 г, выход: 43%). Дополнительная перекристаллизация позволяет практически полностью избавиться от розоватого оттенка, однако снижает выход. Вещество при стоянии на воздухе быстро темнеет (в течение недели). В запаянной под аргоном ампуле или в таре из темного стекла с хорошей крышкой амин хранится в течение 1-2-х месяцев. Окрашенный препарат перед употреблением следует перекристаллизовывать из водно-спиртовой смеси (спирт/вода 5:1 по объему).

3.3.2.1.3 Получение 1-R-2-арилбензимидазолов (R = H, CH₃, Ph)

3.3.2.1.3.1 Основная методика синтеза 2-арилбензимидазолов

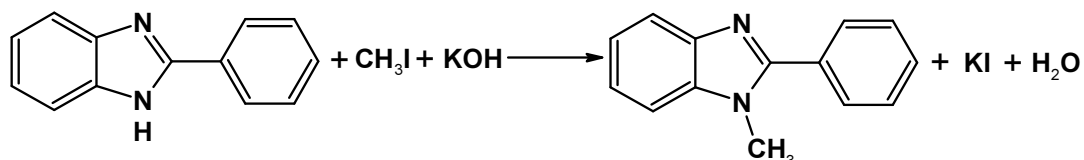


2-Арилбензимидазолы получали, согласно [74].

К раствору диамин (10 ммоль) в этаноле (25 мл) добавляли бисульфитный аддукт соответствующего альдегида (12.5 ммоль), этанол (для смывания со стенок и воронки, 5мл) и кипятили 3-5 ч. Реакционную смесь охлаждали, добавляли воды (20-30 мл) и непродолжительное время взбалтывали. Выпавший осадок отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре и промывали 3 раза водой (по 10 мл). Целевой продукт получали после 2-3-х перекристаллизаций из водного спирта.

Лиганды *mpbi* и *tbi* из водно-спиртовой смеси выделялись в виде темного масла. Для их кристаллизации к маслянистым продуктам добавляли диэтиловый эфир и охлаждали при -18 °С. Твердые образцы затем перекристаллизовывали из смеси спирта и эфира. Данные ¹H ЯМР, температуры плавления и выходы всех синтезированных производных бензимидазола представлены в табл. 5.

3.3.2.1.3.2 Синтез 1-метил-2-фенилбензимидазола



Препарат может быть легко и с высоким выходом получен из *o*-метиламиноанилина. Однако, этот диамин нельзя синтезировать из *o*-фенилендиамин с помощью селективного метилирования одной NH₂-группы. Из-за недоступности *o*-метиламиноанилина необходимый 1-метил-2-фенилбензимидазол получали метилированием фрагмента NH₂- фенилбензимидазола [74].

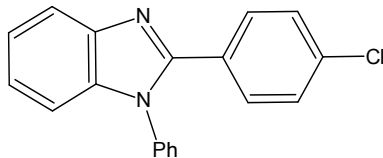
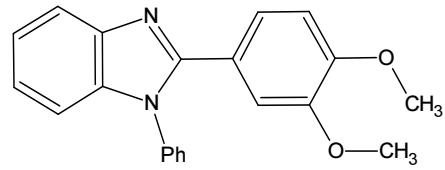
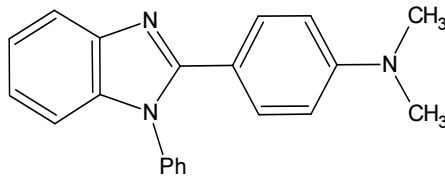
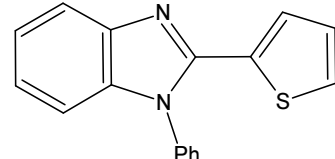
2-Фенилбензимидазол (1.4 г, 7.2 ммоль), йодистый метил (0.8 мл, 1.824 г, 12.8 ммоль), в абсолютном спирте (30 мл) кипятили 2.5 ч, охлаждали, добавляли твердый KOH (0.5 г, 9 ммоль). Растворяли щелочь при нагревании, охлаждали и через 1 ч отфильтровывали от выпавшего KI. Фильтрат упаривали досуха, экстрагировали бензолом (17 мл), отгоняли растворитель и маслообразный остаток перегоняли в вакууме водоструйного насоса в пламени горелки. Вязкий продукт закристаллизовывался при встряхивании со смесью гептана и бензола (15 мл, в соотношении 5:1 по объему). После перекристаллизации из этой смеси продукт получен в виде игольчатых бесцветных кристаллов (0.2 г, выход: 13%).

Таким образом, получено 7 различных бензимидазолов, результаты анализа которых представлены в табл. 5.

Таблица 5.

Данные ¹H ЯМР, температуры плавления и выходы (η) всех синтезированных производных бензимидазола.

Название	Структурная формула	η, %	Т. пл., °C	¹ H ЯМР (400 МГц, 25 °C): растворитель, химический сдвиг (м.д.), мультиплетность, интеграл, константа спин-спинового взаимодействия (Гц)
bi		76	> 250	(CD ₃) ₂ CO, 8.23 (д, 2 H, J = 6.9), 7.60 (м, 2H), 7.52 (м, 3H), 7.21 (м, 2H).
mbi		13	> 250	CDCl ₃ , 7.87 (м, 1 H), 7.80 (м, 2H), 7.54 (м, 3H), 7.44 (м, 1H), 7.37 (м, 2H), 3.91 (с, 3H).
pbi		70	107-110	(CD ₃) ₂ SO, 7.79 (д, 1 H, J = 7.4), 7.49-7.58 (м, 5H), 7.23-7.42 (м, 7H), 7.17 (д, 1 H, J = 7.5).

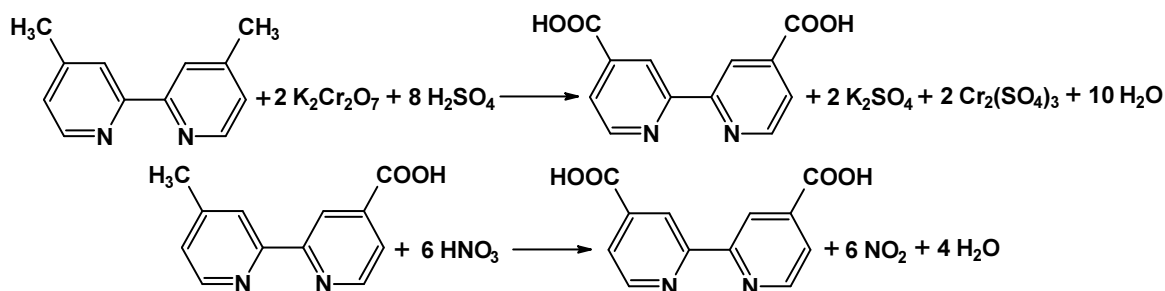
pbiCl		43	143-144	CDCl ₃ , 8.00 (д, 1 H, <i>J</i> = 8.0), 7.54-7.61 (м, 5H), 7.43 (т, 1 H, <i>J</i> = 7.3), 7.31-7.37 (м, 5H), 7.27 (м, 1 H).
pbiOMe		66	116-118	CDCl ₃ , 7.86 (д, 1 H, <i>J</i> = 8.0), 7.42-7.51 (м, 3H), 7.27-7.32 (м, 3H), 7.13-7.23 (м, 3H), 7.09 (дд, 1 H, <i>J</i> ₁ = 8.3, <i>J</i> ₂ = 2.0), 6.73 (д, 1 H, <i>J</i> = 8.3), 3.82 (с, 3H), 3.68 (с, 3H).
pbiNMe₂		80	225-226	(CD ₃) ₂ CO, 7.68 (д, 1 H, <i>J</i> = 8.0), 7.53-7.64 (м, 3H), 7.43 (м, 4H), 7.24 (т, 1H, <i>J</i> = 7.5), 7.17 (т, 1H, <i>J</i> = 7.6), 7.11 (м, 1H), 6.64 (д, 2H, <i>J</i> = 8.0), 2.97 (с, 6H).
pbiS		72	126-127	CDCl ₃ , 7.88 (д, 1 H, <i>J</i> = 7.7), 7.61 (м, 3H), 7.44 (м, 2 H), 7.30-7.38 (м, 2H), 7.21-7.27 (м, 1 H), 7.07 (д, 1 H, <i>J</i> = 8.2), 6.90-7.00 (м, 2H).

Все полученные 2-арилбензимидазолы – известные соединения. Результаты ЯМР, температуры плавления и выходы (табл. 5) соответствуют данным литературы [74-79].

1.1.1 Производные 2,2'-бипиридина

N[^]N лиганды на основе 2,2'-бипиридина получали из коммерчески доступного 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина. Двухстадийным окислением последнего синтезировали 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин [176], который использовали для синтеза остальных производных.

3.3.2.1.4 4,4'-Дикарбокси-2,2'-бипиридин (dcbpy)



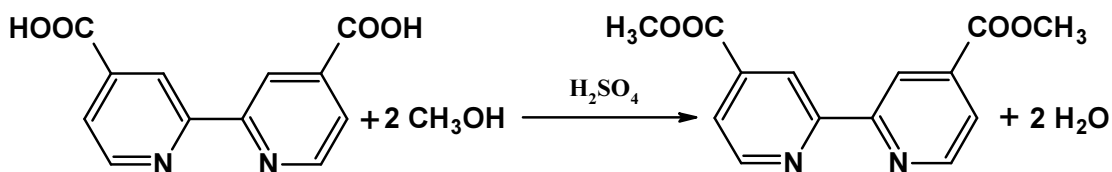
4,4'-Диметил-2,2'-бипиридин (1.06 г, 5.8 ммоль) растворяли в концентрированной серной кислоте (25 мл) и перемешивали 1.5 ч при температуре 80 °С, постепенно добавляя K₂Cr₂O₇ (5.1 г, 17.4 ммоль). В ходе добавления реагента не допускали увеличения температуры смеси выше 80 °С. Реакционную смесь охлаждали при перемешивании до 35 °С и выливали в ледяную воду (150 мл), охлаждаемую в бане со льдом. Выпавший студени-

стый осадок отфильтровывали на следующий день и промывали 8 раз водой. Продукт реакции, по данным ЯМР, содержит около 15% недоокисленного 4-карбокси-4'-метил-2,2'-бипиридина. Поэтому к полученной желтоватой смеси добавляли 50%-ную азотную кислоту (30 мл) и кипятили при перемешивании 3 ч. При выливании охлажденной до 35 °С реакционной смеси в лед, из раствора выпадал белый осадок, который отфильтровывали на пористом фильтре, промывали 4 раза водой, 2 раза спиртом, 1 раз ацетоном, 2 раза диэтиловым эфиром (порциями по 5 мл). Высушивали над безводным CaCl₂ в вакуум-эксикаторе. Получали продукт в виде белого порошка (1.26 г, выход: 90%). По данным ЯМР, полученное вещество оказалось чистым.

3.3.2.1.5 4,4'-Бис(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридин (dppbu)

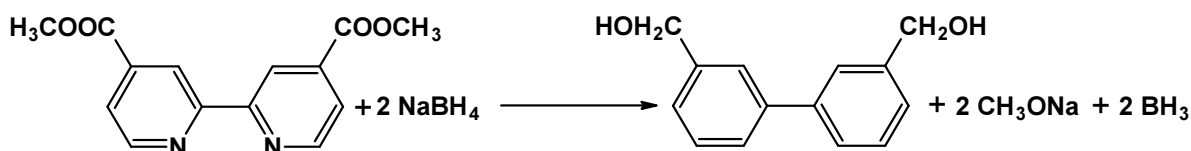
Dppbu синтезировали из dcbpu в четыре стадии, включавшие этерификацию метанолом, восстановление сложноэфирных фрагментов, замещение гидроксильных групп на бром с последующим введением диэтилфосфонатных остатков [87].

3.3.2.1.5.1 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридин (dmbpu)



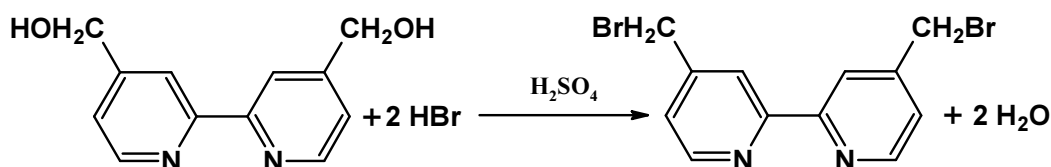
4,4'-Дикарбокси-2,2'-бипиридин (0.76 г, 3.1 ммоль) растворяли в метаноле (13 мл), добавляли концентрированную серную кислоту (1.5 мл) и кипятили в атмосфере аргона при перемешивании до тех пор, пока изначальная взвесь не превратилась в почти прозрачный (слегка мутный) раствор. В ходе растворения кислоты наблюдали изменение цвета жидкости на светло-розовую. В среднем, растворение наблюдалось через 30-40 ч кипячения. Раствор выливали в ледяную воду, отфильтровывали творожистый осадок, промывали его водой до pH=7 и высушивали в вакууме при 55 °С. Получали продукт в виде розоватого порошка (0.82 г, выход: 96%). Перекристаллизация полученного диэфира из смеси метанола и хлороформа (соотношение 1:1 по объему) позволяет получить продукт в виде белоснежных иголок. Однако, выход при этом снижается на 20-30% из-за очень высокой растворимости диэфира как в указанной смеси, так и в отдельных чистых растворителях. Перекристаллизацию из других растворителей (или смесей) не проводили.

3.3.2.1.5.2 4,4'-дигидроксиметил-2,2'-бипиридин (dhbpu)



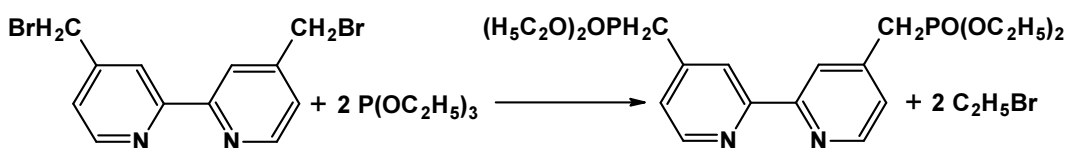
4,4'-Диметоксикарбонил-2,2'-бипиридин (0.28 г, 1 ммоль) суспензировали в абсолютном этиловом спирте и сразу вносили NaBH₄ (0.84 г, 22 ммоль). Смесь кипятили 2.5 ч в колбе с обратным холодильником, снабженным хлоркальциевой трубкой. После кипячения полученный розоватый раствор нейтрализовывали насыщенным раствором NH₄Cl (20 мл), отгоняли этиловый спирт на роторном испарителе и сухой остаток растворяли в небольшом количестве воды и проводили экстракцию этилацетатом (5 раз порциями по 10 мл). Объединенный экстракт высушивали над безводным Na₂SO₄. Упаривали этилацетат на роторном испарителе и высушивали твердое вещество в вакууме в течение 24 ч. Водную фракцию также незначительно упаривали на роторном испарителе и дополнительно экстрагировали этилацетатом дважды порциями по 15 мл. Полученный органический раствор еще раз упаривали, сухой остаток высушивали в вакуумном шкафу. После объединения веществ из водной и органической фаз получали продукт в виде розоватого порошка (0.16 г, выход: 74%). Вещество трудно растворимо в большинстве растворителей, за исключением ДМСО. Очистка полученного диола по этой причине не проводилась.

3.3.2.1.5.3 4,4'-дибромметил-2,2'-бипиридин (dbbpy)



4,4'-Дигидроксиметил-2,2'-бипиридин (0.16 г, 0.74 ммоль) растворяли в смеси HBr (46%, 2.8 мл) и H₂SO₄ (конц., 1.8 мл). Смесь кипятили 12 ч в колбе с обратным холодильником. Спустя час после начала кипячения дополнительно прибавляли HBr (1.2 мл) и H₂SO₄ (0.4 мл). После приливали воды (6 мл), нейтрализовывали смесь до pH=7 концентрированным раствором KOH. Наблюдали выпадение белого осадка. Проводили его трехкратное центрифугирование, каждый раз промывая водой. Красно-розовый порошок высушивали в вакууме, растворяли в хлороформе – красно-розовая примесь не растворялась. Осадок отфильтровывали, промывали 3 раза хлороформом. Фильтрат и промывные жидкости объединяли, упаривали на роторном испарителе и получали продукт в виде белого порошка (0.0988 г, выход: 37%).

3.3.2.1.5.4 4,4'-Бис(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридин (dpbpy)

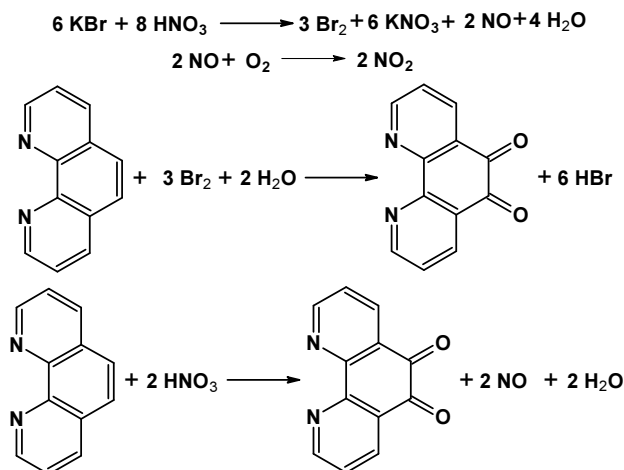


4,4'-Дибромметил-2,2'-бипиридин (0.0988 г, 0.27 ммоль) внесли в 1 мл хлороформа, добавили 2 мл триэтилфосфита и полученную смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 3 ч. Темно-оранжевую смесь охлаждали до комнатной температуры, растворитель отгоняли при пониженном давлении, вещество 2 раза промывали гептаном порциями по 5 мл. Остаток растворяли в минимальном количестве хлороформа и подвергали хроматографической очистке (SiO₂, элюент CHCl₃), растворитель отгоняли на ротаторном испарителе. После высушивания в вакууме получали продукт в виде белого порошка (0.1112 г, выход: 90%).

3.3.2.2 11-Карбоксидипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназин (dppz-COOH)

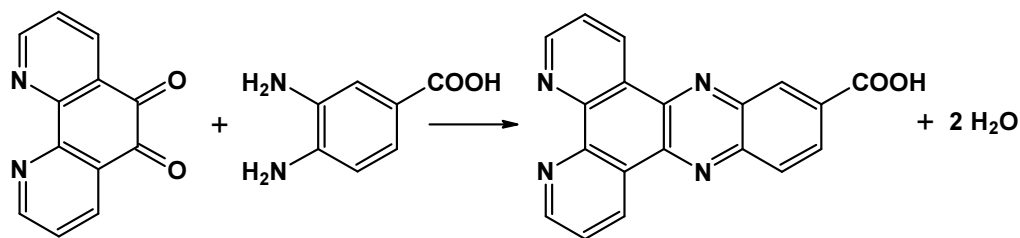
Dppz-COOH получали конденсацией 3,4-диаминобензойной кислоты с 1,10-фенантролин-5,6-дионом.

3.3.2.2.1 Синтез 1,10-фенантролин-5,6-диона (phendion)



1,10-Фенантролин моногидрат (1.00 г, 5.1 ммоль) и KBr (1.00 г, 8.4 ммоль) тщательно смешивали в ступке и в течение 10 мин небольшими порциями добавляли при перемешивании к смеси концентрированных серной (10 мл) и азотной (5 мл) кислот при охлаждении до 0 °С. По мере добавления температуру выдерживали в диапазоне 0-5 °С. Красноватый раствор нагревали на водяной бане (98 °С) в течение 4-х ч. Охлаждали, через двое суток выливали раствор на лед и осторожно нейтрализовывали концентрированным раствором КОН (~20 г твердого препарата) до pH=4. (При дальнейшем подщелачивании цвет раствора становится ярко-красным, при pH=4 – желто-оранжевый). Экстрагировали 100 мл CHCl₃, упаривали растворитель, сухой остаток растворяли в минимальном количестве кипящего спирта и отфильтровывали. Из фильтрата при стоянии в течение суток выпадали длинные желтые иглы. После высушивания в вакууме получали продукт в виде желтого порошка (0.664 г, выход: 62%).

3.3.2.2.2 Синтез dppz-COOH

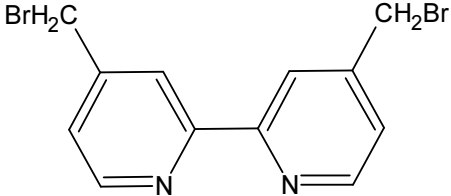
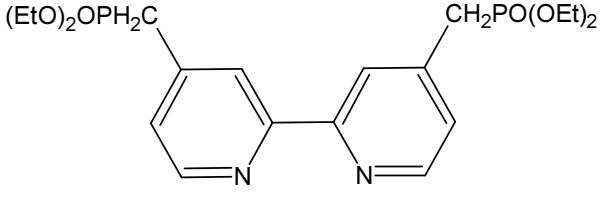
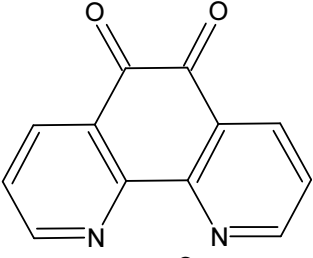
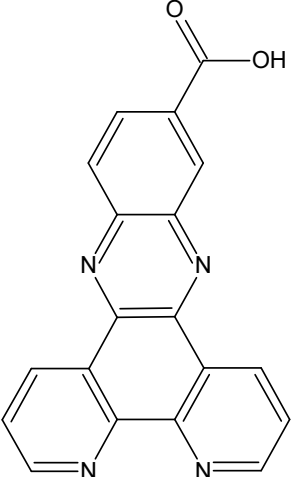


К кипящей взвеси 1,10-фенантролин-5,6-диона (1.04 г, 5.0 ммоль) в спирте (37 мл) добавляли небольшими порциями при перемешивании кипящую взвесь 3,4-диаминобензойной кислоты (0.82 г, 5.4 ммоль) в спирте (18 мл). Сразу выпадал объемный серый осадок. Добавляли 100 мл спирта и кипятили еще 10 мин, отфильтровывали горячим, промывали многократно спиртом, ацетоном, хлороформом и эфиром, высушивали в вакууме. Получали продукт в виде сероватого порошка (1.54 г, выход: 95%). Так как синтезированный лиганд не растворяется в известных чистых растворителях в количестве достаточном для регистрации спектров ЯМР, для его растворения использовали смесь дейтерированных ДМСО и трифторуксусной кислоты. Для всех N^N лигандов результаты представлены в табл. 6.

Таблица 6.

Данные ¹H и ³¹P ЯМР и выходы (η) синтезированных N^N лигандов.

Название	Структурная формула	η, %	¹ H ЯМР (400 МГц, 25 °С): растворитель, химический сдвиг (м.д.), мультиплетность, интеграл, константа спин-спинового взаимодействия (Гц)
dcbpy		90	(CD ₃) ₂ SO, 8.99 (д, 2 H, J = 4.8), 8.84 (с, 2 H), 7.92 (д, 2 H, J = 4.5).
dmbpy		96	CDCl ₃ , 8.99 (с, 2 H), 8.89 (д, 2 H, J = 4.8), 7.93 (дд, 2H, J ₁ = 5.0, J ₂ = 1.5), 4.01 (с, 6H).
dhbpy		74	(CD ₃) ₂ SO, 7.79 (д, 1 H, J = 7.4), 7.49-7.58 (м, 5H), 7.23-7.42 (м, 7H), 7.17 (д, 1 H, J = 7.5).

dbbpy		37 (CD ₃) ₂ SO, 8.68 (д, 2 H, <i>J</i> = 5.0), 8.46 (с, 2H), 7.53 (дд, 2 H, <i>J</i> ₁ = 4.9, <i>J</i> ₂ = 1.7), 4.79 (с, 4H).
dpbpy		90 CDCl ₃ , 8.62 (д, 2 H, <i>J</i> = 4.9), 8.40 (с, 2 H), 7.36 (м, 2H), 4.06 (квинтет, 8H, <i>J</i> = 7.1), 3.25 (д, 4H, <i>J</i> = 22.3), 1.25 (т, 12H, <i>J</i> = 7.1 Гц). ³¹ P ЯМР (161 МГц, CDCl ₃ , 25 °C): 24.05 (с).
phendion		62 CDCl ₃ , 9.13 (дд, 2H <i>J</i> ₁ = 4.8, <i>J</i> ₂ = 1.6), 8.52 (дд, 2H <i>J</i> ₁ = 7.9, <i>J</i> ₂ = 1.6), 7.60 (дд, 2H <i>J</i> ₁ = 8.0, <i>J</i> ₂ = 4.6).
dppz- COOH		59 (CD ₃) ₂ SO+CF ₃ COOD, 9.86 (м, 2H), 9.05 (д, 2H <i>J</i> ₁ = 5.2), 8.95 (с, 1H), 8.35 (д, 1H <i>J</i> ₁ = 8.9), 8.27 (д, 1H <i>J</i> ₁ = 8.8), 8.09 (м, 2H).

Полученные производные 2,2'-бипиридина и 1,10-фенантролина – известные соединения. Данные ¹H и ³¹P ЯМР полностью соответствуют литературным значениям.

При синтезе ЦМК иридия(III) в качестве «якорных» лигандов использовались dbbpy, dpbpy и dppz-COOH, синтезированные с выходами: 90%, 21% (в расчете на исходный 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин) и 59% (в расчете на исходный 1,10-фенантролин моногидрат).

3.3.3 Синтез комплексов иридия(III)

Синтез [Ir(ppr)₂Cl]₂ проводили по трем методикам. Поскольку максимальный выход получили по методу Ноноямы, новые ЦМК иридия(III) получали с использованием этого способа (рис. 27). На первой ступени бензимидазолы металлировали трихлоридом иридия, что приводило к образованию нейтральных димерных комплексов [Ir(L)₂(μ-Cl)₂Ir(L)₂]. На второй ступени обрабатывали полученные димеры N^N лигандом с

последующей заменой аниона Cl^- на PF_6^- , что позволило получить несколько серий КС общего состава $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$.

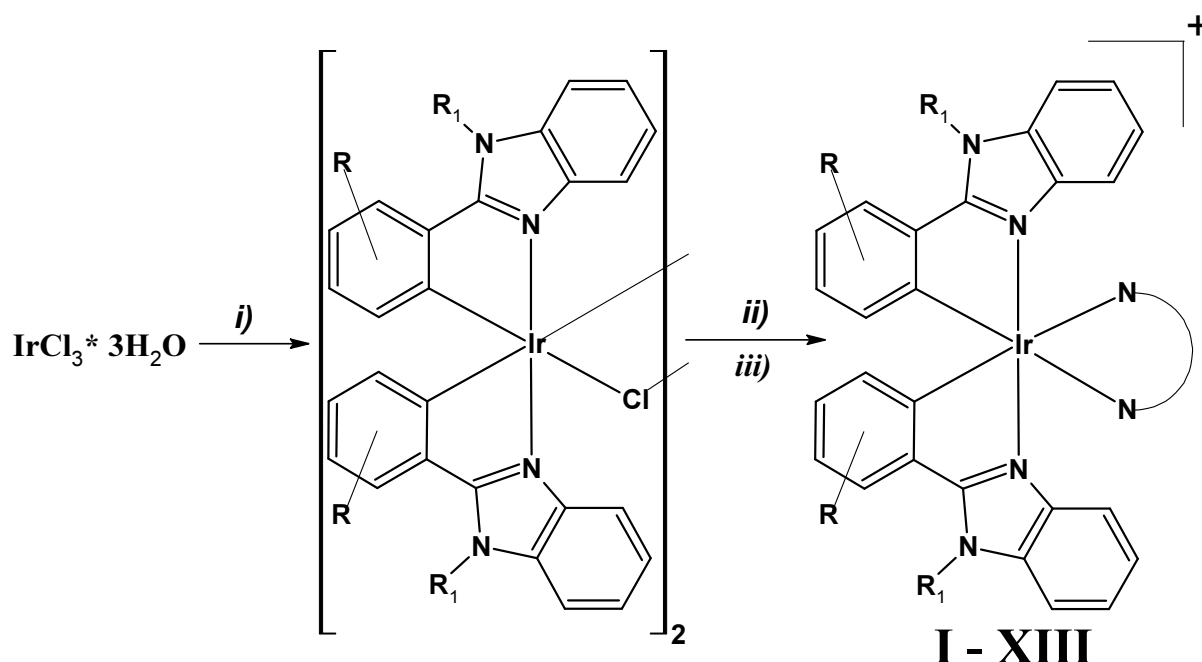


Рис. 27. Схема синтеза ЦМК иридия(III): *i)* $\text{C}^{\wedge}\text{N}$, 2-этоксиэтанол / H_2O (3/1 об.), аргон, кипячение, 24 ч; *ii)* $\text{N}^{\wedge}\text{N}$, CH_2Cl_2 / MeOH (2/1 об.), аргон, кипячение, темнота, 5-24 ч; *iii)* изб. NH_4PF_6 , 30 мин.

Типичный синтез ЦМК иридия(III) проводился следующим образом.

3.3.3.1 Общая методика синтеза

На первой стадии $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (88 мг, 0.25 ммоль), $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лиганд (0.85 ммоль) в смеси 2-этоксиэтанол/ H_2O (3/1 об., 10 мл) кипятили при перемешивании в атмосфере аргона 24 ч, охлаждали, добавляли воды (5 мл). Выпавший осадок отфильтровывали, многократно промывали спиртом, ацетоном, эфиром и высушивали в вакууме при 60°C в течение 12 ч.

На второй стадии димерный комплекс (0.035 ммоль), $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганд (0.070 ммоль) в 10мл смеси $\text{MeOH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (в соотношении 1:1 по объему) кипятили при перемешивании в атмосфере аргона в темноте 5-12 ч. Охлаждали, добавляли NH_4PF_6 (123 мг, 0.76 ммоль, \approx 11-тикратный изб.) и перемешивали 30 мин. Отфильтровывали от неорганических солей и упаривали досуха. Остаток экстрагировали CH_2Cl_2 , отфильтровывали и упаривали досуха. После хроматографической очистки (SiO_2 , элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ в соотношении 3:1 по объему) и перекристаллизации из соответствующего растворителя (смесь $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{эфир}$ или $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}/\text{гексан}$ в соотношении 1:0.98:0.02 и 1:0.8:0.2, соответственно) продукт высушивали в вакууме при 50°C в течение 2 ч.

Состав и строение всех полученных комплексов (13 соединений) установили по совокупности данных физико-химических методов (табл. 7).

Таблица 7.

Данные ЯМР, масс-спектропии, элементного анализа и выходы (η) синтезированных ЦМК иридия(III).

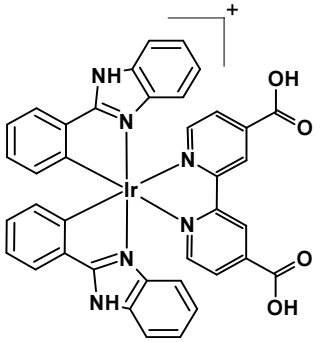
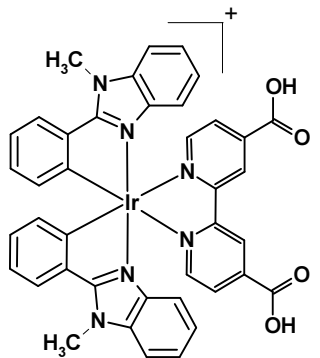
№	Структурная формула	η , %	Результаты ЯМР спектроскопии: растворитель, химический сдвиг (м.д.), мультиплетность, интеграл, константа спин-спинового взаимодействия (J , Гц)		Молекулярный ион, m/z найдено (вычислено)	Элементный анализ (CHN): найдено % (вычислено %)
			^1H ЯМР (400 МГц, 25 °С)	^{31}P ЯМР (161 МГц, 25 °С)		
1	2	3	4	5	6	7
I		63	(CD_3) $_2$ SO, δ , м. д.): 9.15 (с, 2H), 8.22 (д, 2H, $J = 5.5$), 8.02 (д, 2H, $J = 5.7$), 7.91 (д, 2H, $J = 7.5$), 7.57 (д, 2H, $J = 8.1$), 7.15 (т, 2H, $J = 7.7$), 7.03 (т, 2H, $J = 7.5$), 6.83 (т, 4H, $J = 7.7$), 6.19 (д, 2H, $J = 7.7$), 5.59 (д, 2H, $J = 8.3$);	((CD_3) $_2$ SO, δ , м. д.): - 144.21 (септет, $J = 711$);	$\text{IrC}_{38}\text{H}_{26}\text{N}_6\text{O}_4^+$ 822.9 (822.9)	C, 47.12 (47.16); H, 2.77 (2.71); N, 8.74 (8.68).
II		94	(CD_3) $_2$ SO, δ , м. д.): 9.16 (с, 2H), 8.20 (д, 2H, $J = 5.3$), 8.05-8.09 (м, 4H), 7.79 (д, 2H, $J = 8.3$), 7.27 (т, 2H, $J = 7.8$), 7.07 (т, 2H, $J = 7.7$), 6.96 (т, 2H, $J = 7.9$), 6.85 (т, 2H, $J = 7.4$), 6.21 (д, 2H, $J = 7.6$), 5.64 (д, 2H, $J = 8.3$), 4.35 (с, 6H);	((CD_3) $_2$ SO, δ , м. д.): - 144.24 (септет, $J = 709$);	$\text{IrC}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4^+$ 850.8 (850.9)	C, 48.29 (48.24); H, 2.98 (3.04); N, 8.41 (8.44).

Таблица 7 (продолжение)

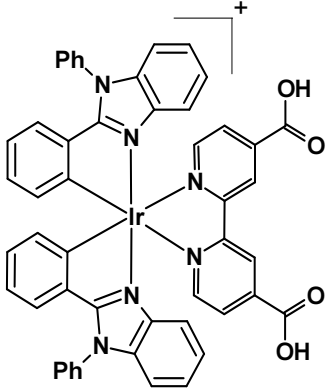
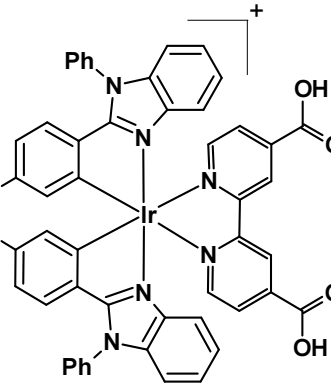
1	2	3	4	5	6	7
III		53	^1H ЯМР $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): 9.31 (с, 2H), 8.37 (д, 2H, $J=5.6$), 8.21 (д, 2H, $J=5.4$), 7.79 (м, 8H), 7.68 (м, 2H), 7.25 (т, 2H, $J=7.8$), 7.02-7.12 (м, 4H), 6.85 (т, 2H, $J=7.4$), 6.75 (т, 2H, $J=7.5$), 6.57 (д, 2H, $J=7.8$), 6.39 (д, 2H, $J=6.3$), 5.75 (д, 2H, $J=8.2$);	(CDCl_3) , δ , м. д.): -144.51 (септет, $J=712$);	$m/z = 975.1$ (975.1 для $\text{IrC}_{50}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{O}_4^+$);	C, 53.55 (53.62); H, 3.09 (3.06); N, 7.62 (7.50).
IV		39	^1H ЯМР $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): 8.96 (с, 2H), 8.19 (д, 2H, $J=5.1$), 8.03 (д, 2H, $J=5.4$), 7.79 (с, 8H), 7.59 (с, 2H), 7.24 (т, 2H, $J=7.0$), 7.10 (д, 2H, $J=8.2$), 7.02 (с, 2H), 6.90 (д, 2H, $J=8.4$), 6.56 (д, 2H, $J=8.6$), 6.25 (с, 2H), 5.72 (м, 2H);	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): -144.21 (септет, $J=711$);	$m/z = 1043.7$ (1043.9 для $\text{IrC}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_4\text{Cl}_2^+$);	C, 50.39 (50.51); H, 2.54 (2.71); N, 6.94 (7.07).

Таблица 7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
V		42	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 9.00 (с, 2H), 8.35 (д, 2H, $J = 5.4$), 8.06 (д, 2H, $J = 5.2$), 7.58–7.72 (м, 6H), 7.53 (д, 2H, $J = 7.1$), 7.29 (м, 2H), 7.10 (т, 2H, $J = 7.6$), 7.00 (д, 2H, $J = 8.0$), 6.89 (т, 2H, $J = 7.7$), 6.12 (с, 2H), 5.70 (с, 2H), 5.66 (д, 2H, $J = 8.1$), 3.85 (с, 6H), 3.92 (с, 6H);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.51 (септет, $J = 712$);	$m/z = 1095.3$ (1095.3 для $\text{IrC}_{54}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_8^+$);	C, 52.47 (52.30); H, 3.34 (3.41); N, 6.79 (6.78).
VI		67	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 9.16 (с, 2H), 8.42 (д, 2H, $J = 5.2$), 8.09 (д, 2H, $J = 5.2$), 7.76 (м, 8H), 7.63 (м, 2H), 7.22 (т, 2H, $J = 7.1$), 7.15 (д, 2H, $J = 7.2$), 7.02 (м, 4H), 6.67 (д, 2H, $J = 8.0$), 6.35 (с, 2H), 5.83 (д, 2H, $J = 8.0$), 2.96 (с, 12H);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.52 (септет, $J = 713$);	$m/z = 1061.2$ (1061.2 для $\text{IrC}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_4^+$);	C, 53.63 (53.77); H, 3.89 (3.68); N, 9.26 (9.29).
VII		49	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 9.04 (с, 2H), 8.37 (д, 2H, $J = 5.3$), 8.12 (д, 2H, $J = 5.3$), 7.66 (м, 8H), 7.51 (д, 2H, $J = 7.2$), 7.38 (д, 2H, $J = 4.2$), 7.13 (м, 4H), 6.86 (д, 2H, $J = 7.1$), 6.44 (д, 2H, $J = 4.0$), 5.74 (м, 2H);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.49 (септет, $J = 710$);	$m/z = 987.0$ (987.1 для $\text{IrC}_{46}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_4\text{S}_2^+$);	C, 48.63 (48.80); H, 2.60 (2.67); N, 7.45 (7.42).

Таблица 7 (продолжение)

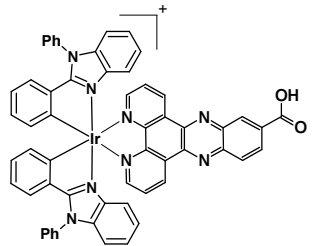
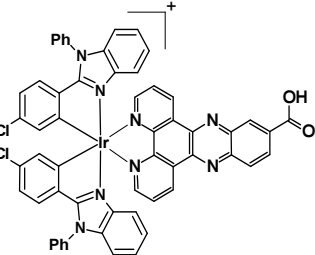
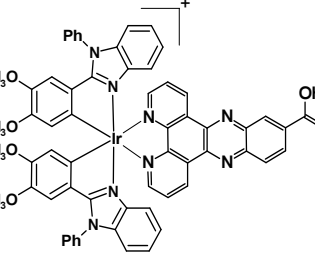
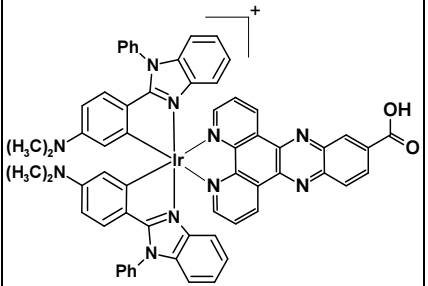
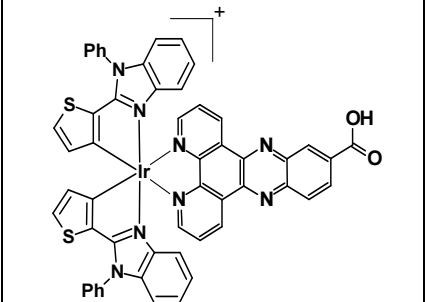
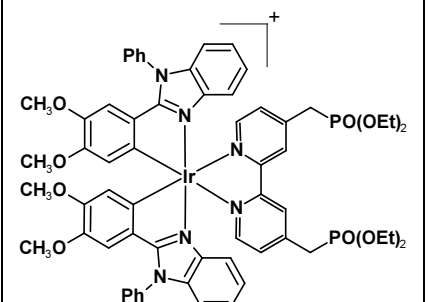
1	2	3	4	5	6	7
VIII		59	^1H ЯМР $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): 9.90 (д, 1H, $J = 5.1$), 9.85 (д, 1H, $J = 5.0$), 8.92 (м, 1H), 8.73 (м, 2H), 8.46 (м, 2H), 8.39 (м, 2H), 7.79 (м, 8H), 7.68 (м, 2H), 7.25 (т, 2H, $J = 7.8$), 7.02-7.12 (м, 4H), 6.85 (т, 2H, $J = 7.4$), 6.75 (т, 2H, $J = 7.5$), 6.57 (д, 2H, $J = 7.8$), 6.39 (д, 2H, $J = 6.3$), 5.75 (д, 2H, $J = 8.2$);	$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): -144.24 (септет, $J = 709$);	$m/z = 1056.1$ (1056.2 для $\text{IrC}_{57}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{O}_2^+$);	C, 57.03 (56.95); H, 3.01 (3.02); N, 9.26 (9.32).
IX		72	^1H ЯМР $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): 9.87 (м, 2H), 8.87 (м, 1H), 8.72 (д, 2H, $J = 4.3$), 8.53 (м, 2H), 8.36 (м, 2H), 7.82 (с, 8H), 7.60 (с, 2H), 7.19 (т, 2H, $J = 7.2$), 7.09 (д, 2H, $J = 7.5$), 6.88-7.00 (м, 4H), 6.62 (д, 2H, $J = 8.2$), 6.33 (с, 2H), 5.68 (д, 1H, $J = 8.0$), 5.62 (д, 1H, $J = 8.1$);	^{31}P ЯМР $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , м. д.): -144.21 (септет, $J = 711$);	$m/z = 1125.2$ (1125.2 для $\text{IrC}_{57}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{O}_2^+$);	C, 53.69 (53.86); H, 2.63 (2.70); N, 8.84 (8.82).
X		86	^1H ЯМР (CDCl_3) , δ , м. д.): 9.93 (д, 1H, $J = 4.9$), 9.87 (д, 1H, $J = 5.0$), 9.07 (м, 1H), 8.73 (м, 2H), 8.36 (м, 2H), 8.27 (м, 2H), 7.66 - 7.86 (м, 8H), 7.42 (д, 2H, $J = 5.6$), 7.05 (м, 4H), 6.89 (д, 2H, $J = 5.0$), 6.33 (с, 2H), 5.98 (с, 2H), 5.76 (д, 2H, $J = 7.2$), 3.40 (с, 6H), 3.31 (с, 6H);	(CDCl_3) , δ , м. д.): -144.51 (септет, $J = 712$);	$m/z = 1177.3$ (1177.3 для $\text{IrC}_{61}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{O}_6^+$);	C, 55.45 (55.41); H, 3.26 (3.35); N, 8.41 (8.47).

Таблица 7 (продолжение)

1	2	3	4	5	6	7
XI		74	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 9.91 (м, 2H), 8.93 (с, 1H), 8.73 (д, 2H, $J = 4.1$), 8.46 (м, 2H), 8.37 (м, 2H), 7.79 (м, 8H), 7.62 (м, 2H), 7.23 (т, 2H, $J = 7.3$), 7.14 (д, 2H, $J = 7.2$), 6.98 (м, 4H), 6.69 (д, 2H, $J = 8.1$), 6.38 (с, 2H), 5.77 (д, 2H, $J = 7.8$), 2.97 (с, 12H);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.51 (септет, $J = 709$);	$m/z = 1142.9$ (1143.3 для $\text{IrC}_{61}\text{H}_{46}\text{N}_{10}\text{O}_2^+$);	C, 57.04 (56.87); H, 3.77 (3.60); N, 10.81 (10.87).
XII		69	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 9.95 (д, 1H, $J = 5.4$), 9.89 (д, 1H, $J = 5.7$), 9.07 (с, 1H), 8.66 (м, 2H), 8.24 - 8.37 (м, 4H), 7.69 (м, 8H), 7.57 (м, 2H), 7.40 (д, 2H, $J = 4.0$), 7.10 (м, 4H), 6.88 (д, 2H, $J = 7.3$), 6.50 (д, 2H, $J = 3.8$), 5.71 (м, 2H);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.49 (септет, $J = 711$);	$m/z = 1069.2$ (1069.2 для $\text{IrC}_{53}\text{H}_{32}\text{N}_8\text{O}_2\text{S}_2^+$);	C, 52.49 (52.43); H, 2.74 (2.66); N, 9.26 (9.23).
XIII		79	^1H ЯМР ((CDCl_3 , δ , м. д.): 8.56 (с, 2H), 8.04 (д, 2H, $J = 4.8$), 7.78 (д, 2H, $J = 4.9$), 7.56–7.69 (м, 6H), 7.55 (д, 2H, $J = 7.0$), 7.23 (м, 2H), 7.08 (т, 2H, $J = 7.7$), 6.98 (д, 2H, $J = 8.1$), 6.85 (т, 2H, $J = 7.7$), 6.14 (с, 2H), 5.71 (с, 2H), 5.62 (д, 2H, $J = 8.1$), 4.08 (квинтет, 8H, $J = 6.8$), 3.86 (с, 6H), 3.94 (с, 6H), 3.31 (д, 4H, $J = 21.8$), 1.24 (т, 12H, $J = 6.9$ Гц);	(CDCl_3 , δ , м. д.): -144.49 (септет, $J = 710$), 24.16 (с);	$m/z = 1307.2$ (1307.4 для $\text{IrC}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{P}_2^+$);	C, 51.22 (51.27); H, 4.49 (4.44); N, 5.66 (5.79).

Комплекс **I**, в отличие от всех остальных, получали по несколько измененной схеме. Из-за близкой растворимости в большинстве растворителей димерного комплекса иридия с 2-фенилбензимидазолом и самого C^N лиганда использовали димер во второй стадии без очистки от избытка лиганда. Продукт 2-ой стадии (смесь **I** и избытка 2-фенилбензимидазола) обрабатывали 2М раствором КОН и отфильтровывали нерастворившийся C^N лиганд. Темно-красный раствор комплекса подкисляли до pH=2 раствором соляной кислоты. Выпавший осадок центрифугировали 5 раз, каждый раз промывая водой. Растворяли в минимальном количестве метанола и далее, согласно схеме на рис. 27, заменяли Cl⁻ на PF₆⁻.

3.4 Квантово-химическое моделирование

Для серии **III-VI** расчет производили для трех возможных изомеров (прил. рис. 5). Изомер **3**, в котором атомы азота C^N лигандов занимают друг относительно друга *транс*-положение оказался для **III-VI** в среднем на 34 кДж/моль более стабильным, чем изомер **2** (табл. 8), и на 8 кДж/моль более стабильным, чем изомер **1**. (Результаты расчетов согласуются с данными литературы. Анализ рентгеноструктурных данных для всех известных на сегодняшний день ЦМК иридия(III) состава [Ir(C^N)₂(N^N)]⁺ (137 структур) показал, что в кристаллической фазе таких комплексов присутствует единственный изомер – с атомами азота в *транс*-положении). Поэтому для комплексов **VIII-XI** геометрию оптимизировали только для изомера **3**.

Таблица 8.

Относительные энергии трех возможных изомеров для комплексов **III-VII** (E_i – энергии изомеров **1**, **2** и **3** в кДж/моль).

№	III	IV	V	VI
E_1-E_3 , кДж/моль	2	3	34	3
E_2-E_3 , кДж/моль	27	30	61	28

В результате оптимизации геометрии основного состояния для комплексов **III-XII** в рамках DFT определили энергии граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и их локализацию в молекулах комплексов (рис. 28). Введение в бензольное кольцо C^N лигандов атомов Cl или F (комплексы **IV-F** и **IX-F**) приводит к практически эквивалентной стабилизации ВЗМО и НСМО соответствующих комплексов. Разница в энергиях этих орбиталей (Δ), таким образом, существенно не изменяется (2.66 эВ для **III** и 2.71 эВ для **IV**, 2.52 эВ для **VIII** и 2.69 эВ для **IX**). Модификация бензольного кольца двумя метокси-группами (комплексы **V** и **X**), вызывает увеличение энергии ВЗМО, тогда как повышение энергии НСМО незначительное. В результате для **V** $\Delta = 2.19$ эВ, для **X** $\Delta = 1.89$ эВ. Этот эффект

еще сильнее для комплексов с диметиламиногруппой в фенильном фрагменте: 1.89 эВ (VI) и 1.74 эВ (XI). Для комплексов VII и XII, где бензольное кольцо заменено на тиофеновое, Δ также меньше (2.37 эВ), чем в комплексе с немодифицированным 1,2-дифенилбензимидазолом (III). Присутствие тиофенового ядра дестабилизирует ВЗМО, однако оказывает противоположное воздействие на НСМО.

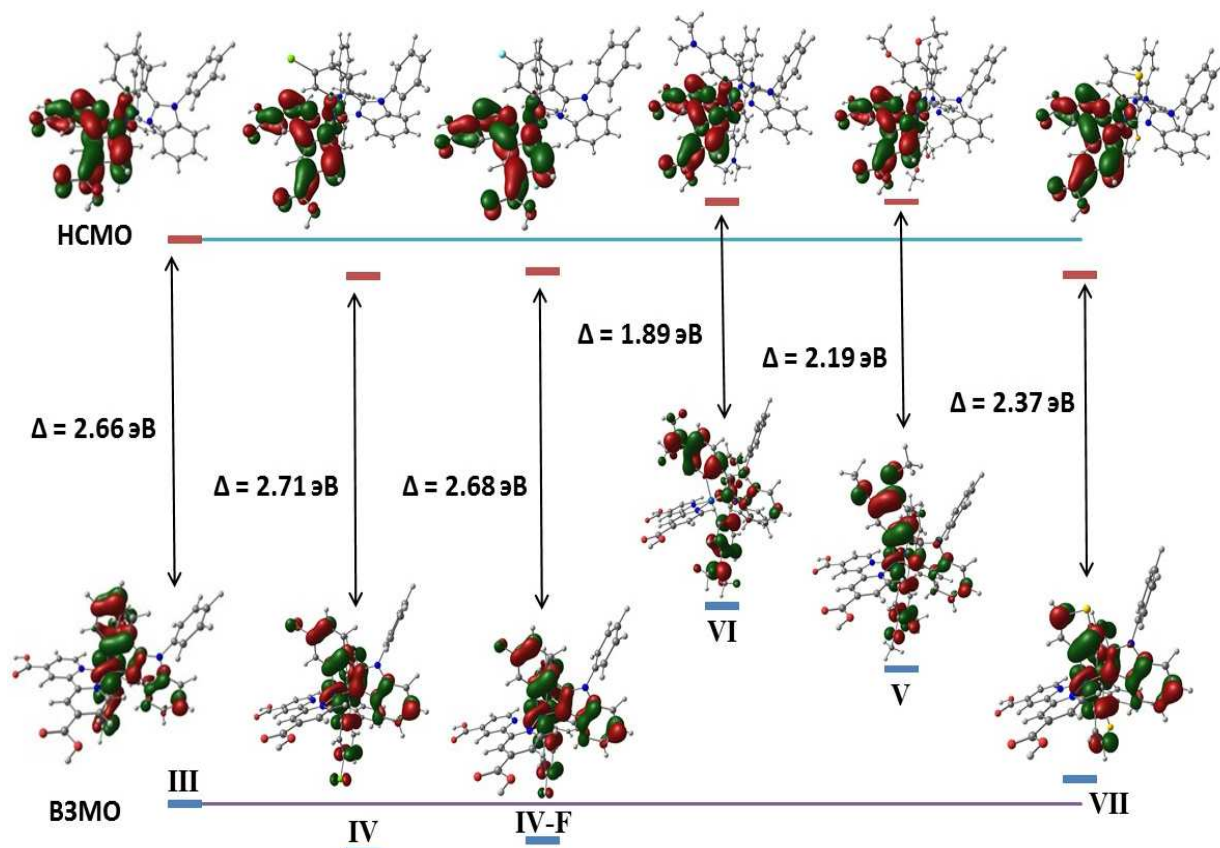


Рис. 28. Энергии граничных орбиталей (ВЗМО и НСМО) и их локализация в структурах комплексов III-VII по результатам DFT расчетов. Аналогичный график для ряда VIII-XII представлен в приложении (рис. 6).

В рядах комплексов III – VII и VIII – XII вклад в ВЗМО вносят d-орбитали иридия и π -орбитали бензимидазолов, причем для комплексов III, IV, VII и VIII, IX, XII доля, приходящаяся на иридий, составляет примерно 40-50% (табл. 9). Вклад орбиталей металла уменьшается до 20% при переходе к комплексам V, X и приближается к нулю для соединений VI, XI. Состав НСМО рассматриваемых комплексов не зависит от природы C^N лиганда. Орбиталь в основном локализована на N^N лиганде (> 80% для комплексов с dcbpy и > 95% для комплексов с dppz-COOH, табл. 4 прил.). Согласно расчетам, бензольное кольцо у атома азота бензимидазольных лигандов расположено по отношению к плоскости других колец под углом, близким к 90°. Вклад π -орбиталей этого кольца в граничные орбитали пренебрежимо мал.

На основании DFT расчетов проанализировали состав занятых орбиталей ВЗМО-1 – ВЗМО-5 (табл. 9). Под ВЗМО-1 понимается следующая после ВЗМО нижележащая по энергии орбиталь.

Таблица 9.

Вклад d-орбиталей иридия и орбиталей лигандов (в %) в молекулярные орбитали комплексов **III-VII**.

	Структурная единица	ВЗМО-5	ВЗМО-4	ВЗМО-3	ВЗМО-2	ВЗМО-1	ВЗМО	НСМО
III	Ir	0.8	30.2	51.1	50.0	13.0	42.9	9.0
	dc bpy	1.9	2.3	1.6	3.9	2.6	2.4	81.0
	pbi	97.3	67.5	47.3	46.1	84.4	54.7	10.0
IV	Ir	1.3	31.6	29.2	51.0	22.2	49.2	10.0
	dc bpy	3.5	2.8	2.3	4.6	5.0	3.0	83.9
	pbiCl	95.2	65.6	68.5	44.4	72.8	47.8	6.1
V	Ir	18.6	56.9	44.5	47.2	5.9	20.8	10.2
	dc bpy	1.4	2.6	2.1	3.6	1.9	1.4	83.4
	pbiOMe	80.0	40.5	53.4	49.2	92.2	77.8	6.4
VI	Ir	3.9	37.5	39.3	36.2	5.3	7.9	8.7
	dc bpy	3.2	3.3	2.4	3.5	2.2	2.0	85.7
	pbiNMe ₂	92.9	59.2	58.3	60.3	92.5	90.1	5.6
VII	Ir	1.1	48.3	39.2	41.6	16.4	33.8	9.9
	dc bpy	0.5	2.6	2.2	2.8	2.0	2.2	82.9
	pbiS	98.4	49.1	58.6	55.6	81.6	64.0	7.2

Вклад d-орбиталей металла в ВЗМО и ВЗМО-1 уменьшается в ряду комплексов **IV-VII-III-V-VI**. Интересно, что энергии именно этих молекулярных орбиталей испытывают наибольшее воздействие при изменении природы C^N лигандов (рис. 4). Состав ВЗМО-2, ВЗМО-3 и ВЗМО-4 для всех комплексов приблизительно одинаковый – 30-50% d-орбиталей иридия, остальное – орбитали C^N лигандов. Вклад орбиталей N^N лиганда пренебрежимо мал. ВЗМО-5 для всех комплексов, кроме **V**, локализована на бензимидазольном лиганде (около 95%). В комплексе **V** вклад вносят также орбитали металла (около 20%). Подобные закономерности наблюдаются и в серии комплексов **VIII-XII** с dppz-COOH в качестве N^N лиганда.

TDDFT расчеты предсказали низкие значения сил осцилляторов (f) электронных переходов ВЗМО→НСМО (зеленые стрелки на рис. 29). Высокие значения f (табл. 10) рассчитаны для переходов с ниже лежащих орбиталей: ВЗМО-1,-2,-3 для **III, IV** и **VII** и ВЗМО-3,-4,-5 для **V** и **VI**. При этом, интенсивный переход ВЗМО-1→НСМО определен

только для комплекса VII. Для III и IV интенсивные переходы ($f > 1 \cdot 10^{-2}$) ВЗМО-1 \rightarrow НСМО+1, а также ВЗМО-3 \rightarrow НСМО.

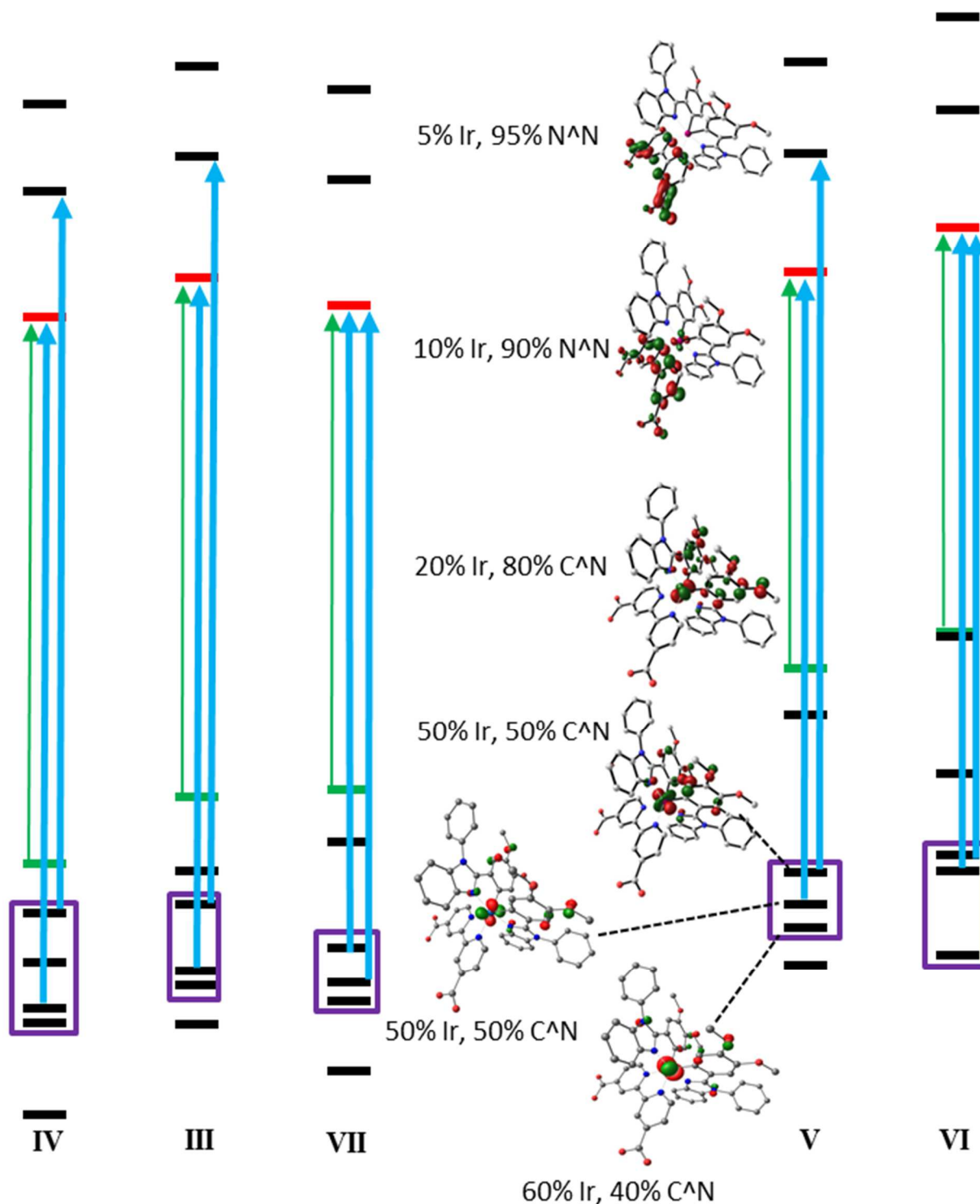


Рис. 29. Электронные переходы в комплексах III-VII, согласно TDDFT расчетам.

В комплексе V $f > 1 \cdot 10^{-2}$ рассчитана для электронных переходов ВЗМО-2,-3,4 \rightarrow НСМО, тогда как для комплекса VI интенсивные переходы ВЗМО-3 \rightarrow НСМО+1 и ВЗМО-4,-5 \rightarrow НСМО. Аналогичные закономерности получены в серии комплексов VIII-XII.

Из рис. 29 следует, что энергии отдельных орбиталей (ВЗМО и ВЗМО-1) в ряду комплексов **IV-III-VII-V-VI** сильно возрастают, тогда как энергии занятых орбиталей, с которых рассчитаны наиболее интенсивные электронные переходы (выделены фиолетовой рамкой), мало изменяются в указанном ряду.

Таблица 10.

Длины волн электронных переходов по результатам TDDFT расчетов и орбитали, между которыми осуществляется переходы, для комплексов **III-VII**. Для серии комплексов **VIII-XII** аналогичная таблица представлена в приложении (табл. 5).

№	III	IV	V	VI	VII
λ, нм (f), характер В = ВЗМО, Н = НСМО, В-1 = ВЗМО-1, Н+1 = НСМО+1 и т.д.			1030 (0.0003), В→Н	943 (0.0002), В→Н	
	755 (0.001), В→Н		819 (0.006)	901 (0.007)	813 (0.001), В→Н
	589 (0.002)	634 (0.001), В→Н	673 (0.001)	701 (0.0003)	660 (0.01), В-1→Н
	579 (0.03), В-1→Н	526 (0.03), В-1→Н	609 (0.001)	646 (0.0002)	562 (0.003)
	533 (0.004)	458 (0.001)	554 (0.0001)	590 (0.004)	498 (0.01), В-3→Н
	474 (0.03), В-3→Н	432 (0.04), В-3,4→Н	538 (0.003)	534 (0.0001)	488 (0.04), В-4→Н
	471 (0.0002)	414 (0.02), В-1→Н+1	527 (0.05), В-3→Н	529 (0.003)	478 (0.0002)
	457 (0.02), В-1→Н+1		498 (0.001)	520 (0.02), В-4→Н	
			453 (0.02), В-2→Н+1	508 (0.03), В-5→Н	425 (0.01), В-2→Н+1
			431 (0.03), В-3→Н+1	439 (0.04), В-4→Н+1	

3.5 Кристаллическая структура комплекса V

Комплекс **V** кристаллизуется из смеси ДМСО/Н₂О без противоиона с тремя молекулами ДМСО и одной молекулой воды на одну формульную единицу комплекса. Молекулы растворителей разупорядочены в структуре, также как и одна из метокси-групп в каждом из С[^]Н лигандов. Молекулярные фрагменты в структуре связаны сеткой водородных связей при участии молекул растворителей. Сингония кристалла триклинная (табл. 11), число формульных единиц (С₆₀Н₆₁IrN₆O₁₂S₃) Z = 2. Структура решена с R-фактором 4.1%.

Таблица 11.

Некоторые кристаллографические характеристики комплекса V.

Пространственная группа	$P \bar{1}$
$a / \text{Å}$	12.4800(3)
$b / \text{Å}$	13.7434(4)
$c / \text{Å}$	18.5908(5)
$\alpha / ^\circ$	99.292(2)
$\beta / ^\circ$	97.331(2)
$\gamma / ^\circ$	111.455(2)
$V / \text{Å}^3$	2867.63
$D_c / \text{г см}^{-3}$	1.560
Z	2
$2\theta_{\text{макс}}$	58.36
$N_{\text{отр}}$	14188
R_1	0.0410
wR_2	0.0922
S	1.037

Молекулярная структура комплекса V представлена на рис. 30.

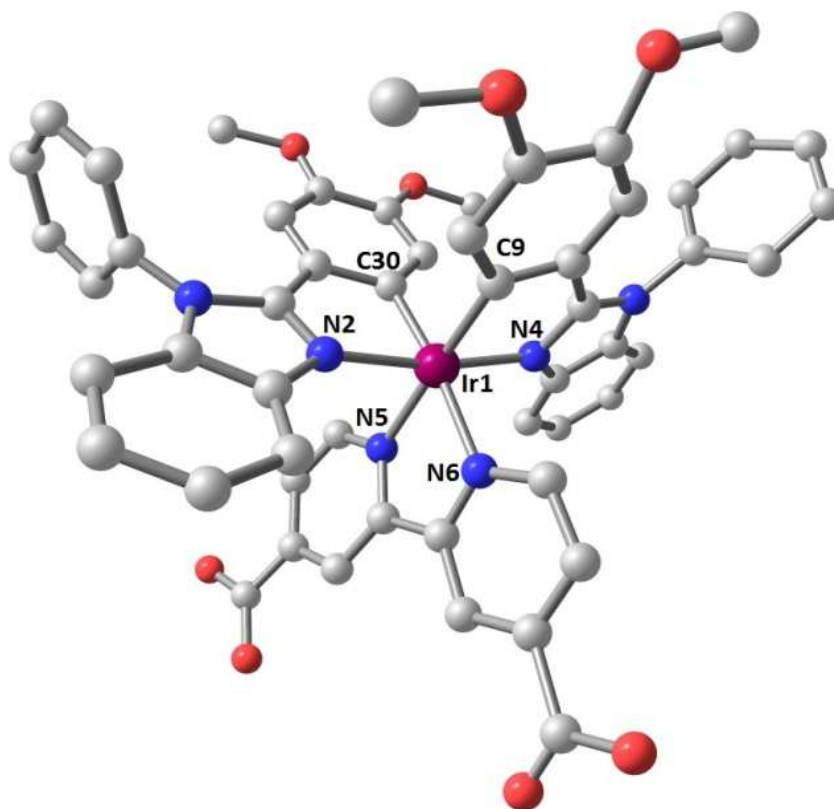


Рис. 30. Молекулярная структура комплекса V (атомы водорода и молекулы растворителей не показаны).

Ион Ir^{3+} находится в искаженном октаэдрическом окружении из четырех атомов азота и двух атомов углерода (рис. 30). Атомы азота двух $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов занимают *транс*-

положения друг по отношению к другу. Средние расстояния (табл. 12) Ir–C и Ir–N (dcbpy) (2.025 и 2.126 Å, соответственно) находятся в хорошем согласии с аналогичными расстояниями в комплексе [Ir(ppu)₂(dcbpy)] (2.019 и 2.125 Å, соответственно, ppy = 2-фенилпиридин) [177]. Расстояния между Ir и атомами N (dcbpy) (2.118 и 2.134 Å) больше таких между Ir и N C^N лигандов (2.043 и 2.047 Å) из-за транс-влияния связей Ir–C [177]. Оптимизированная в рамках DFT молекула комплекса **V** геометрически согласуется с экспериментальной. Рассчитанные межатомные расстояния вокруг атома иридия в среднем на 0.01 Å больше экспериментальных. Это систематическое отклонение, по-видимому, связано с тем, что моделирование проводили в газовой фазе, а экспериментальные данные получены для кристаллической. Рассчитанные углы в координационном окружении центрального атома хорошо согласуются с экспериментальными – отклонения не более 0.4°, в основном в пределах нескольких сотых градуса.

Таблица 12.

Некоторые межатомные расстояния (Å) и углы (°) в координационном окружении атома иридия в комплексе **V** (экспериментальные и рассчитанные в рамках DFT данные).

	Эксперимент / Расчет (DFT)		Эксперимент / Расчет (DFT)
Ir1-C9	2.024(4) / 2.032	C9-Ir1-C30	89.17(16) / 90.23
Ir1-C30	2.025(4) / 2.033	N5-Ir1-N6	76.29(13) / 76.30
Ir1-N2	2.043(3) / 2.050	C30-Ir1-N2	79.40(15) / 79.01
Ir1-N4	2.047(3) / 2.050	C9-Ir1-N4	79.40(16) / 79.00
Ir1-N5	2.134(4) / 2.146	N2-Ir1-N4	169.56(13) / 169.68
Ir1-N6	2.118(3) / 2.127		

Бензимидазольное и диметоксифенильное кольца наклонены друг относительно друга на углы 3.6 и 0.8° в двух C^N лигандах, соответственно, тогда как пиридиновые кольца в dcbpy наклонены на угол 8.6°. Плоскость N-фенильного кольца составляет угол 80.1° с плоскостью бензимидазольного фрагмента.

В N^N лиганде расстояния между атомами C и двумя O в одной из карбоксильных групп близки (1.245 и 1.246 Å), тогда как в другой группе –COOH расстояние C–O (OH) (1.311 Å) заметно больше длины связи C=O (1.213 Å). Сравнение полученных результатов с аналогичными расстояния в соединении [Ir(ppu)₂(dcbpy)] [177], в котором одна из –COOH групп диссоциирована, так что комплекс в целом нейтральный, позволяет утверждать, что и в комплексе **V** присутствует депротонированная карбоксильная группа. В пользу этого свидетельствует отсутствие противоиона (PF₆⁻) в структуре **V**.

3.6 Оптические свойства комплексов

3.6.1 Электронные спектры комплексов

3.6.1.1 Серия комплексов I–III

В серии комплексов **I–III** варьировали заместитель у атома азота 2-фенилбензимидазола ($R_1 = H, CH_3, Ph$). Электронные спектры поглощения (ЭСП) комплексов **I–III** (рис. 31) содержат ряд полос в УФ и видимой областях. Отнесения полос в спектрах проводили на основании данных [80]. Интенсивные переходы в диапазоне 280–300 нм ($\epsilon = 65000\text{--}70000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) отвечают переносу электронной плотности $\pi \rightarrow \pi^*$, локализованному на лигандах. Поглощение в районе 350–450 нм ($\epsilon = 5000\text{--}20000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) обусловлено электронными переходами с переносом заряда (**ПЗ**) как с металла на лиганды, так и между лигандами. В длинноволновой области спектров комплексов (> 450 нм) присутствуют электронные переходы с относительно низкой интенсивностью ($\epsilon = 1000\text{--}2000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), имеющие характер ПЗ.

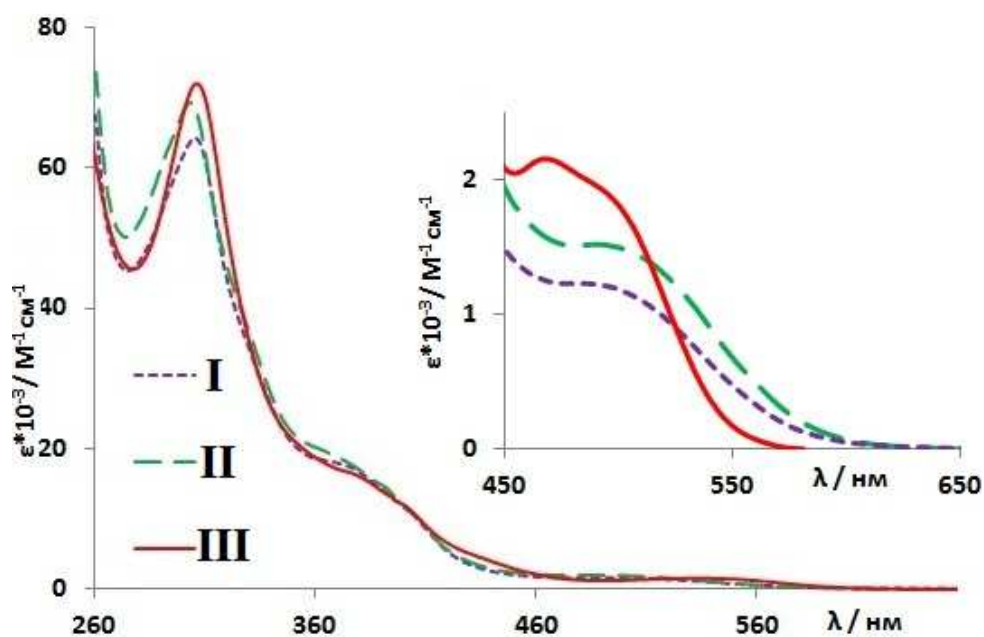


Рис. 31. Электронные спектры поглощения комплексов **I – III** (ДМСО).

Спектральные профили трех комплексов практически повторяют друг друга (рис. 31). Все соединения представленной серии обладают близкими значениями МКП в УФ диапазоне. В длинноволновой же области спектра (> 450 нм) комплекс **III** демонстрирует приблизительно в 1.5 раза более интенсивное поглощение света, чем его аналоги по серии, обладающие в пределах погрешности одинаковыми МКП на том же участке длин волн.

Для практического применения ЦМК иридия(III) в качестве фотосенсибилизаторов в ячейках Грэтцеля *N*-H лиганды в составе комплексов не годны в силу того, что содержащийся в DSSC иод в форме I_3^- будет взаимодействовать с *N*-H группами. В связи с этим,

рассматривалась возможность использования *N*-метил или *N*-фенилбензимидазолов в качестве C[^]N лигандов в такого рода комплексах.

С точки зрения оптических свойств **I** и **II** неразличимы (люминесцентные свойства рассмотрены ниже). Однако, **I** обладает лучшей растворимостью в ДМСО; в прочих растворителях оба комплекса растворяются одинаково плохо. Комплекс **III**, имеющий более привлекательные абсорбционные свойства в видимой области спектра, растворяется в большинстве полярных органических растворителей: этаноле, метаноле, хлороформе, ацетонитриле, – что делает работу с ним более удобной. Таким образом, остальные ЦМК иридия(**III**) конструировали на основе 1-фенил-2-арилбензимидазола и его производных.

3.6.1.2 Серии комплексов **III–VII** и **VIII–XII**

В сериях комплексов **III – VII** и **VIII – XII** варьировали электрон-донорную (акцепторную) природу бензимидазольных лигандов, а в качестве N[^]N лигандов использовали *dcbru* и *dppz*-COOH, соответственно. Спектры поглощения **III–VII** в УФ-диапазоне содержат ряд характерных полос, отнесение которых ранее было проведено на примере комплекса **III**. В спектрах ЦМК **VIII–XII** помимо этого в районе 280 нм присутствует полоса с очень высокой интенсивностью ($\epsilon = 80000 - 105000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$), отвечающая $\pi - \pi^*$ переходам, локализованным на *dppz*-COOH.

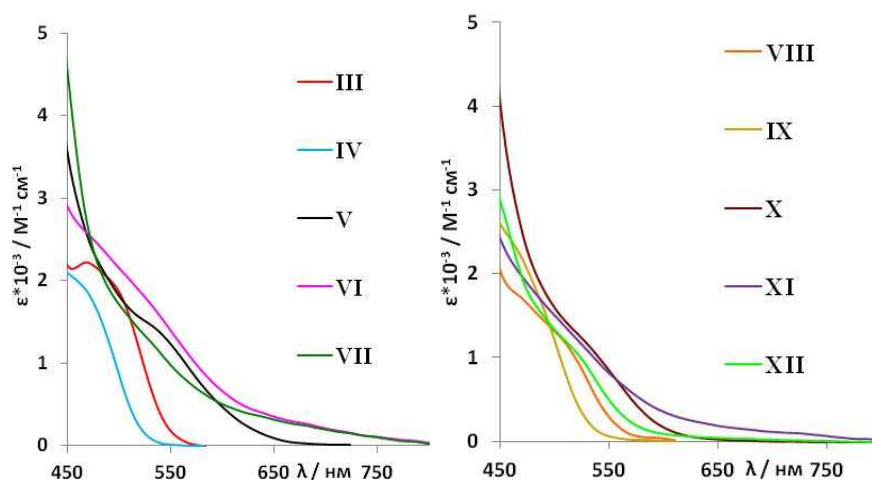


Рис. 32. Электронные спектры поглощения комплексов **III – XII** (видимая область, CH₂Cl₂).

В видимой области (450 – 550 нм, рис. 32) КС в обеих представленных сериях имеют приблизительно одинаковые МКП ($\epsilon = 1000 - 2500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). При переходе от комплекса **IV** к **III** наблюдается bathochromic сдвиг длинноволновой полосы поглощения (≈ 30 нм) без существенного изменения формы спектральной кривой (у обоих комплексов резкое падение МКП после максимума). **V** поглощает уже вплоть до 650 нм, причем падение интенсивности абсорбции не такое явное, как у комплексов **III** и **IV**. **VI** и **VII** относительно интенсивно ($\epsilon = 200 - 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) поглощают вплоть до 750-800 нм, так что МКП уменьшается всего в 2 раза при изменении длины волны от 650 до 750 нм. В ряду ком-

плексов **IX–VIII–XII–X** происходит bathochromный сдвиг низкоэнергетической полосы поглощения (≈ 50 нм), а форма спектральной кривой не меняется. **XII** в отличие от своего аналога **VII** не проявляет длинноволнового (> 600 нм) поглощения, тогда как **XI** в диапазоне 600-750 нм практически повторяет спектральный профиль комплекса **VI** (с *dcbru* в качестве N^N лиганда).

С 4,4'-бис(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридином (*dpbru*) в качестве N^N лиганда синтезировали комплекс **XIII**. Для сравнения на рис. 33 представлены спектры поглощения трех комплексов: **V**, **X** и **XIII** (одинаковый C^N лиганд).

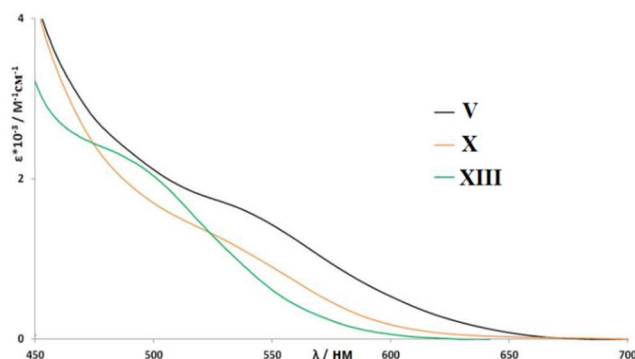


Рис. 33. Электронные спектры поглощения комплексов **V**, **X** и **XIII** (видимая область, CH₂Cl₂).

В видимой области спектра комплексы **V** и **X** (*dcbru* и *dppz-COOH* в качестве N^N лиганда, соответственно) обладают одинаковыми в пределах погрешности МКП. Использование *dpbru* приводит к значительному (60 нм) гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения.

3.6.1.3 Математическая обработка спектров поглощения в серии комплексов III-VII

Электронный спектр поглощения может быть представлен в табличном виде $y(\lambda_i)$, где λ_i – длина волны, i – номер точки. Спектр в таком виде аппроксимируется суперпозицией (суммой) гауссовых функций следующим образом.

$$f(\lambda_i) = \sum_{j=1}^m I_j \times G(\lambda_i, \lambda_j^{max}, \sigma_j) \quad (5)$$

где $f(\lambda_i)$ – функция, аппроксимирующая экспериментальный спектр $y(\lambda_i)$, j – номер гауссовой функции, I_j – интегральные интенсивности полос поглощения, $G(\lambda, \lambda^{max}, \sigma)$ – нормированная функция Гаусса, λ_j^{max} – длина волны максимума поглощения, σ_j – ширина на полувысоте.

Проблема при такой аппроксимации заключается в точном подборе j , т.е. определении числа гауссовых функций, которыми необходимо описывать экспериментальный спектр. Очевидно, что большим (в пределе бесконечным) числом гауссианов можно с любой заданной точностью описать самый сложный спектр. Однако, польза от такой аппроксимации близка к нулю, поскольку она не имеет физического смысла.

Обоснованный выбор того или иного количества гауссовых функций для описания экспериментального спектра может быть выбран на основании TDDFT расчетов. Энергии переходов и их силы осцилляторов (с подходящими коэффициентами), также взятые из TDDFT расчета, могут быть использованы в качестве начального приближения для λ_j^{max} и I_j при уточнении модели (5).

Руководствуясь вышесказанными соображениями, по результатам TDDFT составляли пробные $f(\lambda_i)$ для спектров комплексов III-VII и варьировали параметры гауссианов ($\lambda, \lambda^{max}, \sigma$), с тем чтобы минимизировать сумму квадратов отклонений экспериментального спектра от теоретического:

$$\Delta^2 = \sum_{i=1}^n [y(\lambda_i) - f(\lambda_i)]^2 \quad (6).$$

Результаты представлены на рис. 34-38.

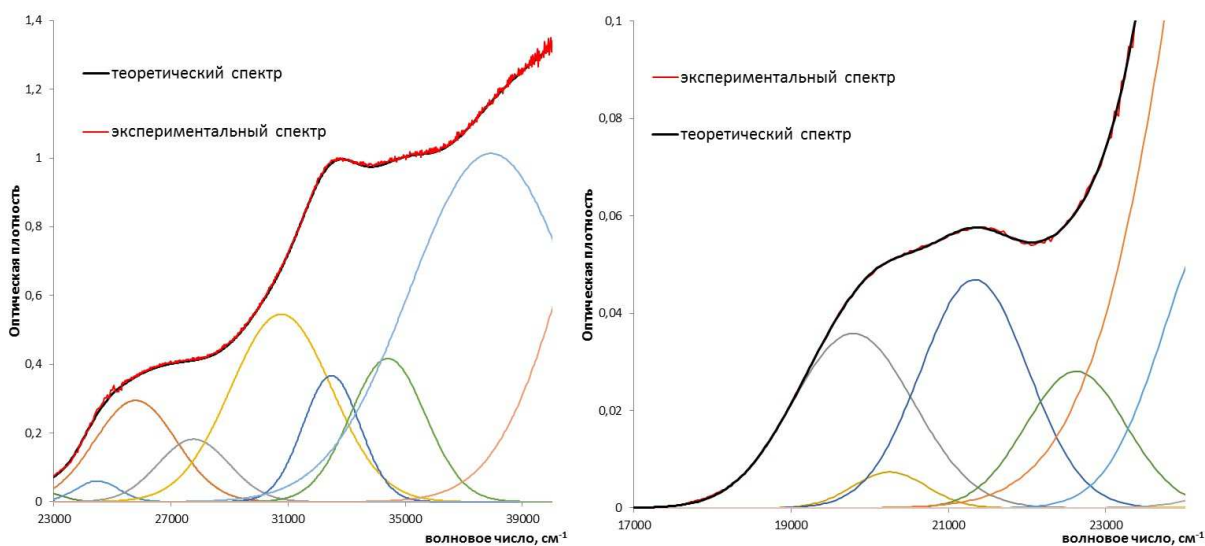


Рис. 34. Электронные спектры поглощения комплекса III (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

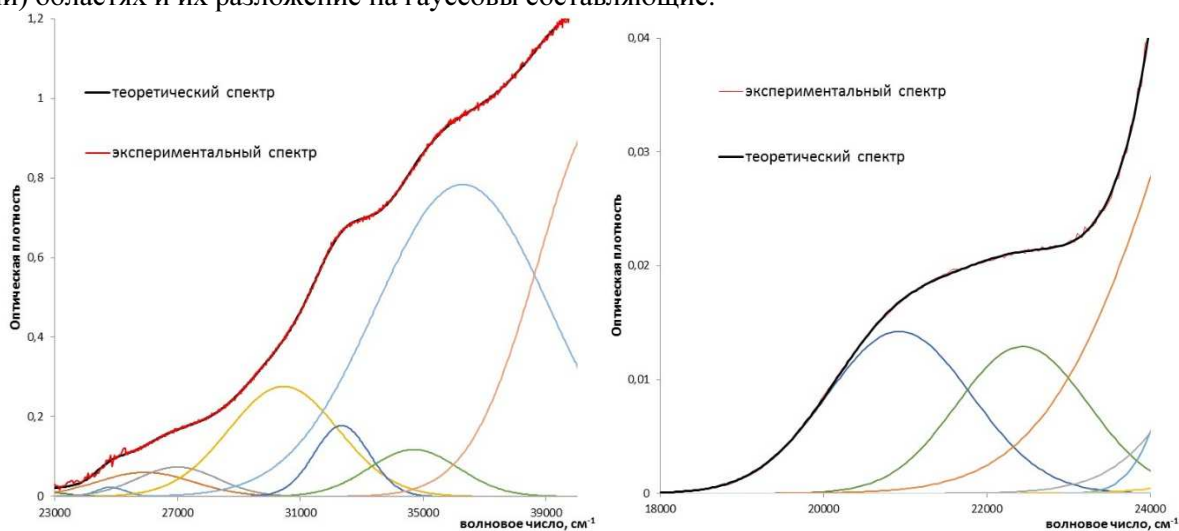


Рис. 35. Электронные спектры поглощения комплекса IV (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

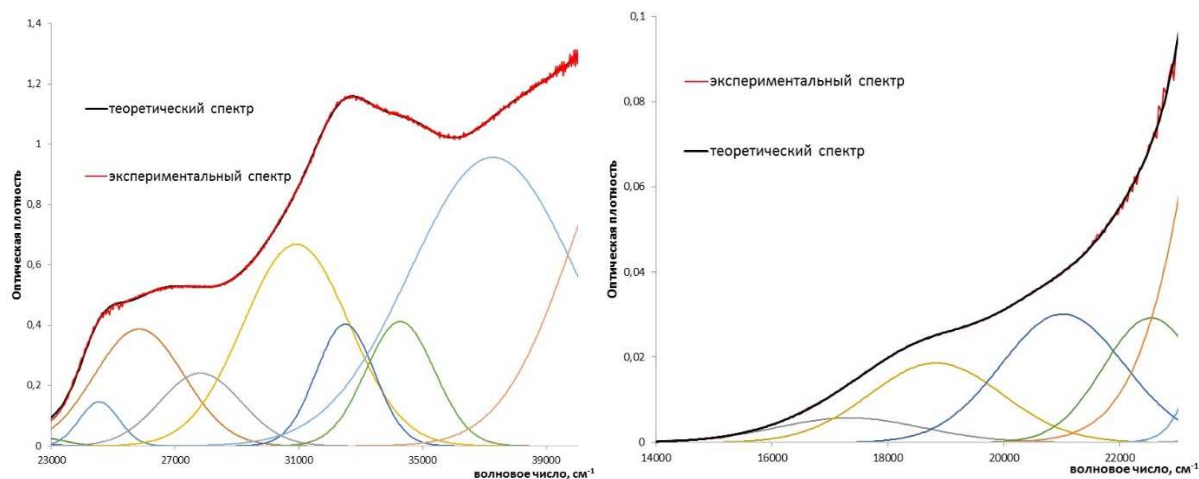


Рис. 36. Электронные спектры поглощения комплекса **V** (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

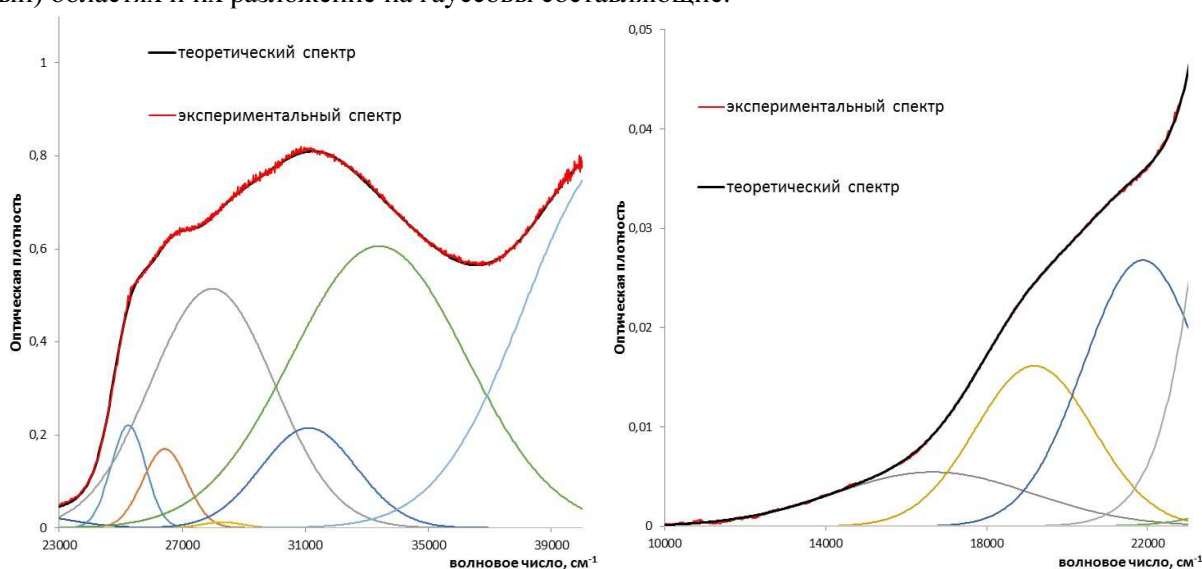


Рис. 37. Электронные спектры поглощения комплекса **VI** (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

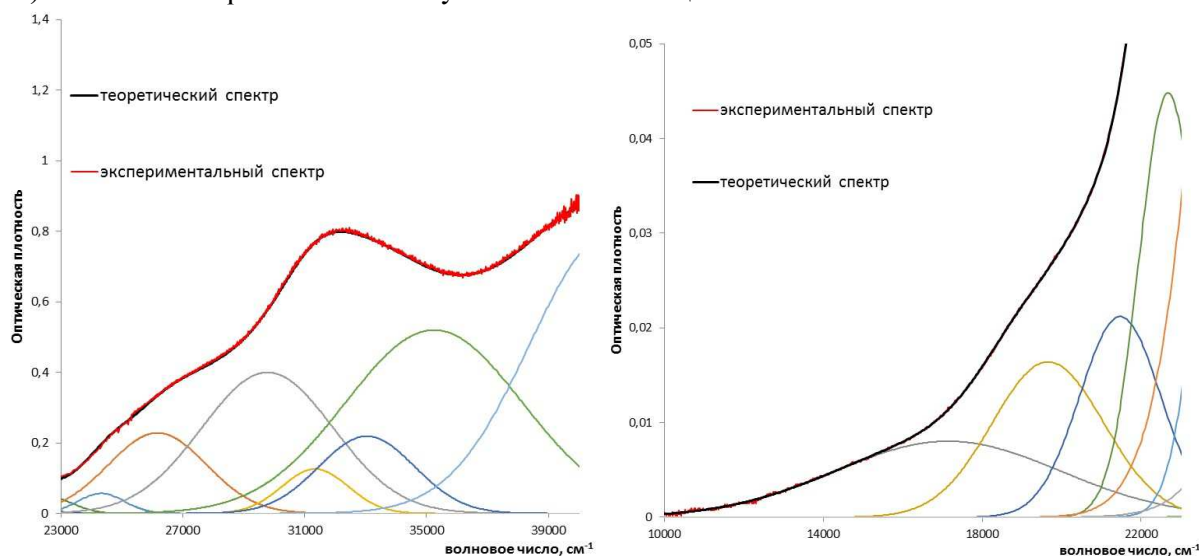


Рис. 38. Электронные спектры поглощения комплекса **VII** (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

В УФ области спектров комплексов **IV-III-V** наблюдается одинаковое количество полос (7 штук), положение и полуширина которых практически не меняются (все сдвиги

не более 10 нм). В этом ряду происходит увеличение интенсивности полос при 31000, 28000, 25500 и 25000 см^{-1} . Согласно TDDFT расчетам, первая отражает перенос электронной плотности с металла и C^N лигандов на dcbru, тогда как три другие соответствуют переносу заряда с иридия на циклометаллированные лиганды, а также с фенильного фрагмента на бензимидазольный в пределах C^N лигандов. Полосы при 34000 см^{-1} и 32000 см^{-1} , также как и широкая полоса ($\sigma = 2800 \text{ см}^{-1}$) при 37000 см^{-1} , практически не изменяют своих интенсивностей (табл. 13).

В спектре комплекса VI интенсивность полосы при 28000 см^{-1} , отвечающей переносу электронной плотности внутри 2-(*n*-диметиламино)-1-фенилбензимидазола, сильно возрастает. Широкая полоса при 37000 см^{-1} испытывает батохромный сдвиг и наблюдается для этого комплекса уже при 33500 см^{-1} . Такого же рода изменения видны в спектре VII. Полоса с $\sigma = 2900 \text{ см}^{-1}$ находится при 35000 см^{-1} , однако полоса внутрелигандного переноса заряда сдвигается в сторону больших энергий ($\lambda^{\text{max}} = 30000 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 13.

Результаты разложения спектров поглощения комплексов III-VII на гауссовы составляющие.

Комплекс	$\nu_{\text{max}} * 10^{-3}$ ($\sigma * 10^{-3}$), см^{-1}
III	38 (2.8), 34.4 (1.3), 32.5 (1), 31 (1.7), 28 (1.2), 26 (1.4), 24.5 (0.8), 22.6 (0.7), 21.4 (0.7), 20.3 (0.5), 19.8 (0.8)
IV	36 (2.8), 34.7 (1.5), 32.4 (0.9), 30.5 (1.8), 27 (1.3), 26 (1.6), 25 (0.5), 22.5 (0.8), 21 (0.9)
V	37 (2.7), 34 (1.1), 32.5 (1), 31 (1.7), 28 (1.3), 26 (1.5), 24.5 (0.7), 22.5 (0.8), 21 (1), 18.8 (1.1), 17.3 (1.3)
VII	35 (2.9), 33 (1.6), 31.4 (1.1), 30 (2.2), 26 (1.6), 24 (0.8), 22.7 (0.7), 21.5 (1), 19.7 (1.4), 17 (2.8)
VI	33 (2.8), 31 (1.6), 28 (2), 26.4 (0.7), 25 (0.6), 22 (1.5), 19.2 (1.5), 16.7 (2.5)

В видимой области спектра комплекса IV присутствуют две полосы, отвечающие ПЗ с металла и C^N лигандов на N^N лиганд. При переходе к комплексу III эти полосы сдвигаются в область меньших энергий приблизительно на 1000 см^{-1} . Кроме того, проявляются еще две полосы (при 22500 и 20000 см^{-1}), также имеющие характер ПЗ. Полосы в спектрах обоих комплексов имеют $\sigma = 700\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ и, в среднем, на 2000 см^{-1} гипсохромно сдвинуты по сравнению с предсказаниями TDDFT расчетов для соответствующих электронных переходов.

Полосы в спектрах комплексов **V-VII** в 1.5-2 раза более широкие, что затрудняет их отнесение. Спектральный профиль комплексов **VI** и **VII**, доходящий практически до 10000 см^{-1} (1000 нм), обусловлен очень широкой низкоэнергетической полосой поглощения: 16500 см^{-1} ($\sigma = 2500\text{ см}^{-1}$) для **VI** и 17000 см^{-1} ($\sigma = 2800\text{ см}^{-1}$) для **VII**. Аналогичные изменения проследили в серии комплексов **VIII-XII** (прил. рис. 7-11).

Некоторое несоответствие рассчитанных длин волн переходов с экспериментальными в длинноволновой области может быть следствием неучета в модели расчетов спин-орбитального взаимодействия. Для комплексов осмия(II) показано, что СОВ значительно увеличивает интенсивность электронных переходов синглет-триплет в видимой области [178]. Обычный TDDFT расчет предсказывает нулевые силы осцилляторов для синглет-триплетных переходов. Чтобы определять интенсивность таких переходов, необходимо в рамках TDDFT решать релятивистские уравнения [179]. Это требует огромных вычислительных затрат и практически пока не реализуется.

3.6.2 Люминесцентные свойства комплексов

В серии **I-III** при комнатной температуре люминесцируют все комплексы, причем максимумы испускания комплексов **I** и **II** совпадают, тогда как **III** излучает в более коротковолновой области (рис. 39).

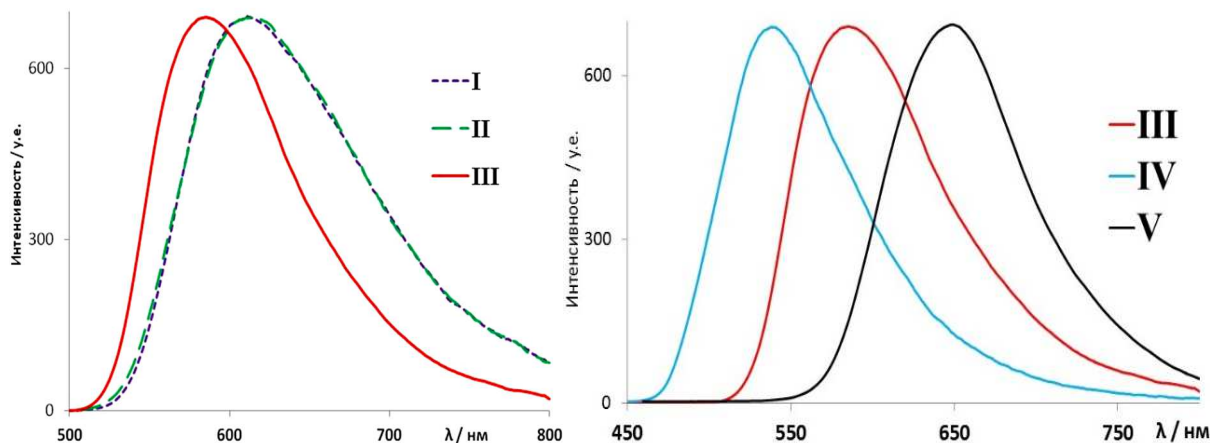


Рис. 39. Спектры испускания комплексов **I – V** (ДМСО, 20 °С).

В ряду комплексов **IV** ($\lambda_{max}^{люм} = 540\text{ нм}$)-**III** ($\lambda_{max}^{люм} = 587\text{ нм}$)-**V** ($\lambda_{max}^{люм} = 651\text{ нм}$) наблюдается bathochromic shift максимума испускания. В ряду комплексов **VIII-X** наблюдается аналогичное изменение положения максимума люминесценции (прил. рис. 12). Кроме того, в этих двух рядах соединений интенсивность люминесценции ослабевает. Т.е., комплексы **IV**, **IX** с $C^{\wedge}N$ лигандом, содержащим атомы хлора, излучают наиболее интенсивно, тогда как комплексы **V**, **X** на основе 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазола люминесцируют с наименьшей интенсивностью. Эмиссионные свойства для соединений **VI**,

XI (диметиламино группа в бензимидазоле) и **VII, XII** (тиофеновое ядро в бензимидазоле) при комнатной температуре зарегистрировать не удалось.

Для комплексов **III-V** спектры возбуждения разложили на гауссовы составляющие аналогично спектрам поглощения. Результаты представлены в табл. 14. На рис. 40 показан типичный спектр возбуждения (для комплекса **IV**) и его разложение на гауссианы.

Таблица 14.

Результаты разложения спектров возбуждения комплексов **III-V** на гауссовы составляющие и соотнесение максимумов возбуждения и поглощения.

$$\nu_{max} * 10^{-3} (\sigma * 10^{-3}), \text{ см}^{-1}$$

	Возбуждение	Поглощение
III	17.1 (0.6)	
	18.7 (0.4)	
	20.4 (1)	20.5 (0.5)
IV	21.6 (0.8)	21.6 (0.8)
	24.3 (0.6)	24.9 (0.5)
	26.7 (2.4)	27.1 (1.3)
	30.3 (1.1)	30.4 (1.8)
	34.5 (2)	34.8 (1.5)
	36.4 (1)	36.2 (3)
V	19.9 (1.3)	18.9 (1.1)
	21.9 (0.6)	21.0 (1)
	23.8 (2.1)	22.5 (0.8)
	27.4 (1.4)	27.8 (1.3)
	30.6 (1.6)	30.9 (1.7)
	34.4 (1.7)	34.3 (1.1)
	36.9 (0.9)	37.3 (2.7)

Спектры возбуждения для комплексов **III-V** являются суперпозицией нескольких полос (от трех до семи), т.е. для каждого комплекса различные электронные переходы приводят к излучающему триплетному состоянию. Однако, наиболее интенсивные полосы в спектрах возбуждения находятся в низкоэнергетической области: 17100 для **III**, 26700 для **IV** и 19900 см⁻¹ для **V**. Эти полосы (кроме 17100 см⁻¹) отнесли к электронным переходам, которые, согласно TDDFT (табл. 10), соответствуют переносу заряда с металла на C^N и N^N лиганды. Для комплекса **III** в спектре возбуждения присутствуют две полосы

при 17100 и 18700 см^{-1} , но их нет в спектре поглощения, что весьма удивительно. Остальные полосы до 30000 см^{-1} также могут быть охарактеризованы как ПЗМЛ и ПЗЛЛ (перенос заряда с $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ на $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганд). Переходы при более высоких энергиях ($> 30000 \text{ см}^{-1}$) соответствуют переносу электронной плотности внутри $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов ($\pi \rightarrow \pi^*$).

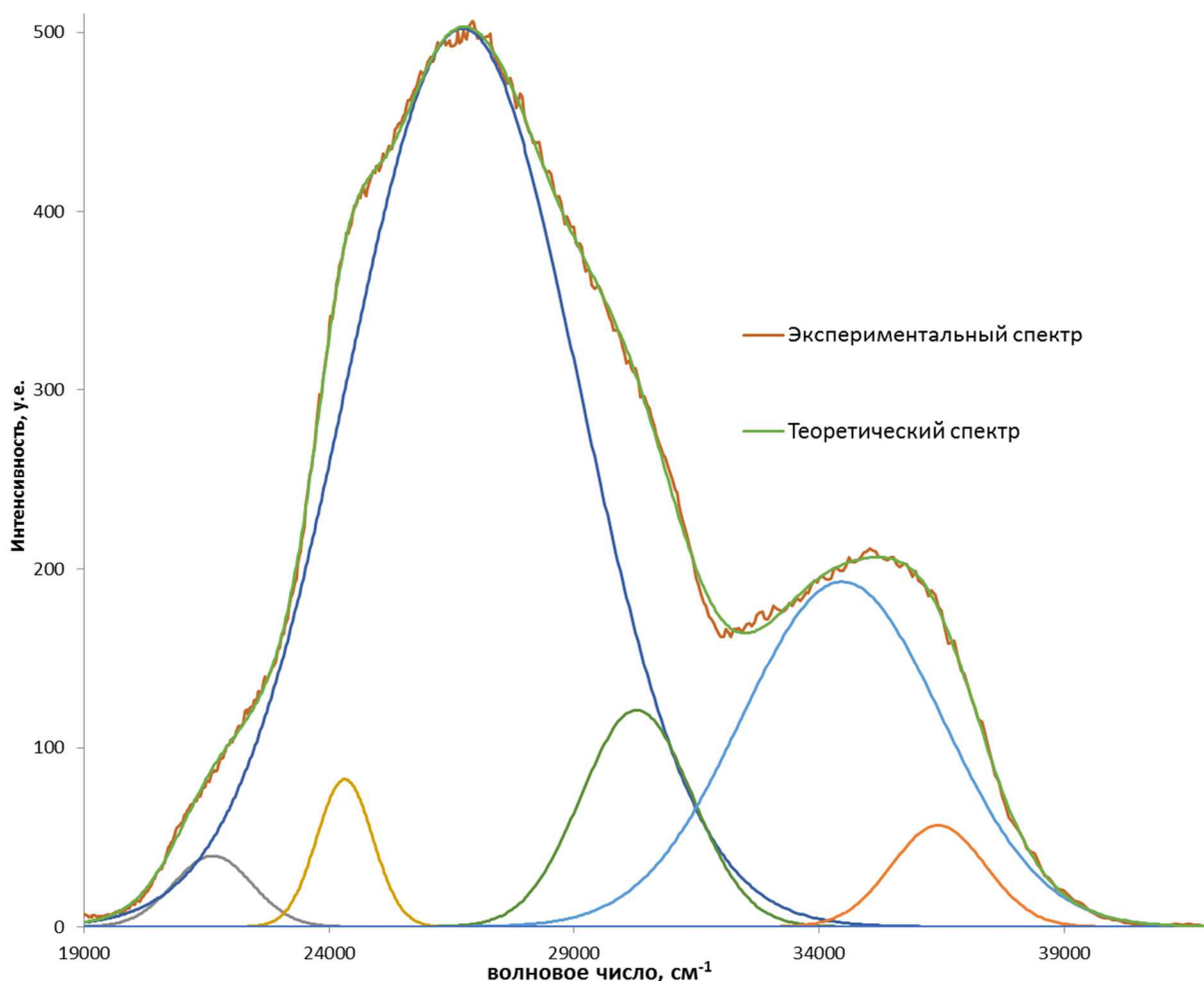


Рис. 40. Типичный спектр возбуждения (на примере комплекса **IV**, ДМСО, 20 °С) с разложением на гауссовы составляющие.

Из люминесцентных спектров оценивали значения E_{0-0} – разницы в энергии между нулевыми колебательными уровнями основного и первого возбужденного состояний. Для этого в коротковолновой части спектра люминесценции определяли длину волны, соответствующую 10% интенсивности полосы испускания ($\lambda_{10\%}$) [180]. Это значение пересчитывали в энергию по формуле:

$$E_{0-0} = \frac{hc}{\lambda_{10\%}} \quad (7),$$

где h – постоянная Планка ($4.136 \cdot 10^{-15}$ эВ*с), c – скорость света в вакууме ($3 \cdot 10^8$ м/с).

Полученные значения E_{0-0} использовали для расчета окислительно-восстановительных потенциалов возбужденного состояния (см. ниже).

3.6.3 Электрохимические свойства комплексов

Для определения точного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) электрода сравнения в ацетонитриле относительно стандартного водородного электрода (СВЭ) измеряли вольтамперограммы для ферроцена и рассчитывали искомый ОВП, как показано на рис. 41.

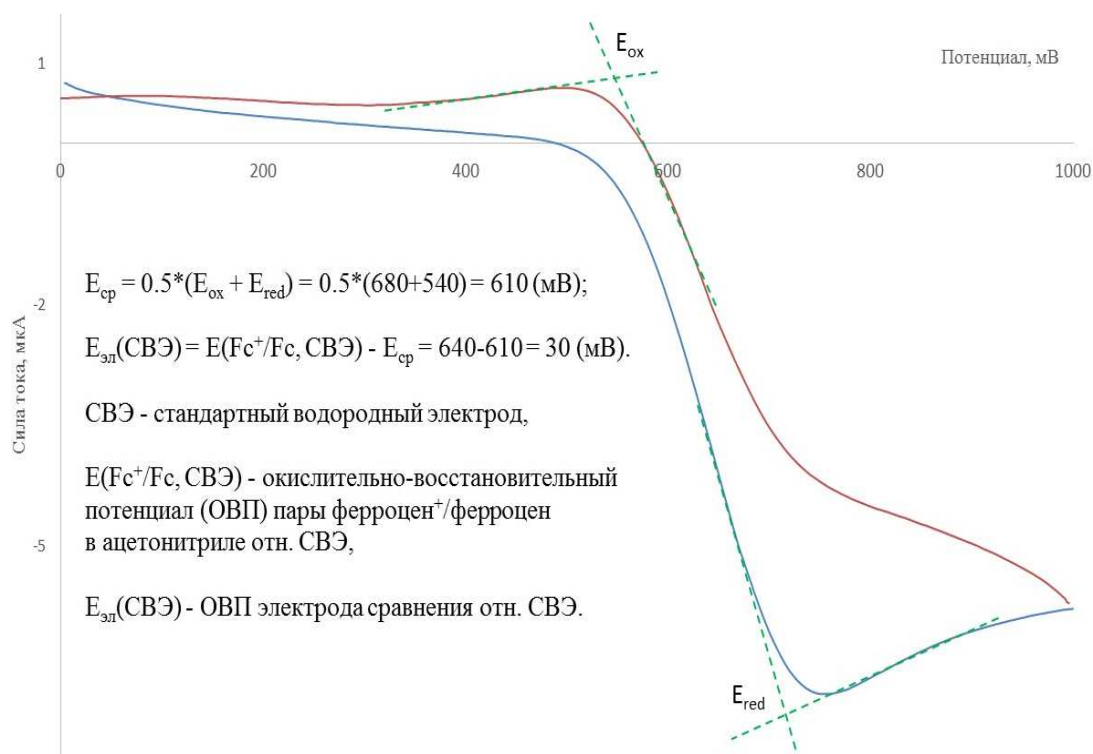


Рис. 41. Определение окислительно-восстановительного потенциала электрода сравнения в ацетонитриле.

$E_{эл}(\text{СВЭ})$ равное 30 мВ прибавляли к измеренным ОВП изучаемых комплексов; полученные значения представлены в табл. 15. Данные приведены только для тех соединений, процессы окисления которых протекают обратимо. Обратимость процесса подтверждали путем проведения не менее 10-15 циклов окисления-восстановления. В приложении представлены переменноточковые вольтамперограммы для комплексов III–V, VIII–X, VII и XII (рис. 13).

Потенциалы окисления (E_{ox}) и восстановления (E_{red}) комплексов рассчитаны как полусумма соответствующих анодного и катодного пиков на вольтамперограмме. Разность $E_{ox} - E_{red}$ ($\Delta E_{эксп}$) дает экспериментальное значение энергетической щели ВЗМО-НСМО в электронной структуре комплексов. Эта разность, определенная из DFT расчетов, также приведена в соответствующем столбце таблицы. В табл. 15 представлены значения E_{0-0} , а также ОВП возбужденного состояния комплексов $E(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+*})$, оцененные по формуле $E(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+*}) = E_{ox} - E_{0-0}$.

Полученные ЦМК иридия(III) являются сильными окислителями ($E_{ox} \geq 1.2 \text{ В}$ отн. СВЭ, ацетонитрил). При этом окислительный потенциал комплексов варьируется в широ-

ких пределах (500 мВ) при изменении заместителей в C^N лигандах. Введение хлора в структуру бензимидазольного лиганда (комплекс **IV**) приводит к повышению E_{ox} на 130 мВ по сравнению с комплексом **III** на основе незамещенного 1,2-дифенилбензимидазола. Две метокси-группы в структуре C^N лиганда (комплекс **V**) вызывают уменьшение E_{ox} на 360 мВ по сравнению с тем же комплексом **III**. Соединение **VII** (с тиофеновым ядром в C^N лиганде) по окислительным свойствам занимает промежуточное положение между **III** и **V**. Такие же закономерности изменения окислительного потенциала наблюдаются в ряду для комплексов **VIII-X** и **XII**. Однако, E_{ox} для последних на 30-50 мВ меньше таковых для первой серии ЦМК.

Таблица 15.

Электрохимические свойства некоторых изученных комплексов.

Комплекс	E _{1/2} , В ^a (ΔE _п , мВ)		ΔE _{эксп} , В	ΔE _{DFT} , В	E ₀₋₀ , эВ	E(Ir ⁴⁺ /Ir ^{3+*}), В ^b
	E _{red} , В	E _{ox} , В				
III	-0.88 (70)	1.55 (50)	2.43	2.66	2.4	-0.8
IV	-0.86 (50)	1.68 (60)	2.54	2.71	2.5	-0.8
V	-0.94 (50)	1.19 (60)	2.13	2.19	2.2	-1.0
VII	-0.79 (20)	1.39 (70)	2.18	2.37		
VIII	-0.95 (70)	1.51 (50)	2.46	2.52	2.1	-0.6
IX	-0.86 (20)	1.65 (30)	2.51	2.69	2.3	-0.6
X	-0.89 (60)	1.2 ^c	2.09	1.89	2.2	-1.0
XII	-0.85 (50)	1.34 (30)	2.19	2.14		

^a Измерены в ацетонитриле, насыщенном аргоном, 0.1 М (nBu₄N)ClO₄, развертка потенциала 50 мВ/с, частота 25 Гц, амплитуда 30 мВ. Ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта перед экспериментом. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). ΔE_п – расстояние между максимумами пиков окисления и восстановления. ΔE_{эксп} = E_{ox} – E_{red}. ΔE_{DFT} = E(НСМО) – E(ВЗМО).

Ошибка измерения: ±20 мВ для E_{ox} и E_{red}.

^b ОВП возбужденного состояния вычислен по E(Ir⁴⁺/Ir^{3+*}) = E_{ox} – E₀₋₀, где значения E₀₋₀ (разницы в энергии между нулевыми колебательными уровнями основного и первого возбужденного состояний) оценены из спектров люминесценции с погрешностью 10%.

^c Квазиобратимый процесс.

Потенциалы восстановления в обеих сериях комплексов меняются незначительно без видимых закономерностей. В парах однотипных соединений, различающихся N^N лигандом, **III**, **VIII** и **VII**, **XII** E_{red} уменьшается на 70 и 60 мВ, соответственно. В паре **V**, **X** – увеличивается на 50 мВ, а в паре **IV**, **IX** остается постоянным. При учете таких различий в вариациях E_{red} и E_{ox} при модификации природы лигандов оказывается, что изменения $\Delta E_{эксп}$ главным образом обусловлены именно уменьшением или увеличением окислительных потенциалов комплексов. В рядах **IV-III-VII-V** и **IX-VIII-XII-X** одновременно уменьшаются и E_{ox} и $\Delta E_{эксп}$. Предсказанные из DFT расчетов ΔE_{DFT} не совпадают в численных значениях с экспериментальными результатами (что, по-видимому, обусловлено невозможностью придать незанятым (виртуальным) орбиталям, полученным при DFT расчете, физический смысл), однако правильно воспроизводят тенденции в изменении $\Delta E_{эксп}$ в рядах комплексов.

ОВП основного состояния, E_{ox} или $E(Ir^{4+}/Ir^{3+})$, сравнивали с известными из литературы [6] ОВП пар I_3^-/I^- (0.4 В отн. СВЭ в ацетонитриле) и Br_3^-/Br^- (1.1 В отн. СВЭ в ацетонитриле) для оценки возможности восстановления иодид и бромиды ионами окисленных молекул полученных комплексов. Рассчитанные ОВП возбужденного состояния, $E(Ir^{4+}/Ir^{3+*})$, сравнивали с положением уровня Ферми диоксида титана для оценки возможности самопроизвольного переноса электронов с возбужденного уровня синтезированных комплексов в зону проводимости TiO_2 (рис. 42).

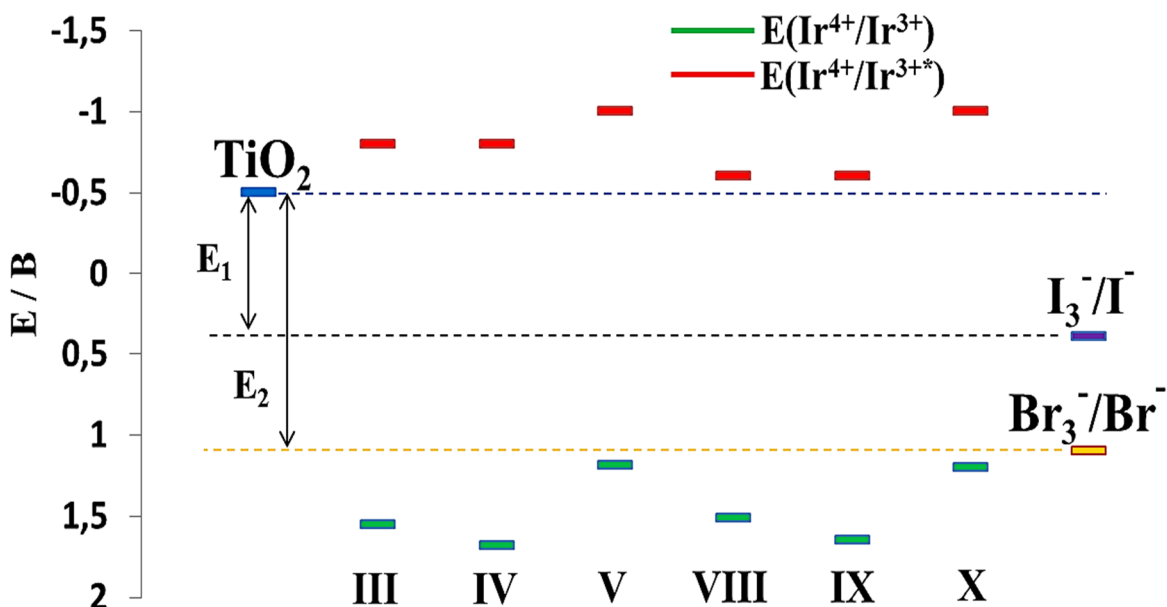


Рис. 42. Энергетическая диаграмма для комплексов **III** – **V** и **VIII** – **X**.

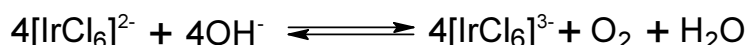
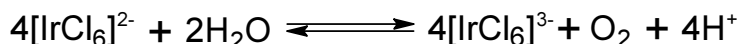
Из рисунка видно, что все показанные комплексы могут быть восстановлены не только иодид, но бромид ионами. Кроме того, для всех представленных ЦМК иридия(**III**) может самопроизвольно протекать процесс инжектирования электронов в зону проводимости TiO_2 .

4 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1 Синтез

4.1.1 Осаждение Ir(OH)₄

Полнота осаждения гидроксида иридия(IV) осложняется рядом побочных процессов. В интервале pH 2.5 – 6.5 последовательно образуются комплексы состава [Ir(OH)₂Cl₅]²⁻, [Ir(OH)₂Cl₄]²⁻, [Ir(OH)₃Cl₃]²⁻, [Ir(OH)₄Cl₂]²⁻. Однако, одновременно происходят процессы спонтанного восстановления Ir(IV) до Ir(III) согласно уравнениям:



Комплексы иридия(III) также претерпевают процессы гидролиза с образованием разнообразных моно- ([Ir(H₂O)_nCl_{6-n}]³⁻ⁿ, [Ir(OH)_nCl_{6-n}]³⁻, [Ir(H₂O)_n(OH)_mCl_{6-n-m}]), а также полиядерных форм ([Ir₂(H₂O)_nCl₇]⁻, n = 2, 3, 4; [Ir₂(H₂O)_mCl₈]²⁻, m = 1, 2, 3; [Ir₂(H₂O)_pCl₁₀]⁴⁻, p = 0, 1; [Ir₂(H₂O)_qCl₉]³⁻, q = 0, 1, 2) [173]. Среди этих соединений (несмотря на говорящее название центрального атома: «иридий» – радужный) имеются бесцветные. Поэтому после осаждения Ir(OH)₄ ни в коем случае нельзя избавляться от бесцветного фильтрата. При его подкислении и упаривании появляется красная или красно-коричневая окраска, так что для полноты осаждения гидроксида иридия(IV) процесс необходимо повторить, как минимум, еще раз.

В некоторой степени побочные процессы можно предотвратить, проводя осаждение в присутствии кислорода с последующим длительным кипячением (3-4 ч) раствора над осадком. Однако, в силу высокой инертности комплексов иридия(III) и в еще большей степени Ir(IV) потерь (5-10%) даже при таком выполнении осаждения избежать не удастся.

4.1.2 Подходы к синтезу [Ir(ppy)₂Cl]₂

Полученный ацетат иридия многократно испытывали в качестве прекурсора для синтеза комплексов иридия(III). При взаимодействии спиртового раствора ацетата с избытком 2,2'-бипиридина при комнатной температуре в атмосфере аргона через 2 ч наблюдается изменение цвета с зеленого на ярко-красный. Соединение не удалось выделить в твердую фазу и детально изучить. Спектр поглощения полученного раствора не соответствует ни одному известному комплексу иридия (III или IV) с 2,2'-бипиридином.

Реакция ацетата иридия с 2-фенилпиридином в аналогичных условиях, по данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), не проходит (на пластинке проявляются только пят-

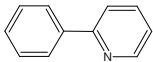
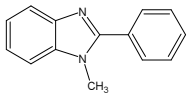
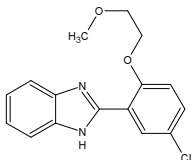
на исходных реагентов). Кипячение в спирте в течение 1 ч вызывает выпадение иридиевой черни. К успеху также не приводит варьирование времени реакции (15 – 45 мин). При кипячении в течение 20-24 ч реакционной смеси в 2-этоксиэтаноле выпадает темный желто-зеленый осадок, частично растворяющийся в спирте, частично в хлороформе и не растворяющийся в эфире, гексане и толуоле. Спектр ^1H ЯМР образца не удалось интерпретировать из-за наложения большого количества линий. Аналогично, в масс-спектре продукта присутствует большое количество пиков в диапазоне m/z от 500 до 2500, так что отнесение пиков вряд ли возможно. В спектре поглощения присутствуют, в основном, широкие неинформативные полосы в УФ-диапазоне, частично захватывающие видимую область, отнесение которых затруднительно. По данным РФА, образец рентгеноаморфен. С помощью перекристаллизации осадка из спирта, хлороформа, а также из различных смесей указанных растворителей не удалось получить кристаллический образец. В связи с трудностями характеристики продукта этой реакции ацетат иридия испытывали при получении известного соединения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$. Для введения хлорид-ионов в реакционную смесь (ацетат иридия, 2-фенилпиридин, 2-этоксиэтанол) добавляли избыток безводного хлорида лития.

Для оценки себестоимости методов, примененных для синтеза $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, рассчитали примерную стоимость 1 г продукта, принимая во внимание рыночную стоимость (Sigma Aldrich, 22.09.2014) иридиевого прекурсора и C^N лиганда (ценой растворителей и прочих реагентов можно пренебречь). С учетом экспериментальных выходов реакций определили массу продукта, которую можно получить из 1 г соответствующего прекурсора. Разделив цену прекурсора на эту массу и прибавив к результату стоимость лиганда, получили себестоимость 1 г хлоридного димера в каждом из методов. Таким же образом оценили стоимость продукта на основе данных литературы.

Согласно данным литературы наиболее перспективным методом оказывается получение $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ в две стадии с промежуточным выделением $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$. Однако в настоящей работе добиться высоких выходов при использовании данного подхода не удалось. Необходимо отработать методики на обеих стадиях. Прямой метод синтеза $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ из $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ даже с учетом высокого выхода по данным литературы (95%) менее выгоден, чем предыдущий за счет низкой стоимости $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.

Выходы при использовании метода Нооямы ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) близки к оптимальным (92% от литературной методики). Его дальнейшая отработка не приведет к значительному снижению стоимости конечного продукта, и в любом случае этот способ синтеза будет более затратным, чем рассмотренные выше методы. Разработанный нами подход к синтезу димера пока не выдерживает конкуренции с остальными методами. Необходимо опти-

мизировать условия двух последних стадий. Повышение выхода на третьей стадии требует анализа побочных процессов, возможно, изучения механизма реакции, так что положительный результат здесь сложно прогнозировать. При максимально успешном осуществлении этого трехстадийного синтеза он может конкурировать с методом Нооямы.

Прекурсор и C^N лиганд	Цена 1 г прекурсора, €	Выходы по стадиям (эксп.), %	Масса [Ir(ppu) ₂ Cl] ₂ , полученного из 1 г прекурсора	Цена 1 г [Ir(ppu) ₂ Cl] ₂ , €	Выходы по стадиям (литература), %	Цена 1 г [Ir(ppu) ₂ Cl] ₂ , €
IrCl ₃ ·3H ₂ O	210	66	1.005	225	72 [97]	210
[Ir(COD)Cl] ₂	200	54	0.837	265	90 [134]	150
(NH ₄) ₂ IrCl ₆	100	I: 31 II: 54	0.204	515	I: 72 [134] II: 90 [134]	145
K ₂ IrCl ₆	140	I: 98 II: 61 III: 32	0.284	665		
	10					
	100					
	300					

Стоимость C^N лигандов в случае 2-фенилпиридина составляет около 10% от конечной стоимости димера. При усложнении лиганда его молекулярная масса и особенно цена увеличиваются, что приводит к удорожанию продукта в методе Нооямы и при синтезе из [Ir(COD)Cl]₂, так как в этих методиках используется избыток C^N лиганда.

Разработанный способ синтеза ЦМК иридия(III) с использованием ацетата в качестве исходного соединения для получения новых комплексов с 2-арилбензимидазолами не применяли по ряду причин. Выход (32%), достигнутый при синтезе модельного соединения [Ir(ppu)₂Cl]₂, недостаточен и с лигандами, более сложными, чем ppu, может быть еще меньше. Требуется детальное изучение процесса синтеза, анализ побочных реакций, а также самого прекурсора, так как ацетат иридия в зависимости от способа получения может иметь различный состав.

4.1.3 Синтез лигандов

Синтезу бензимидазолов посвящено огромное количество исследований, поскольку эти соединения находят широкое применение при создании препаратов медицинского назначения. Однако, среди методик, предлагаемых, как правило, в мало цитируемых журналах, встречаются такие, которые не воспроизводятся.

При отработке синтеза бензимидазолов в настоящей работе тестировались различные методики; надежность некоторых вызывала определенные сомнения. В связи с этим, для синтеза лигандов ряда бензимидазола выбрали проверенные временем методики, подробное описание которых проведено в обзоре литературы. В результате, производные бензимидазола синтезировали с помощью конденсации соответствующего *орто*-диамина с бисульфитным аддуктом ароматического альдегида в среде этанола (рис. 26).

Результаты ЯМР и температуры плавления выделенных продуктов полностью соответствуют данным литературы. Более низкие выходы (чем в оригинальных методиках) обусловлены, в основном, тремя причинами: недостаточной чистотой исходных веществ, протеканием побочных реакций, теми или иными отклонениями от методики. Так, при синтезе 2-аминодифениламина исходный 2-нитродифениламин загрязнен в результате длительного хранения, что потребовало дополнительных нескольких перекристаллизаций целевого вещества. В совокупности с побочными продуктами щелочного восстановления нитросоединения (азо- и гидразосоединения) это привело к низкому выходу (42%) диамина.

При синтезе 2-арилбензимидазолов, по-видимому, основная причина низкого выхода – неполное окисление промежуточно образующихся дигидробензимидазолов, особенно при наличии в арильном фрагменте электрон-акцепторных групп. В ряде работ вместо перекристаллизации для очистки продуктов применяют колоночную хроматографию. Она позволяет увеличить выход, но, в отличие от перекристаллизации, не всегда в результате целевое вещество получается в твердом виде, удобном для дальнейших манипуляций (синтеза комплексов) и хранения. В случае 1-метил-2-фенилбензимидазола исключительно низкий выход (13%) может быть связан с недостаточной отработкой методики, в частности, перегонки твердого вещества в вакууме.

Синтез производных 2,2'-бипиридина проводили с высокими выходами без принципиальных отклонений от методик за исключением стадии получения дибромпроизводного (выход 34%). Результат, по-видимому, связан с использованием большого избытка смеси концентрированных бромоводородной и серной кислот. Это могло привести к побочному бромированию в ароматические кольца. На нескольких стадиях синтеза 4,4'-бис(диэтилфосфометил)-2,2'-бипиридина промежуточные продукты получали окра-

шенными в светло-розовый цвет. Эта окраска может быть вызвана присутствием комплексов переходных металлов (за счет высоких молярных коэффициентов поглощения даже незначительная примесь такого комплекса может давать заметную окраску). Ионы металла (Cr^{3+} , Fe^{2+} и Fe^{3+}) могли быть введены на первой стадии при окислении 4,4'-диметил-2,2'-бипиридина дихроматом калия в кислой среде либо из кислот (в кислотах всегда содержится примесь железа в виде ионов). Однако, продукт этой реакции (4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин) не окрашен, и все иридиевые комплексы с dcbru , по данным ЭПР, не содержат парамагнитных примесей. Учитывая, что розоватый оттенок появился на стадии образования диметилового эфира dcbru , а эта реакция идет в присутствии концентрированной серной кислоты, то вполне вероятная причина окраски – присутствие комплекса железа(III) с 4,4'-диметоксикарбонил-2,2'-бипиридином. От окрашенной примеси удалось полностью избавиться при хроматографической очистке конечного продукта, drcbru , по видимому, за счет различий в полярности комплекса и свободного лиганда.

4.1.4 Синтез и идентификация комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами

В ходе работы получено 13 новых ЦМК иридия(III) с выходами от 40 до 95%, причем для комплексов с dprz-COOH и drcbru в качестве N^N лигандов выходы в среднем на 20% выше, чем для остальных соединений (табл. 7). Это может быть связано с лучшей растворимостью VIII – XIII по сравнению с I – VII в хлороформе и метаноле. Использование вместо dcbru соответствующего более растворимого диэфира вряд ли привело бы к увеличению суммарного выхода, так как потребовались бы дополнительные стадии гидролиза и очистки протонированного комплекса.

Использование ^1H ЯМР позволило установить состав, а в ряде случаев и структуру синтезированных ЦМК иридия(III). На рис. 43 спектр комплекса I (черн.) нельзя рассматривать как суперпозицию индивидуальных ^1H ЯМР спектров лигандов (красн. и син.). Циклометаллирование 2-фенилбензимидазола приводит к значительному перераспределению электронной плотности в органической молекуле, так что в спектре комплекса I вместо сложных мультиплетов (как в спектре свободного лиганда) появляется набор из хорошо разрешенных сигналов. Сигналы в ^1H ЯМР спектре dcbru испытывают сдвиги при координации лиганда к атому иридия: синглет при 8.84 и дублет при 7.92 м.д. в область слабого поля, а дублет при 8.99 м.д. – в область сильного поля. Эти соображения, а также данные по сходным комплексам [80] позволили провести отнесение сигналов протонов в спектре комплекса I.

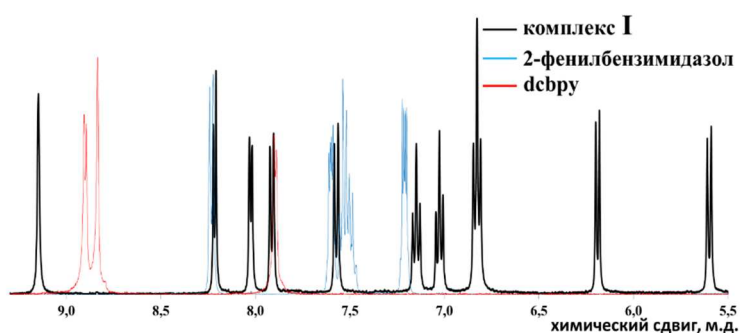


Рис. 43. Ароматические области спектров ^1H ЯМР комплекса **I**, 2-фенилбензимидазола и dcbru (ДМСО- d_6).

Группа сигналов **1 – 3** (рис. 44) характерна для координированного dcbru и практически неизменно присутствует в спектрах всех полученных комплексов с этим лигандом (табл. 7). Сигналы протонов **d** и **h** (6.19 и 5.59 м.д., соответственно), ближайших к атому иридия и испытывающих наибольшее экранирование d-орбиталями металла, сильно смещены относительно других ароматических сигналов в область сильного поля. В области 6.8 – 7.9 м.д. присутствуют сигналы как бензимидазольного (**a – c**), так и металлизированного фенильного (**e – g**) фрагментов.

При введении метильной группы (комплекс **II**) в области сильного поля появляется синглет, отвечающий $N\text{-CH}_3$ (4.35 м.д.). Неэквивалентность протонов **b** и **c** увеличивается, что приводит к возникновению двух триплетов при 6.96 и 6.85 м.д. вместо одного триплета при 6.83 м.д. в спектре комплекса **I**. N -фенильная группа (комплекс **III**) вызывает дальнейшее усложнение ^1H ЯМР спектра – увеличение числа сигналов и их наложение, – что затрудняет отнесение.

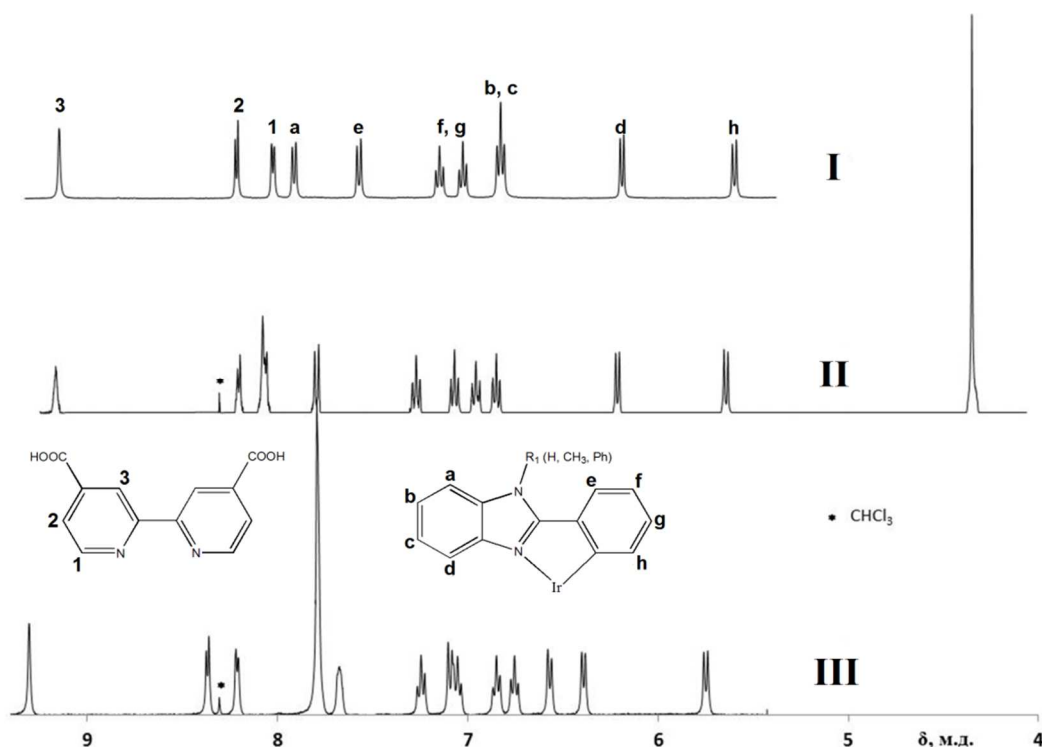


Рис. 44. Ароматические области спектров ^1H ЯМР комплексов **I – III** (ДМСО- d_6).

Комплекс **V**, по данным ^1H ЯМР, образуется исключительно в виде одного изомера без примеси возможного продукта **V'** (рис. 45). В ароматической области синглеты при 6.12 и 5.70 м.д. относятся к протонам H^1 и H^2 , тогда как в случае **V'** два ароматических протона диметоксифенильного фрагмента давали бы более сложную спектральную картину. Такая интерпретация спектра ЯМР подтвердилась последующим рентгеноструктурным анализом комплекса **V** (рис. 30).

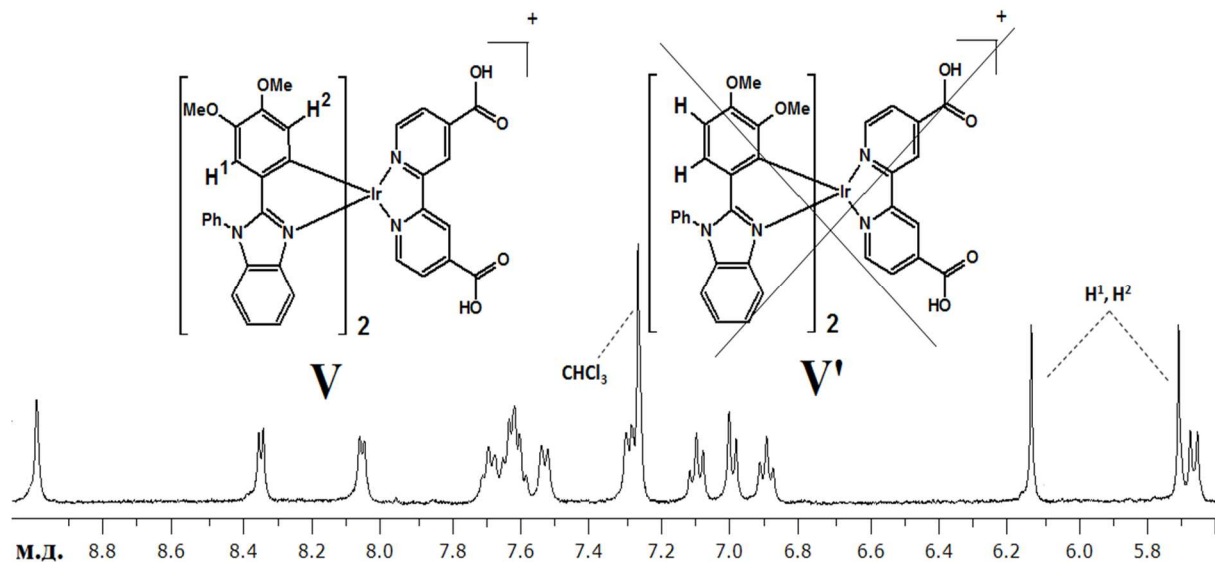


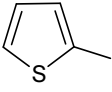
Рис. 45. Ароматическая область спектра ^1H ЯМР комплекса **V** (CDCl_3).

Анализ интегральных интенсивностей сигналов в совокупности с данными элементного анализа и масс-спектрометрии (табл. 7) позволили надежно идентифицировать все полученные соединения.

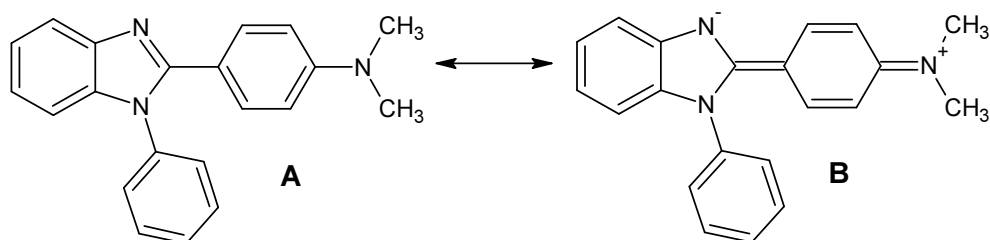
4.2 Оптические и электрохимические свойства полученных веществ

4.2.1 Оптические свойства 2-арил-1-фенилбензимидазолов

В ряду $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов варьировали электронные свойства заместителей с тем, чтобы выявить характер влияния природы лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) на их основе. Электрон-донорные свойства бензимидазолов обеспечивали за счет введения функциональных групп с положительным мезомерным

эффектом: OCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, . Атомы O, N и S в этих заместителях способны легко предоставлять имеющуюся неподеленную электронную пару в ароматическую систему бензимидазола. Для усиления электрон-акцепторных свойств в структуру 1,2-дифенилбензимидазола вводили атом хлора, в большей степени склонный к проявлению отрицательного индуктивного эффекта (оттягивания электронной плотности по σ -связи). К сожалению, в литературе нет данных, позволяющих сравнивать между собой донорные свойства метокси- и диметиламино-групп, а также тиофенового кольца. Это можно сде-

лать, опираясь на окислительно-восстановительные потенциалы бензимидазолов с этими заместителями (чем легче окислить лиганд, тем «более донорный» заместитель в его структуре [181]). В настоящей работе не изучали электрохимию бензимидазолов, поэтому их электрон-донорные/акцепторные свойства оценивали из спектров поглощения.



В присутствии электрон-донорных заместителей, например, диметиламино-группы, в основное состояние соответствующего бензимидазола вносит большой вклад резонансная структура **B**, по большому счету, представляющая собой возбужденное состояние. В связи с этим, на электронный перенос, обеспечивающий переводение молекулы из состояния **A** в **B**, затрачивается меньшая энергия, чем если бы донорного заместителя не было. Значит, полоса поглощения в спектре, отвечающая этому электронному переходу, будет испытывать батохромный (длинноволновый) сдвиг при введении диметиламино- или любой другой донорной группы. Величина этого сдвига может служить мерой донорных свойств того или иного заместителя. В случае акцепторных заместителей (Cl) вклад состояния типа **B** будет уменьшаться, разница в энергиях между основным и возбужденным состояниями увеличиваться, что приведет к гипсохромному (коротковолновому) сдвигу полосы поглощения в спектре [181].

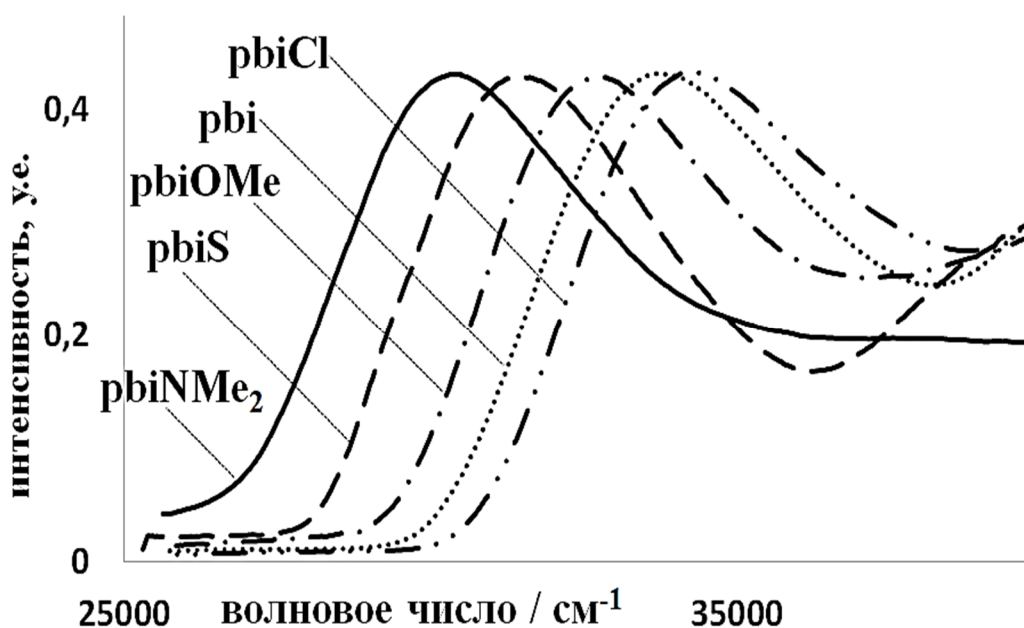


Рис. 46. Спектры поглощения C^N лигандов (ДМСО): **pbi** = 1,2-дифенилбензимидазол, **pbiCl** = 1-фенил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол, **pbiOMe** = 1-фенил-2-(3,4-диметокси-фенил)бензимидазол, **pbiNMe₂** = 1-фенил-2-(4-диметиламинофенил)бензимидазол, **pbiS** = 1-фенил-2-(2-тиенил)бензимидазол.

В ряду однотипных лигандов **pbiCl-pbi-pbiOMe-pbiNMe₂** происходит сдвиг крайней низкоэнергетической полосы вправо (рис. 46). Это означает, в силу представленного выше рассуждения, что в этом же ряду возрастает электрон-донорная способность C^N лигандов. В 1-фенил-2-(2-тиенил)бензимидазоле в отличие от четырех других лигандов меняется не заместитель в арильном фрагменте, а природа этого фрагмента. Поэтому, чтобы проследить, как влияет донорная способность заместителей в C^N лигандах на оптические и электрохимические свойства ЦМК иридия(III), рассматривали далее комплексы только с четырьмя бензимидазольными лигандами: **pbiCl**, **pbi**, **pbiOMe** и **pbiNMe₂**.

4.2.2 Влияние природы лигандов на энергии и состав граничных орбиталей ЦМК иридия(III)

Увеличение электрон-донорных свойств C^N лигандов в ряду комплексов **IV-III-V-VI** при неизменном N^N лиганде (dc bpy) приводит, согласно DFT расчетам, к значительному (почти на 1 эВ) возрастанию энергии ВЗМО и ВЗМО-1 (рис. 47). Такая сильная зависимость энергии этих орбиталей от природы бензимидазольных лигандов объясняется большим вкладом π-орбиталей этих соединений в ВЗМО и ВЗМО-1 (вплоть до 95% для комплекса **VI**). Незначительная вариация энергии НСМО в пределах 0.1 эВ объясняется тем, что эта орбиталь локализована на акцепторном лиганде (dc bpy) более чем на 80%. Такие же закономерности наблюдаются и в серии **VIII-XI**.

Таким образом, по мере увеличения энергии ВЗМО C^N лигандов возрастает энергия ВЗМО (и ВЗМО-1) комплекса, и одновременно с этими изменениями увеличивается вклад орбиталей C^N лигандов и уменьшается доля d-орбиталей иридия в ВЗМО (и ВЗМО-1) комплекса.

Все это позволяет предположить, что разница между энергиями d_{xy}, d_{xz} и d_{yz}-орбиталями иридия (способными к π-связыванию) и ВЗМО бензимидазолов с увеличением электрон-донорных свойств монотонно возрастает (рис. 5). В противном случае, доля орбиталей металла в ВЗМО комплекса достигала бы максимума значений для комплекса с каким-либо из представленных лигандов. Чтобы обеспечить высокий вклад орбиталей иридия в граничные молекулярные орбитали комплекса, надо выравнивать энергии d-орбиталей и π-орбиталей. Для этого, по-видимому, необходимо вводить в арильное кольцо C^N лигандов группы с мезомерным отрицательным эффектом (-NO₂, -CN, -N=N-, -N=O) с тем, чтобы повысить потенциал ионизации такого лиганда и приблизить его к ОВП (Ir⁴⁺/Ir³⁺).

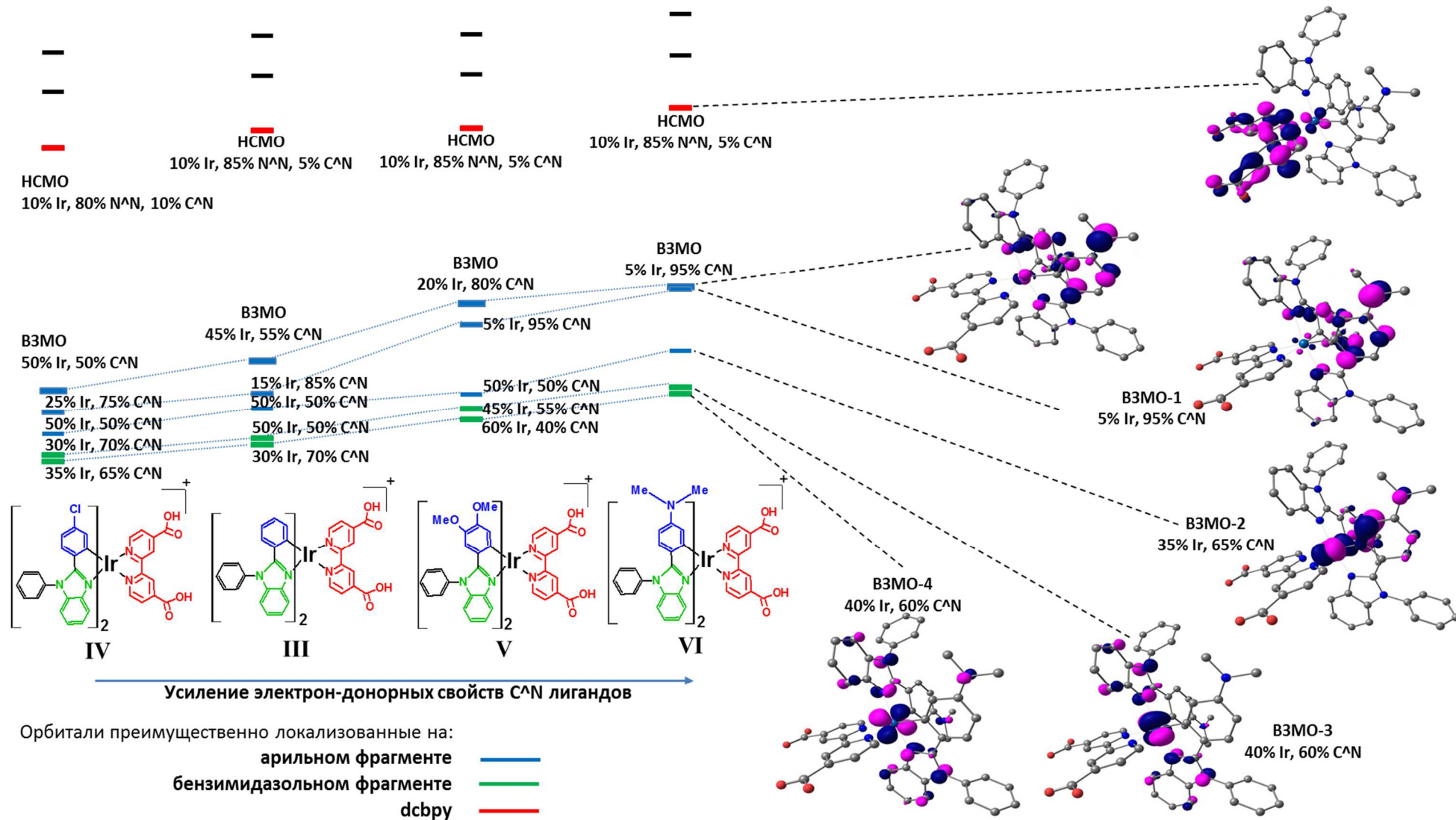


Рис. 47. Схема молекулярных орбиталей (и их локализация) для комплексов III-VI.

4.2.3 Электрохимические и люминесцентные свойства ЦМК иридия(III)

4.2.3.1 Влияние природы лигандов на электрохимические свойства комплексов

Предсказанная на основании DFT расчетов тенденция в увеличении энергии ВЗМО синтезированных комплексов при усилении электрон-донорных свойств C^N лигандов подтверждается результатами электрохимических измерений (табл. 15). При этом, участие d-орбиталей иридия в ВЗМО, по-видимому, весьма критично для обратимого протекания процесса окисления/восстановления, поскольку свободный C^N лиганд окисляется необратимо [181]. Это видно по тому, что для комплексов **VI** и **XI**, в ВЗМО которых доля орбиталей металла близка к нулю (а, значит, окисляется C^N лиганд), ОВП измерить не удалось ввиду необратимости процесса окисления.

Усиление электрон-донорных свойств C^N лигандов в рядах комплексов **IV-III-VII-V** и **IX-VIII-XII-X** практически не отражается на потенциале восстановления, поскольку (как и предсказывают квантово-химические расчеты) в процессе восстановления электрон локализуется на «якорном» лиганде: dcbpy или dppz-COOH. По всей вероятности, очень близкие значения E_{red} для комплексов с этими двумя лигандами есть результат совпадения, так как соединения принадлежат к разным классам и имеют различное строение. Существенная роль орбиталей иридия в обеспечении обратимости процесса восстановления комплексов при отрицательных потенциалах сомнительна, поскольку их вклад в НСМО составляет не более 10%. Более вероятно, что сами «якорные» лиганды демонстрируют обратимое электрохимическое поведение.

Рассчитанные из DFT энергетические «щели» ВЗМО-НСМО численно не совпадают с экспериментально определенными разностями между E_{ox} и E_{red} , однако правильно воспроизводят тенденцию в изменении ΔE_{exp} в рядах комплексов (табл. 15). Несоответствие связано, по-видимому, с некорректным описанием в рамках DFT вакантных (виртуальных) орбиталей. Более точных значений энергий НСМО можно добиться при использовании для учета электронной корреляции методов, основанных на теории возмущений. Однако, в настоящей работе важно проследить изменения в рядах комплексов иридия(III), и с этой задачей DFT прекрасно справляется, не затрачивая при этом огромные вычислительные ресурсы, как некоторые альтернативные методы.

4.2.3.2 Влияние природы лигандов на люминесцентные свойства комплексов

Введение СН₃-группы (комплекс **II**) не приводит к изменениям оптических свойств исходного соединения **I** (рис. 31). В свою очередь, бензольное кольцо в рассматриваемой позиции, несмотря на почти что ортогональное положение к плоскости координированно-

го 2-фенилбензимидазола, приблизительно на 10% участвует в сопряжении и за счет отрицательного мезомерного эффекта обеспечивает гипсохромный сдвиг полосы испускания для комплекса III.

При анализе эллипсоидов тепловых колебаний в структуре комплекса V (рис. 14 прил.) обнаруживается тот факт, что они вытянуты вдоль осей, перпендикулярных плоскости бензимидазола. Учитывая угол 3.6° между плоскостями бензимидазольного и арильного фрагментов при 100 К, а также тенденцию к увеличению амплитуд колебаний атомов при повышении температуры до комнатной (условия регистрации спектров люминесценции), можно предполагать, что рассогласование между этими плоскостями будет увеличиваться, а значит, и сопряжение между ними будет еще в большей степени нарушаться. Следовательно, в некотором приближении эти два фрагмента C^N лиганда можно рассматривать как отдельные π -системы. Усиление электрон-донорных свойств заместителей в бензольном кольце приводит к повышению энергии ВЗМО и ВЗМО-1 комплекса с одновременным уменьшением доли в них d-орбиталей металла, т.е. уменьшается π -связывание Ir–C. В то же время, из-за некоторой разобщенности π -электронная система бензимидазольного фрагмента испытывает воздействие донорных заместителей в существенно меньшей степени. Доля d-орбиталей металла в соответствующих орбиталях комплекса (ВЗМО-2,-3,-4) сохраняется на уровне 40-50% (табл. 9), что обеспечивает сильное π -связывание Ir–N. Как следствие, энергия ВЗМО-2,-3,-4 слабо зависит от изменений в арильном фрагменте.

Люминесценция в ЦМК иридия(III) происходит с триплетного уровня комплекса [155-157], образованного смешением состояний $^1\text{ПЗМЛ}$ и $^3\pi \rightarrow \pi^*$ ($^3\pi \rightarrow \pi^*$ характеризует электронный переход между C^N и N^N лигандами). Переход из синглетного возбужденного состояния в триплетное с последующим излучением (фосфоресценцией) возможен при существовании ненулевого вклада триплетного в основное электронное состояние, что обеспечивается спин-орбитальным взаимодействием. Поэтому для комплексов III-V и VIII-X (вклад d-орбиталей иридия в занятые орбитали не менее 20%) перенос электрона с триплетного уровня на основной возможен при участии СОВ. Поскольку энергия основного состояния этих комплексов определяется положением занятых орбиталей, то максимум люминесценции в ряду IV-III-V (с усилением донорных свойств) испытывает значительный батохромный сдвиг (110 нм при переходе от IV к V). В ряду IX-VIII-X наблюдаются аналогичные закономерности (рис. 12 прил.).

С увеличением донорных свойств C^N лигандов наблюдали снижение интенсивности люминесценции комплексов, так что для крайнего члена ряда, комплекса VI, спектр испускания зарегистрировать не удалось.

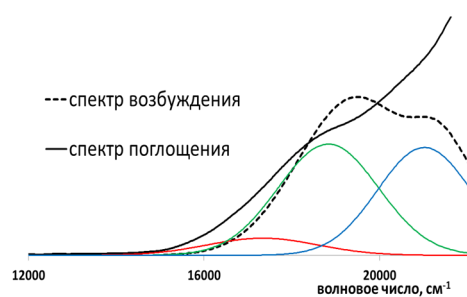


Рис. 48. Спектры поглощения (с разложением на гауссовы составляющие) и возбуждения комплекса V.

На рис. 48 представлен типичный спектр возбуждения с наложенным спектром поглощения для комплекса V.

Согласно спектру возбуждения (рис. 48), низкоэнергетическая полоса поглощения (17000 см^{-1}) не приводит к переходу молекулы комплекса в излучательное триплетное состояние. Переходы ВЗМО, ВЗМО-1 \rightarrow НСМО переводят комплекс в синглетное возбужденное состояние S^{*2} , которое, по-видимому, безызлучательно релаксирует в основное состояние, не приводя к триплетному (рис. 14).

Электронные переходы ВЗМО-2,-3,-4 \rightarrow НСМО приводят к состоянию S^{*1} , которое трансформируется в триплетное состояние T. С увеличением донорных свойств заместителей в арильном фрагменте вероятность перехода $S^{*1} \rightarrow T$, снижается, так как уменьшается доля d-орбиталей металла в занятых молекулярных орбиталях, а, следовательно, и СОВ. Следовательно, время жизни синглетного возбужденного состояния увеличивается, и увеличивается вероятность его безызлучательной релаксации. В условии высокой электронной плотности в арильном кольце (за счет донорных заместителей) высока вероятность переноса заряда внутри лиганда (ПЗЛЛ). Этот, по-видимому, безызлучательный переход приводит к электронному состоянию аналогичному тому, которое образуется при электронном переходе с ВЗМО или ВЗМО-1. Это состояние, по вышесказанным соображениям, не может трансформироваться в излучательное триплетное, что вызывает снижение интенсивности люминесценции и невозможность ее регистрации. Поэтому для комплексов VI, VII и XI, XII, где ПЗЛЛ наиболее вероятен (рис. 49), эмиссионные свойства не наблюдали.

Электронные переходы ВЗМО-2,-3,-4 \rightarrow НСМО приводят к состоянию S^{*1} , которое трансформируется в триплетное состояние T. С увеличением донорных свойств заместителей в арильном фрагменте вероятность перехода $S^{*1} \rightarrow T$, снижается, так как уменьшается доля d-орбиталей металла в занятых молекулярных орбиталях, а, следовательно, и СОВ. Следовательно, время жизни синглетного возбужденного состояния увеличивается, и увеличивается вероятность его безызлучательной релаксации. В условии высокой электронной плотности в арильном кольце (за счет донорных заместителей) высока вероятность переноса заряда внутри лиганда (ПЗЛЛ). Этот, по-видимому, безызлучательный переход приводит к электронному состоянию аналогичному тому, которое образуется при электронном переходе с ВЗМО или ВЗМО-1. Это состояние, по вышесказанным соображениям, не может трансформироваться в излучательное триплетное, что вызывает снижение интенсивности люминесценции и невозможность ее регистрации. Поэтому для комплексов VI, VII и XI, XII, где ПЗЛЛ наиболее вероятен (рис. 49), эмиссионные свойства не наблюдали.

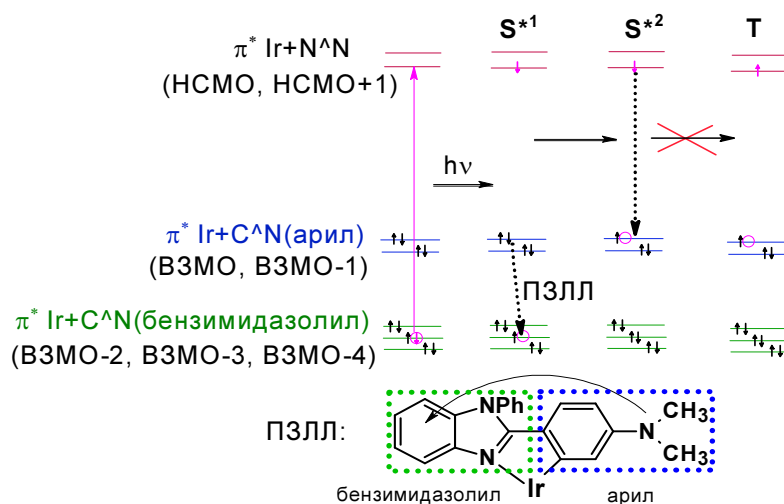


Рис. 49. Механизм затухания люминесценции комплексов иридия(III) при увеличении электрон-донорных свойств C^N лигандов.

4.2.4 Спектры поглощения ЦМК иридия(III)

Спектры поглощения комплексов **I** и **II** одинаковы в пределах погрешности измерений (рис. 31), что позволяет утверждать об идентичности оптических свойств этих соединений. В целом, незначительное участие (на 10%) бензольного кольца у атома азота в сопряжении с остальным C^N лигандом приводит, однако, к повышению МКП при 500 нм для комплекса **III** в 1.5 раза по сравнению с **I** и **II**.

В УФ области электронных спектров поглощения комплексов **III-XII** по результатам разложения на гауссовы составляющие содержится приблизительно одинаковое количество полос (6-7). Влияние акцепторного (N^N) лиганда проявляется именно в этом диапазоне: комплексы с dpdz-COOH обладают очень интенсивной полосой ($\epsilon = 80000-105000$ л/(моль·см)) при 35000 см^{-1} , относящейся к переходам $\pi \rightarrow \pi^*$ внутри этого лиганда (прил. рис. 7-11). Усиление электрон-донорных свойств C^N лигандов выражается в перераспределении интенсивностей полос в интервале энергий $25000-30000\text{ см}^{-1}$. В частности, полоса ПЗЛЛ для **VI** при 28000 см^{-1} обладает наибольшей среди всех комплексов интенсивностью за счет высокой π -донорной способности диметиламногруппы. Однако, большинство из переходов в этой области, по данным TDDFT, происходят без существенного участия металла, так что интерес к ним минимальный.

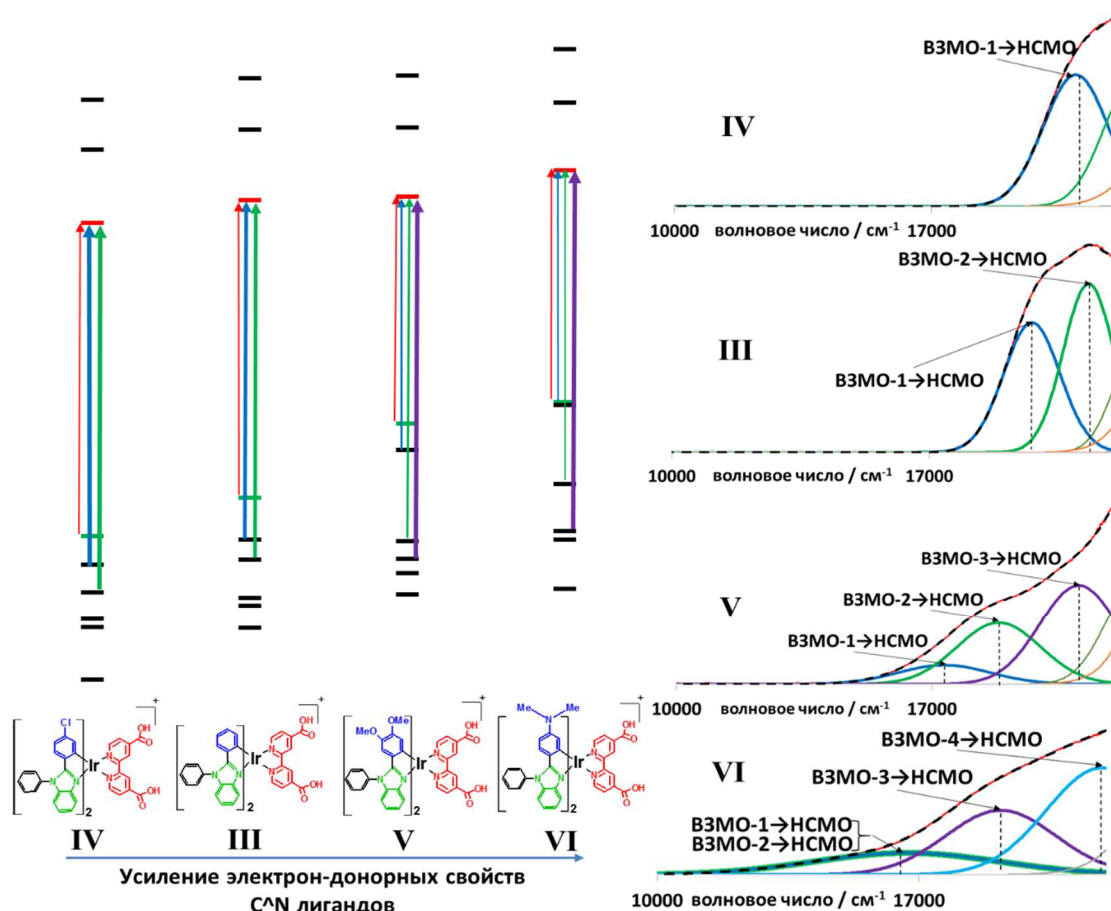


Рис. 50. Электронные спектры поглощения комплексов **III – VI** (видимая область) с разложением на гауссовы составляющие и отнесением полос поглощения.

В результате соотнесения энергий переходов в рассчитанных (TDDFT) спектрах и положения полос в экспериментальных спектрах удалось выявить некоторые закономерности при изменении донорных свойств заместителей в C^N лигандах. С усилением донорных свойств заместителей в спектрах поглощения комплексов обеих серий наблюдаются две тенденции (рис. 50). Во-первых, полосы, отвечающие конкретному электронному переходу (ВЗМО-1→НСМО, ВЗМО-2→НСМО и др.) смещаются в низкоэнергетическую область. Во-вторых, их интенсивность уменьшается. Наложение тенденций приводит к тому, что максимальные абсорбционные свойства в видимой области спектра наблюдаются для комплекса **V** в серии **III-VI** и для **X** в серии **VIII-XI**, а не для крайних членов рядов с наиболее донорными лигандами.

Анализ состава молекулярных орбиталей, между которыми осуществляется наиболее вероятный электронный переход в низкоэнергетической области, показывает (рис. 47), что это перенос электронной плотности с донорных лигандов (C^N) на акцепторный (N^N) при участии d-орбиталей иридия. При увеличении донорности C^N лигандов энергия занятых молекулярных орбиталей повышается, и полосы в электронных спектрах претерпевают батохромный сдвиг. Однако, при этом вклад d-орбиталей металла в МО снижается, иридий в меньшей степени выполняет свои π-мостиковые функции, и интенсивность переходов уменьшается.

Обратимое электрохимическое поведение в совокупности с высокими МКП синтезированных КС позволяют ожидать от этих комплексов эффективной фотосенсибилизации TiO₂. Совместное использование полученных ЦМК иридия(III) и редокс-медиатора Br₃⁻/Br⁻ (рис. 42) в солнечных элементах Грэтцеля однозначно увеличит выдаваемую разность потенциалов (V₂ вместо V₁), что может значительно повысить эффективность ячейки в целом.

5 ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 13 новых циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами в качестве C^N лигандов и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином, 11-карбоксидипиридо[3,2-а:2',3'-с]феназином, 4,4'-бис(диэтилфос-фонометил)-2,2'-бипиридином в качестве N^N лигандов, состав и строение которых определены на основе данных ¹H, ³¹P ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Определены молярные коэффициенты поглощения полученных соединений и показано, что они в 1.5-2 раза превышают таковые для иридиевых комплексов, ранее применявшихся в ячейках Грэтцеля.

2. По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла, кристаллическая структура соединения иридия(III) с 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином образована нейтральными молекулами комплекса. Комплексные молекулы связаны системой водородных связей благодаря присутствию в структуре трех молекул ДМСО и одной молекулы воды.

3. Предложена альтернативная методика синтеза ЦМК Ir(III), заключающаяся во взаимодействии ацетата иридия(III,III,IV) с C^N лигандом в присутствии LiCl.

4. Установлено, что замена карбоксильных "якорных" групп на фосфонатные вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области. Увеличение протяженности сопряженной системы "якорного" лиганда не приводит к значительному изменению оптических свойств комплексов в видимой области спектра.

5. Показано, что при увеличении электрон-донорных свойств C^N лигандов наблюдается монотонное батохромное смещение максимумов люминесценции и уменьшение окислительно-восстановительного потенциала $[Ir(C^N)_2(N^N)]^{2+}/[Ir(C^N)_2(N^N)]^+$.

6. Установлено, что увеличение электрон-донорных свойств C^N лигандов приводит к немонотонным изменениям в спектрах поглощения комплексов. С одной стороны, повышение донорности лигандов вызывает увеличение энергии занятых орбиталей комплексов и смещение полос поглощения в длинноволновую область. С другой стороны, одновременно с этим вклад d-орбиталей металла в молекулярные орбитали уменьшается, и интенсивность электронных переходов падает практически до нуля.

7. Комплекс иридия(III) с 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином может быть рекомендован в качестве красителя в ячейках Грэтцеля, так как в рассмотренной серии комплексов для него наблюдается максимальное светопоглощение в видимой области, энергия возбужденного состояния комплекса V выше нижней границы зоны проводимости TiO₂, а ОВП основного состояния выше ОВП пары I₃⁻/I₃[•].

6 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films // *Nature*. 1991. V.353. P.737-740.
2. Goncalves L.M., Bermudes V. de Z., Ribeiro H.A., Mendes A.M. Dye-sensitized solar cells: a safe bet for the future // *Energy Environ. Sci.* 2008. V.1. P.655-667.
3. Millington K.R. Dye-sensitized solar cells // *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Elsevier. 2009. P.10-21.
4. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2003. V.4. P.145-153.
5. Grätzel M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells // *Acc. Chem. Res.*, 2009, V. 42, P. 1788-1798.
6. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells, *Chem. Rev.*, 2010, V. 110, P. 6595-6663.
7. Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N., Yi C., Chadrian A.K., Nazeeruddin M.K., Diao E.W.-G., Yeh C.-Y., Zakeeruddin S.M., Grätzel M. Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency // *Science*. 2011. V.334. P.629-634.
8. Lee J.-K., Yang M. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells // *Mater. Sci. Engin. B*. 2011. V.176. P.1142-1160.
9. Yum J.-H., Baranoff E., Wenger S., Nazeeruddin M.K., Grätzel M. Panchromatic engineering for dye-sensitized solar cells // *Energy Environ. Sci.* 2011. V.4. P.842-857.
10. Nazeeruddin, M. K.; Pechy, P.; Grätzel, M. Efficient panchromatic sensitization of nanocrystalline TiO₂ films by a black dye based on a trithiocyanato-ruthenium complex, *Chem. Commun.* 1997, P. 1705-1706.
11. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Humphry-baker, R.; Moser, J. E.; Grätzel, M. Molecular-Scale Interface Engineering of TiO₂ Nanocrystals: Improve the Efficiency and Stability of Dye-Sensitized Solar Cells *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 2003, V. 15, P. 2101-2104.
12. Hara, K.; Sugihara, H.; Tachibana, Y.; Islam, A.; Yanagida, M.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Fujihashi, G.; Horiguchi, T.; Kinoshita, T. Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells Based on Ruthenium(II) Phenanthroline Complex Photosensitizers *Langmuir* 2001, V. 17, P. 5992-5999.
13. Klein, C.; Nazeeruddin, M. K.; Liska, P.; Di Censo, D.; Hirata, N.; Palomares, E.; Durrant, J. R.; Grätzel, M. Engineering of a Novel Ruthenium Sensitizer and Its Application

- in Dye-Sensitized Solar Cells for Conversion of Sunlight into Electricity *Inorg. Chem.* 2005, V. 44, P. 178-180.
14. Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Moser, J. E.; Humphry-Baker, R.; Comte, P.; Aranyos, V.; Hagfeldt, A.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Stable New Sensitizer with Improved Light Harvesting for Nanocrystalline Dye-Sensitized Solar Cells *Adv. Mater.* 2004, V. 16, P. 1806-1811.
 15. Wang, P.; Klein, C.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. A High Molar Extinction Coefficient Sensitizer for Stable Dye-Sensitized Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.* 2005, V. 127, P. 808-809.
 16. Jang, S. R.; Yum, J. H.; Klein, C.; Kim, K. J.; Wagner, P.; Officer, D.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells *J. Phys. Chem. C* 2009, V. 113, P. 1998-2003.
 17. Kuang, D.; Ito, S.; Wenger, B.; Klein, C.; Moser, J.-E.; Humphry-Baker, R.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. High Molar Extinction Coefficient Heteroleptic Ruthenium Complexes for Thin Film Dye-Sensitized Solar Cells *J. Am. Chem. Soc.* 2006, V. 128, P. 4146-4154.
 18. Nazeeruddin, M. K.; Wang, Q.; Cevey, L.; Aranyos, V.; Liska, P.; Figgemeier, E.; Klein, C.; Hirata, N.; Koops, S.; Haque, S. A.; Durrant, J. R.; Hagfeldt, A.; Lever, A. B. P.; Grätzel, M. DFT-INDO/S Modeling of New High Molar Extinction Coefficient Charge-Transfer Sensitizers for Solar Cell Applications *Inorg. Chem.* 2006, V. 45, P. 787-797.
 19. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, M. Grätzel Conversion of light to electricity by cis-X₂bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻) on nanocrystalline TiO₂ electrodes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, V. 115, P. 6382-6390.
 20. Arakawa, H.; Yamaguchi, T.; Agatsuma, S.; Takanori, S.; Koishi, Y. Proceedings of the 23rd European PhotoVoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain; 2008 (цит. по 132).
 21. Bessho, T.; Yoneda, E.; Yum, J. H.; Guglielmi, M.; Tavernelli, I.; Imai, H.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. New Paradigm in Molecular Engineering of Sensitizers for Solar Cell Applications *J. Am. Chem. Soc.* 2009, V. 131, P. 5930-5934.
 22. P. Pechy, F.P. Rotzinger, M.K. Nazeeruddin, O. Kohle, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, Preparation of phosphonated polypyridyl ligands to anchor transition-metal complexes on oxide surfaces: application for the conversion of light to electricity with nanocrystalline TiO₂ films, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1995, P. 65-66.

23. Wadman, S. H.; Kroon, J. M.; Bakker, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. Cyclometalated ruthenium complexes for sensitizing nanocrystalline TiO₂ solar cells *Chem. Commun.* 2007, P. 1907-1909.
24. Choi, H.; Baik, C.; Kim, S.; Kang, M. S.; Xu, X.; Kang, H. S.; Kang, S. O.; Ko, J.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Molecular engineering of hybrid sensitizers incorporating an organic antenna into ruthenium complex and their application in solar cells *New J. Chem.* 2008, V. 32, P. 2233-2237.
25. Karthikeyan, C. S.; Wietasch, H.; Thelakkat, M. Highly Efficient Solid-State Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells Using Donor-Antenna Dyes Capable of Multistep Charge-Transfer Cascades *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* 2007, V. 19, P. 1091-1095.
26. S.H. Wadman, Organoruthenium complexes for solar energy harvesting, Proefschrift van de graad van doctor aan de Universiteit Utrecht, 2008, 266 p.
27. E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometalated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light, *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, p. 2661-2670.
28. E.I. Mayo, K. Kilsa, T. Tirrell, P.J. Djurovich, H.B. Gray, Cyclometalated iridium(III)-sensitized titanium dioxide solar cells, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, V. 5, P. 871-873.
29. C. Teng, X. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt, L. Wu, L. Sun, Tuning the HOMO energy levels of organic dyes for dye-sensitized solar cells based on Br⁻/Br³⁺ electrolytes, *Chem. Eur. J.*, 2010, V. 16, P. 13127-13138.
30. E. Baranoff, J.-H. Yum, I. Jung, R. Vulcano, M. Grätzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometalated iridium complexes as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Chem. Asian J.*, 2010, V. 5, P. 496-499.
31. Y.-J. Yuan, J.-Y. Zhang, Z.-T. Yu, J.-Y. Feng, W.-J. Luo, J.-H. Ye, Z.-G. Zou, Impact of ligand modification on hydrogen photogeneration and light-harvesting applications using cyclometalated iridium complexes, *Inorg. Chem.* 2012, V. 51, P. 4123-4133.
32. C. Dragonetti, A. Valore, A. Colombo, S. Righetto, V. Trifiletti, Simple novel cyclometalated iridium complexes for potential application in dye-sensitized solar cells, *Inorg. Chim. Acta* 2012, V. 388, P. 163-167.
33. Y. Shinpuku, F. Inui, M. Nakai, Y. Nakabayashi, Synthesis and characterization of novel cyclometalated iridium(III) complexes for nanocrystalline TiO₂-based dye-sensitized solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2011, V. 222, P. 203-209.

34. Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, Novel iridium complex with carboxyl pyridyl ligand for dye-sensitized solar cells: high fluorescence intensity, high electron injection efficiency?, *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, P. 2705-2711.
35. K. Hasan, E. Zysman-Colman, Panchromic cationic iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.* 2012, V. 51, P. 12560-12564.
36. S. Takizawa, C. Perez-Bolivar, P. Anzenbacher, S. Murata, Cationic iridium complexes coordinated with coumarin dyes – sensitizers for visible-light-driven hydrogen generation, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, P. 3975-3979.
37. K. Hasan, E. Zysman-Colman, The effect of aryl substitution on the properties of a series of highly absorptive cationic iridium(III) complexes bearing ancillary bis(arylimino)acenaphthene ligands, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2013, P. 4421-4429.
38. D.R. Whang, K. Sakai, S.Y. Park, High efficient catalytic water reduction with robust iridium(III) photosensitizers containing arylsilyl substituents, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, V. 52, P. 11612-11615.
39. L. Donato, C.E. McCusker, F.N. Castellano, E. Zysman-Colman, Mono- and dinuclear cationic iridium(III) complexes bearing a 2,5-dipyridylpyrazine (2,5-dpp) ligand, *Inorg. Chem.* 2013, V. 52, P. 8495-8504.
40. V. Bulovic, G. Gu, P.E. Burrows, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Transparent light-emitting devices, *Nature*, 1996, V. 380, P. 29.
41. S. Kappaun, C. Slugovc, E.J.W. List, Phosphorescent organic light-emitting devices: working principle and iridium based emitter materials, *Int. J. Mol. Sci.* 2008, V. 9, P. 1527-1547.
42. C. Ulbricht, Phosphorescent systems based on iridium(III) complexes, Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor aan de Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2009, 207 p.
43. E. Holder, B.M.W. Langeveld, U.S. Schubert, New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent devices, *Adv. Mater.*, 2005, V. 17, P. 1109-1121.
44. Organic light emitting devices. Synthesis, properties and applications, Ed. by K. Müllen, U. Scherf, WILEY-VCH, Weinheim, 2006, 410 p.
45. W.-Y. Wong, C.-L. Ho, Heavy metal organometallic electrophosphors derived from multi-component chromophores, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, V. 253, P. 1709-1758.
46. R.C. Evans, P. Douglas, C.J. Winscom, Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, V. 250, P. 2093-2126.

47. K.K.-W. Lo, W.-K. Hui, C.-K. Chung, K.H.-K. Tsang, T.K.-M. Lee, Luminescent transition metal complex biotin conjugates, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, V. 250, P. 1724-1736.
48. K.K.-W. Lo, K.H.-K. Tsang, K.-S. Sze, C.-K. Chung, T.K.-M. Lee, K.Y. Zhang, W.-K. Hui, C.-K. Li, J.S.-Y. Lau, D.C.-M. Ng, N. Zhu, Non-covalent binding of luminescent transition metal polypyridine complexes to avidin, indole-binding proteins and estrogen receptors, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, V. 251, P. 2292-2310.
49. G. Di Marco, M. Lanza, A. Mamo, I. Stefio, C. Di Pietro, G. Romeo, S. Campagna, Luminescent mononuclear and dinuclear iridium(III) cyclometalated complexes immobilized in a polymeric matrix as solid-state oxygen sensors, *Anal. Chem.*, 1998, V. 70, P. 5019–5023
50. M.E. Köse, R.J. Crutchley, M.C. DeRosa, J.R. Reynolds, K.S. Schanze, Morphology and oxygen sensor response of luminescent Ir-labeled poly(dimethylsiloxane)/polystyrene polymer blend films, *Langmuir*, 2005, V. 21, P. 8255–8262.
51. M.M.-S. Toro, J.F. Fernandez-Sanchez, E. Baranoff, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, A. Fernandez-Gutierrez, Novel luminescent Ir(III) dyes for developing highly sensitive oxygen sensing film, *Talanta*, 2010, V. 82, P. 620-626.
52. J.I. Goldsmith, W.R. Hudson, M.S. Lowry, T.H. Anderson, S. Bernhard, Discovery and high-throughput screening of heteroleptic iridium complexes for photoinduced hydrogen production, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, V. 127, P. 7502–7510
53. E.D. Cline, S.E. Adamson, S. Bernhard, Homogeneous catalytic system for photoinduced hydrogen production utilizing iridium and rhodium complexes, *Inorg. Chem.*, 2008, V. 47, P. 10378–10388.
54. Z. Ning, Q. Zhang, W. Wu, H. Tian, Novel iridium complex with carboxyl pyridyl ligand for dye-sensitized solar cells: high fluorescence intensity, high electron injection efficiency?, *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, P. 2705-2711.
55. E. Baranoff, J.-H. Yum, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometalated iridium complexes for conversion of light into electricity and electricity into light, *J. Organomet. Chem.*, 2009, V. 694, P. 2661-2670.
56. E. Baranoff, J.-H. Yum, I. Jung, R. Vulcano, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Cyclometalated iridium complexes as sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Chem. Asian J.*, 2010, V. 5, P. 496-499.
57. E.I. Mayo, K. Kilsa, T. Tirrell, P.J. Djurovich, H.B. Gray, Cyclometalated iridium(III)-sensitized titanium dioxide solar cells, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2006, V. 5, P. 871-873.

58. Iridium complexes in organic synthesis, Ed. by L.A. Oro, C. Claver, WILEY-VCH, Weinheim, 2009, 396 p.
59. T. Suzuki, Organic synthesis involving iridium-catalyzed oxidation, *Chem. Rev.*, 2011, V. 111, P. 1825–1845.
60. J.-H. Xie, S.-F. Zhu, Q.-L. Zhou, Transition metal-catalyzed enantioselective hydrogenation of enamines and imines, *Chem. Rev.*, 2011, V. 111, P. 1713–1760.
61. Синтез органических препаратов, сб. 2, 1949, с. 517.
62. C. Liu, W. Yang, A fast and oxygen-promoted protocol for the ligand-free Suzuki reaction of 2-halogenated pyridines in aqueous media, *Chem. Commun.*, 2009, P. 6267-6269.
63. C. Liu, N. Han, X. Song, J. Qio, A general and highly efficient method for the construction of aryl-substituted N-heteroarenes, *Eur. J. Org. Chem.*, 2010, P. 5548-5551.
64. C.M. So, C.C. Yeung, C.P. Lau, F.Y. Kwong, A new family of tunable indolylphosphine ligands by one-pot assembly and their applications in Suzuki-Miyaura coupling of aryl chlorides, *J. Org. Chem.*, 2008, V. 73, P. 7803-7806.
65. T. Leermann, F.R. Leroux, F. Colobert, Highly efficient one-pot access to functionalized arylboronic acids via noncryogenic bromine/magnesium exchanges, *Org. Lett.*, 2011, V. 13, P. 4479-4481.
66. K.L. Billingsley, S.L. Buchwald, An improved system for the palladium-catalyzed Borylation of aryl halides with pinacol borane, *J. Org. Chem.*, 2008, V. 73, P. 5589-5591.
67. A.R. Katritzky, M. Kingsland, The kinetics and mechanism of the electrophilic substitution of heteroaromatic compounds. Part XIII. The mononitration of 2-phenylpyridine and its N-oxide, *J. Chem. Soc. B*, 1968, P. 862-864.
68. H.-J. Cristau, P.P. Cellier, J.-F. Spindler, M. Taillefer, Mild conditions for copper-catalysed N-arylation of pyrazoles, *Eur. J. Org. Chem.* 2004, P. 695-709.
69. V.I. Sorokin, Copper (I) catalyzed N-arylation of azoles, the recent developments, *Mini-Rev. Org. Chem.*, 2008, V. 5, P. 323-330.
70. F. Gosselin, P.D. O'Shea, R.A. Webster, R.A. Reamer, R.D. Tillyer, E.J.J. Grabowski, Highly regioselective synthesis of 1-aryl-3,4,5-substituted pyrazoles, *Synlett*, 2006, P. 3267-3270.
71. P.N. Preston, Synthesis, reactions, and spectroscopic properties of benzimidazoles, *Chem. Rev.*, 1974, V. 74, P. 279-314.
72. A. Gupta, S. Rawat, Synthesis and cyclization of benzothiazoles: review, *J. Curr. Farm. Res.*, 2010, V. 3, P. 13-23.
73. R.V. Kumar, Synthetic strategies towards benzoxazole ring systems: a review, *Asian J. Chem.*, 2004, V. 16, P. 1241-1260.

74. H.F. Ridley, R.G.W. Spickett, G.M Timmis, A new synthesis of benzimidazoles and aza-analogs, *J. Heterocyclic Chem*, 1965, V. 2, P. 453-456.
75. D. Jerchel, H. Fischer, M. Kracht, Zur darstellung der benzimidazole, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1951, B. 575, S. 162-173.
76. А.Ф. Пожарский, В.А. Анисимова, Е.Б. Цупак, Практические работы по химии гетероциклов, 1988, с. 82.
77. T.B. Nguyen, L. Ermolenko, W.A. Dean, A. Al-Mourabit, Benzazoles from aliphatic amines and o-amino/mercaptan/hydroxyanilines: elemental sulfur as a highly efficient and traceless oxidizing agent, *Org. Lett.*, 2012, V. 14, P. 5948-5951.
78. R.A. Altman, E.D. Koval, S.L. Buchwald, Copper-catalyzed N-arylation of imidazoles and benzimidazoles, *J. Org. Chem.*, 2007, V. 72, P. 6190–6199.
79. J. Macdonald, V. Oldfield, V. Bavetsias, J. Blagg, Regioselective C2-arylation of imidazo[4,5-b]pyridines, *Org. Biomol. Chem.*, 2013, V. 11, P. 2335-2347.
80. W.-S. Huang, J.T. Lin, C.-H. Chien, Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes containing benzoimidazole-based ligands, *Chem. Mater*, 2004, V. 16, P. 2480-2488.
81. W.H.F. Sasse, C.P. Whittle, Synthetical applications of activated metal catalysts. Part XII. The preparation of symmetrically substituted 2,2'-bipyridyls, *J. Chem. Soc.*, 1961, P. 1347-1350.
82. F.H. Case, The synthesis of certain substituted 2,2'-bipyridyls, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, V. 68, P. 2574–2577.
83. E. Rajalakshmanan, V. Alexander, Synthesis of dimethylbipyridines by the reductive coupling of 2-halomethylpyridines with nickel catalyst, *Synth. Commun.*, 2005, V. 35, P. 891-895.
84. U.S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, Stille-type cross-couplings – an efficient way to various symmetrically and unsymmetrically substituted methyl-bipyridines: toward new ATRP catalysts, *Org. Lett.*, 2000, V. 2, P. 3373-3376.
85. K.D. Bos, J.G. Kraaijkamp, J.G. Noltes, Improved synthesis of 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridines, *Synth. Commun.*, 1979, V. 9, P. 497-504.
86. C. Klein, E. Baranoff, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Convenient synthesis of functionalized 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine with extended p-system for dye-sensitized solar cell applications, *Tetr. Lett.*, 2010, V. 51, P. 6161–6165.
87. I. Gillaizeau-Gauthier, F. Odobel, M. Alebbi, R. Argazzi, E. Costa, C.A. Bignozzi, P. Qu, G.J. Meyer, Phosphonate-based bipyridine dyes for stable photovoltaic devices, *Inorg. Chem.* 2001, V. 40, P. 6073-6079.

88. Д. Шрайвер, П. Эткинс, Неорганическая химия, в 2-х т., т. 1, М.: Мир, 2004, 679 с.
89. S. Trofimenko, Some studies of the cyclopalladation reaction, *Inorg. Chem.*, 1973, V. 12, P. 1215-1221.
90. M.I. Bruce, Cyclometalation reactions, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1977, V. 16, P. 73-86.
91. M. Albrecht, Cyclometalation using d-block transition metals: fundamental aspect and recent trends, *Chem. Rev.*, 2010, V. 110, P. 576-623.
92. A.D. Ryabov, Mechanism of intramolecular activation of C-H bonds in transition-metal complexes, *Chem. Rev.*, 1990, V. 90, P. 403-424.
93. I. Omae, Agostic bonds in cyclometalation, *J. Organomet. Chem.*, 2011, V. 696, P. 1128-1145.
94. J.J. Low, W.A. Goddard, Theoretical studies of oxidative addition and reductive elimination. 2. Reductive coupling of H-H, H-C and C-C bonds from palladium and platinum complexes, *Organometallics*, 1986, V. 5, P. 609-622.
95. L. Fan, S. Parkin, O.V. Ozerov, Halobenzenes and Ir(I): kinetic C-H oxidative addition and thermodynamic C-Hal oxidative addition, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, V. 127, P. 16772-16773.
96. J. Choi, D.Y. Wang, S. Kundu, K. Krogh-Jespersen, A.S. Goldman, Net oxidative addition of C(sp³)-F bonds to iridium via initial C-H bond activation, *Science*, 2011, V. 332, P. 1545-1548.
97. M. Nonoyama, Benzo[h]quinolin-10-yl-N iridium(III) complexes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, V. 47, P. 767-768.
98. S. Spourse, K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, Photophysical effects of metal-carbon σ -bonds in ortho-metalated complexes of Ir(III) and Rh(III), *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, V. 106, P. 6647-6653.
99. F.O. Garces, K.A. King, R.J. Watts, Synthesis, structure, electrochemistry and photophysics of methyl-substituted phenylpyridine ortho-metalated iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, 1988, V. 27, P. 3464-3471.
100. В.В. Дунина, О.А. Залевская, В.М. Потапов, Общие принципы и особенности реакций циклопалладирования, *Успехи Химии*, 1988, Т. LVII, С. 434-473.
101. Y. Boutadla, D.L. Davies, R.C. Jones, K. Singh, The scope of ambiphilic acetate-assisted cyclometallation with half-sandwich complexes of iridium, rhodium and ruthenium, *Chem. Eur. J.*, 2011, V. 17, P. 3438-3448.

102. D.L. Davies, O. Al-Duaij, J. Fawcett, M. Giardiello, S.T. Hilton, D.R. Russell, Room-temperature cyclometallation of amines, imines and oxazolines with $[MCl_2Cp^*]_2$ (M=Rh, Ir) and $[RuCl_2(p\text{-cymene})]_2$, Dalton Trans., 2003, P. 4132-4138.
103. J. Albert, R. Bosque, J. Granell, R. Tavera, Cyclometallation of anthracen-9-ylmethylene-phenyl-amine by palladium(II) compounds, J. Organomet. Chem., 2000, V. 595, P. 54-58.
104. M. Crespo, M. Font-Bardia, J. Granell, M. Martínez, X. Solans, Cyclometallation on platinum(II) complexes; the role of the solvent and added base donor capability on the reaction mechanisms, Dalton Trans., 2003, P. 3763-3769.
105. T.S. Lobana, G. Bawa, G. Hundal, M. Zeller, The influence of substituents at C2 carbon atom of thiosemicarbazones $\{R(H)C_2=N_3-N_2(H)-C_1(=S)-N_1H_2\}$ on their denticity in PtII/PdII complexes: synthesis, spectroscopy and crystal structures, Z. Anorg. Allg. Chem., 2008, V. 634, P. 931-937.
106. M.J. Chetcuti, V. Ritleng, Formation of a ruthenium–arene complex, cyclometallation with a substituted benzylamine, and insertion of an alkyne, J. Chem. Educ., 2007, V. 84, P. 1014.
107. T. Miura, K. Nakajima, M. Nonoyama, Synthesis and X-ray structures of cyclorhodated indole-tert-thiocarboxamides, Trans. Met. Chem., 2003, V. 28, P. 827-837.
108. M. Hirotsu, Y. Tsukahara, I. Kinoshita, Manganese(II), Nickel(II), and Palladium(II) Complexes of a Terpyridine-Like Ligand Containing a Sulfur Linkage, and an Analogous NCN Pincer Palladium(II) Complex: Synthesis, Characterization, and Pd-Catalyzed Reactions, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2010, V. 83, P. 1058-1066.
109. В.В. Дунина, О.Н. Горунова, Фосфापалладациклы: пути получения, Успехи Химии, 2004, Т. 73, С. 339-382.
110. Palladacycles: synthesis, characterization and applications, Ed. by J. Dupont, M. Pfeffer, WILEY-VCH, Weinheim, 2008, 431 p.
111. I.P. Rothwell, Cyclometallation chemistry of aryl oxide ligation, Acc. Chem. Res., 1988, V. 21, P. 153–159.
112. D.L. Davies, S.M.A. Donald, S.A. Macgregor, Computational study of the mechanism of cyclometallation by palladium acetate, J. Am. Chem. Soc., 2005, V. 127, P. 13754-13755.
113. S. Uemura, A. Spencer, G. Wilkinson, μ_3 -Oxotrimetal acetato-complexes of chromium, manganese, iron, cobalt, rhodium, and iridium, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, P. 2565-2571.

114. Y.M.Y. Haddad, H.B. Henbest, J. Trocha-Grimshaw, Aspects of catalysis. Part II. Dimethyl sulphoxide complexes of iridium(III) including hydrides, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, 1974, P. 592-595.
115. B.R. James, R.H. Morris, P. Kvintovics, Hydrido-iridium(III) sulfoxide complexes and their reactivity toward dioxygen, *Can. J. Chem.*, 1986, V. 64, P. 897-903.
116. P.S. Cartwright, R.D. Gillard, E.R.J. Sillanpaa, J. Valkonen, [Bis(dimethylsulphoxide)iridium][trans-bisdimethylsulphoxidetetrachloroiridate(III)], *Polyhedron*, 1988, V. 7, P. 2143-2148.
117. L. Messori, G. Marson, P. Mura, Molecular structure, solution chemistry and biological properties of the novel [IrH][trans-IrCl₄(Im)(DMSO)], (I), and of the orange form of [(DMSO)H][trans-IrCl₄(DMSO)₂], (II), complexes, *J. Inorg. Biochem.*, 2003, V. 95, P. 37-46.
118. L.A. Quijije, M. Mediavilla, A.J. Pardey, S.A. Moya, Catalytic oxidation of 1-hexene with molecular oxygen by iridium nitro complexes, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, V. 62, P. 251-256.
119. G.J. Leigh, J.R. Sanders, P.B. Hitchcock, J.S. Fernandes, M. Togrou, The use of trimethylsilyl iodide as a synthon in coordination chemistry, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, V. 330, P. 197-212.
120. E.A. Allen, W. Wilkinson, Complexes with ligands containing Vb and VIb atoms. Part IV. Dialkyl sulphide complexes of rhodium(III) and iridium(III) halides, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, 1972, P. 613-617.
121. K.D. John, K.V. Salazar, B.L. Scott, R.T. Baker, A.P. Sattelberger, Comparison of the reactivity of M(allyl)₃ (M = Rh, Ir) with donor ligands, *Organometallics*, 2001, V. 20, P. 296-304.
122. Y.-C. Chiu, C.-H. Lin, J.-Y. Hung, Y. Chi, P.-T. Chou, Authentic-blue phosphorescent iridium(III) complexes bearing both hydride and benzyl diphenylphosphine; control efficiency by ligand coordination geometry, *Inorg. Chem.*, 2009, V. 48, P. 8164-8172.
123. B.A. Frazier, E.R. Bartholomew, P.T. Wolczanski, S. DeBeer, M. Santiago-Berrios, H.D. Abruna, T.R. Cundari, Synthesis and characterization of (smif)₂Mn (n=0, M=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru; n=+1, M=Cr, Mn, Co, Rh, Ir; smif=1,3-di-(2-pyridyl)-2-azaallyl), *Inorg. Chem.*, 2011, V. 50, P. 12414-12436.
124. *Comprehensive Coordination Chemistry* second edition, V. 6, Editors-in-chief: J.A. McCleverty, T.J. Meyer, Elsevier, 2003, P. 149-249.

125. Comprehensive Coordination Chemistry first edition, V. 4, Editor-in-chief: Sir J. Wilkinson, Pergamon Press, 1987, P. 1098-1177.
126. R.R Ketcham, Development of novel electrophilic ruthenium(II) and iridium(III) complexes and their applications as homogeneous catalysts, Thesis for the degree of Master of Science, Lexington, Kentucky, 2011, 113 p.
127. V.N. Marin, Novel functional materials based on ruthenium(II) and iridium(III) polypyridyl complexes, Proefschrift ter verkrijging van de graad van doctor aan de Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2006, 200 p.
128. M. Lavin, E.M. Halt, R.H. Crabtree, Aliphatic versus aromatic C-H activation and the X-ray crystal structure of $[\text{IrH}(\text{H}_2\text{O})(7,8\text{-benzoquinolino})(\text{PPh}_3)_2]\text{SbF}_6$, *Organometallics*, 1989, V. 8, P. 99-104.
129. K.J.H. Young, M. Yousufuddin, D.H. Ess, R.A. Periana, Cyclometalation of 6-phenyl-2,2'-bipyridine and iridium: synthesis, characterization and reactivity studies, *Organometallics*, 2009, V. 28, P. 3395-3406.
130. R. Dorta, H. Rozenberg, L.J.W. Shimon, D. Milstein, Dimethylsulfoxide as a ligand for Rh^{I} and Ir^{I} complexes— isolation, structure and reactivity towards X-H Bonds (X = H, OH, OCH_3), *Chem. Eur. J.*, 2003, V. 9, P. 5237-5249.
131. R. Dorta, H. Rozenberg, L.J.W. Shimon, D. Milstein, Oxidative addition of water to novel Ir(I) complexes stabilized by dimethyl sulfoxide ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, V. 124, P. 188-189.
132. R.G. Ball, W.A.G. Graham, S.T. Michel, Synthesis and structure of $[(\eta\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{CO})_2]$, *Inorg. Chem.*, 1990, V. 29, P. 2023-2025.
133. J. Navarro, O. Torres, M. Martín, E. Sola, Iridium complexes of the doubly cyclometalated NHC ligand IMes, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, V. 133, P. 9738-9740.
134. E. Baranoff, B.F.E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Acid-induced degradation of phosphorescent dopants for OLEDs and its application to the synthesis of tris-heteroleptic iridium(III) bis-cyclometalated complexes, *Inorg. Chem.* 2012, V. 51, P. 215–224.
135. A.B. Tamayo, S. Geron, T. Sajoto, P.I. Djurovich, M.E. Thompson, Cationic bis-cyclometalated iridium(III) diimine complexes and their use in efficient blue, green and red electroluminescent devices, *Inorg. Chem.*, 2005, V. 44, P. 8723-8732.
136. C.H. Shin, J.O. Huh, S.E. Baek, Y. Do, Dinuclear iridium(III) complexes linked by a bis(β -diketonato) bridging ligand: energy convergence versus aggregation-induced emission, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, P. 3642–3651

137. T. Tsuzuki, N. Shirasawa, T. Suzuki, S. Tokito, Color tunable organic light-emitting diodes using pentafluorophenyl-substituted iridium complexes, *Adv. Mater.*, 2003, V. 15, P. 1455-1458.
138. H.J. Bolink, E. Coronado, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Highly phosphorescent perfect green emitting iridium(III) complex for application in OLEDs, *Chem. Comm.*, 2007, P. 3276-3278.
139. B. Schmid, F.O. Garces, R.J. Watts, Synthesis and characterizations of cyclometalated iridium(III) solvento complexes, *Inorg. Chem.*, 1994, V. 33, P. 9-14.
140. E.A. Plummer, J.W. Hofstraat, L. De Cola, Mono- and di-nuclear iridium(III) complexes. Synthesis and photophysics, *Dalton Trans.*, 2003, P. 2080-2084.
141. S. Welter, F. Lafolet, E. Cecchetto, F. Vergeer, L. De Cola, Energy transfer by a hopping mechanism in dinuclear Ir^{III}/Ru^{II} complexes: a molecular wire?, *ChemPhysChem*, 2005, V. 6, P. 2417-2427.
142. F. Neve, A. Crispini, S. Serroni, F. Loiseau, S. Campagna, Novel dinuclear luminescent compounds based on iridium(III) cyclometalated chromophores and containing bridging ligand with ester-linked chelating sites, *Inorg. Chem.*, 2001, V. 40, P. 1093-1101.
143. D. Sykes, I.S. Tidmarsh, A. Barbieri, I.V. Sazanovich, J.A. Weinstein, M.D. Ward, d-f Energy transfer in a series of Ir^{III}/Eu^{III} dyads: energy-transfer mechanism and white-light emission, *Inorg. Chem.*, 2011, V. 50, P. 11323-11339.
144. K.A. King, P.J. Spellane, R.J. Watts, Excited-state properties of a triply *ortho*-metalated iridium(III) complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, V. 107, P. 1431-1432.
145. K. Dedeian, P.J. Djurovich, R.J. Watts, A new synthetic route to the preparation of a series of strong photoreducing agents: *fac* tris-*ortho*-metalated complexes of iridium(III) with substituted 2-phenylpyridines, *Inorg. Chem.*, 1991, V. 30, P. 1685-1687.
146. A. Tsuboyama, H. Iwawaki, K. Ueno, Homoleptic cyclometalated iridium(III) complexes with highly efficient red phosphorescence and application to organic light-emitting diode, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, V. 125, P. 12971-12979.
147. M.C. DeRosa, D.J. Hodgson, G.D. Enright, B. Dawson, C.E.B. Evans, R.J. Crutchley, Iridium luminophore complexes for unimolecular oxygen sensors, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, V. 126, P. 7619-7626.
148. K. Dedeian, J. Shi, N. Shepherd, E. Forsythe, D.C. Morton, Photophysical and electrochemical properties of heteroleptic tris-cyclometalated iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.*, 2005, V. 44, P. 4445-4447.

149. V.V. Grushin, N. Nerron, D.D. LeCloux, Y. Wang, New, efficient electroluminescent materials based on organometallic Ir complexes, *Chem. Commun.*, 2001, P. 1494-1495.
150. K.A. McGee, K.R. Mann, Selective low-temperature synthesis of facial and meridional tris-cyclometalated iridium(III) complexes, *Inorg. Chem.* 2007, V. 46, P. 7800-7809.
151. S. Aoki, Y. Matsuo, M. Kitamura, Regioselective aromatic substitution reactions of cyclometalated Ir(III) complexes: synthesis and photochemical properties of substituted Ir(III) complexes that exhibit blue, green and red color luminescence emission, *Inorg. Chem.*, 2011, V. 50, P. 806-818.
152. Comprehensive organometallic chemistry III. From fundamentals to applications, Ed.-in-Chief: R.H. Crabtree, D.M.P. Mingos, Elsevier, 2007, 864 p.
153. H. Yersin, A.F. Rausch, R. Czerwieniec, T. Hofbeck, T. Fischer, The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, V. 255, P. 2622–2652.
154. A.F. Rausch, H.H.H. Homeier, H. Yersin, Organometallic Pt(II) and Ir(III) triplet emitters for OLED applications and the role of spin-orbit coupling: a study based on high-resolution optical spectroscopy, *Top. Organomet. Chem.*, 2009, V. 29, P. 193–235.
155. M.G. Colombo, A. Hauser, H.U. Güdel, Evidence for strong mixing between the LC and MLCT excited states in bis(2-phenylpyridinato-C²,N')(2,2'-bipyridine)iridium(III), *Inorg. Chem.* 1993, V. 32, P. 3088-3092.
156. F.W.M. Vanhelmont, H.U. Güdel, M. Förtsch, H.-B. Bürgi, Synthesis, crystal structure, high-resolution optical spectroscopy, and extended Hückel calculations for [Re(CO)₄(thpy)] (thpy – 2-(2-thienyl)pyridinate). Comparison with related cyclometalated complexes, *Inorg. Chem.* 1997, V. 36, P. 5512-5517.
157. T. Hofbeck, H. Yersin, The triplet state of *fac*-Ir(ppy)₃, *Inorg. Chem.* 2010, V. 49, P. 9290–9299.
158. X. Li, B. Minaev, H. Ågren, H. Tian, Density functional theory study of photo-physical properties of iridium(III) complexes with phenylisoquinoline and phenylpyridine ligands, *J. Phys. Chem. C*, 2011, V. 115, P. 20724–20731.
159. Y.J. Su, H.L. Huang, C.L. Li, C.H. Chien, Y.T. Tao, P.T. Chou, S. Datta, R.S. Liu, Highly efficient red electrophosphorescent devices based on iridium isoquinoline complexes: remarkable external quantum efficiency over a wide range of current, *Adv. Mater.*, 2003, V. 15, P. 884–888.

160. J.W. Pavlik, R.E. Connors, D.S. Burns, E.M. Kurzweil, Phototransposition chemistry of 1-phenylpyrazole. Experimental and computational studies, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, V. 115, P. 7645–7652.
161. T. Sajoto, P.I. Djurovich, A. Tamayo, M. Yousufuddin, R. Bau, M.E. Thompson, R.J. Holmes, S.R. Forrest, Blue and near-UV phosphorescence from iridium complexes with cyclometalated pyrazolyl or *N*-heterocyclic carbene ligands, *Inorg. Chem.*, 2005, V. 44, P. 7992–8003.
162. J. Li, P.I. Djurovich, B.D. Alleyne, M. Yousufuddin, N.N. Ho, J.C. Thomas, J.C. Peters, R. Bau, M.E. Thompson, Synthetic control of excited-state properties in cyclometalated Ir(III) complexes using ancillary ligands, *Inorg. Chem.*, 2005, V. 44, P. 1713–1727.
163. S.-H. Wu, J.-W. Ling, S.-H. Lai, M.-J. Huang, C.H. Cheng, I-C. Chen, Dynamics of the excited states of $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}]^+$ with triple phosphorescence, *J. Phys. Chem. A*, 2010, V. 114, P. 10339-10344.
164. B.-G. Kim, C.-G. Zhen, E.J. Jeong, J. Kieffer, J. Kim, Organic dye design tools for efficient photocurrent generation in dye-sensitized solar cells: exciton binding energy and electron acceptors, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, V. 22, P. 1606-1612.
165. T. Sudyoasuk, S. Pansay, S. Morada, R. Rattanawan, S. Namuangruk, T. Kaewin, S. Jungsuttiwong, V. Promarak, Synthesis and characterization of D-D- π -A-type organic dyes bearing carbazole-carbazole as a donor moiety (D-D) for efficient dye-sensitized solar cells, *Eur. J. Org. Chem.*, 2013, 5051-5063.
166. W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai, Purification of laboratory chemicals (6-th Ed.), Elsevier, 2003, 743 p.
167. G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, V. 64, P. 112.
168. Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al., *J. Phys. Chem.*, 1994, V. 98, P. 11623.
169. Andrae D., Haussermann U., Dolg M. et al., *Theor. Chim. Acta.*, 1990, V. 77, P. 123.
170. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 1980, V. 72, P. 650.
171. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G.
<http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
172. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al., *J. Comput. Chem.* 1993, V. 14, P. 1347.

173. С.И. Гинзбург, Н.А. Езерская, Аналитическая химия платиновых металлов, М.: Наука, 1972, 617 с.
174. Руководство по неорганическому синтезу (под ред. Г. Брауэра), Т. 5, М.: Мир, 1985, 1864 с.
175. A.R. Ronzio, T.D. Waugh, *Org. Synth.*, 1955, V. 3, P. 438.
176. A.M. Oki, R.J. Morgan, *Synth. Commun.* 25 (1995) 4093.
177. W. Jiang, Y. Gao, Y. Sun, F. Ding, Y. Xu, Z. Bian, F. Li, J. Bian, C. Huang, Zwitterionic iridium complexes: synthesis, luminescent properties, and their application in cell imaging, *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49, P. 3252-3260.
178. E. Ronca, F. De Angelis, S. Fantacci, *J. Phys. Chem. C*, 2014, V. 118, P. 17067-17078.
179. S. Fantacci, E. Ronca, F. De Angelis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, V. 5, P. 375-380.
180. P. Ceroni (Ed.), *The exploration of supramolecular systems and nanostructures by photochemical techniques*, Springer, 2012, p. 232.
181. А.Ф. Пожарский, Теоретические основы химии гетероциклов, М.: Химия, 1985, 279 с.

7 ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1.

Условия реакций и выходы при синтезе некоторых циклометаллированных комплексов иридия(III).

Состав комплекса	Реагенты и растворители	Условия синтеза	Выход, %	Литература
$[\text{Ir}(\text{bhq})_2\text{Cl}]_2$	$\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$, bhq (2.5 экв.), 2-метоксиэтанол	24 ч, кипячение	40	22
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ppy (4.5 экв.), 2-этоксиэтанол/ H_2O (3/1 об.)	N_2 , 24 ч, кипячение	72	24
$[\text{Ir}(\text{tpy})_2\text{Cl}]_2$	То же с tpy (4.4 экв.)	То же	26	25
$[\text{Ir}(3\text{-mppy})_2\text{Cl}]_2$	То же с 3-mppy (4.4 экв.)	То же	50	25
$[\text{Ir}(4'\text{-bppy})_2\text{Cl}]_2$	То же с 4'-bppy (4.5 экв.)	N_2 , 110 °C, 18 ч	65	3
$[\text{Ir}(\text{cm-6})_2\text{Cl}]_2$	То же с кумарином 6 (2 экв.)	24 ч, кипячение	59	86
$[\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{Cl}]_2$	То же с thpy (3.8 экв.)	Ar, 120 °C, 18 ч	26	87
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$	$[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, ppy (4 экв.), 2-этоксиэтанол	Ar, 130 °C, 3 ч, автоклав	92	85
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{OTf}]$	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, AgOTf (2 экв.), метанол/ CH_2Cl_2 (1/1 об.)	20 °C, 1 ч	95	30
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$	То же в CH_3CN	То же	85	30
$[\text{Ir}(\text{tpy})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2][\text{OTf}]$	То же с $[\text{Ir}(\text{tpy})_2\text{Cl}]_2$	То же	70	30
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, bpy (2.6 экв.), CH_2Cl_2 ; 2) AgPF_6 , CH_2Cl_2	1) N_2 , 20 °C, 12 ч; 2) 20 °C, 1 ч	75	88
$[\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{bpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{thpy})_2\text{Cl}]_2$, bpy (38.5 экв.); 2) NH_4PF_6 , CH_3OH	1) Ar, 100 °C, 5 ч; 2) 20 °C, 1 ч	67	87
$[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{bpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$, bpy (2 экв.), CH_3OH ; 2) NH_4PF_6 , CH_3OH	1) N_2 , 12 ч, кипячение; 2) 20 °C, 1 ч	83	26
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, bpy (2.2 экв.), $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$; 2) NH_4PF_6 , $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (1/2)	1) N_2 , 150 °C, 20 ч; 2) 0 °C, 2 ч	69	89
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{bpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, bpy (2 экв.), CH_3OH ; 2) NH_4PF_6 , AgPF_6 , CH_3OH	1) N_2 , 120 °C, 2 ч, 14 атм, микроволновый реактор; 2) 20 °C, 1 ч	79	90
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dcbpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, dcbpy (2 экв.), NaOH (4 экв.), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/2); 2) NH_4PF_6 (10 экв.), CH_3OH ; 3) HPF_6 (0.25 M)	1) N_2 , 6 ч, кипячение; 2) 20 °C, 15 мин;	42	37 ячейка
$[\text{Ir}(\text{pbt})_2\text{dcbpy}]$	1) $[\text{Ir}(\text{pbt})_2\text{Cl}]_2$, dcbpy (2.7 экв.), Na_2CO_3 (33 экв.), $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1/1); 2) HCl (0.5 M) до pH 5	1) N_2 , 24 ч, кипячение;	85	36 ячейка
$[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{decbpy}][\text{PF}_6]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppz})_2\text{Cl}]_2$, decbpy (2 экв.), CH_3OH ; 2) NH_4PF_6 , CH_3OH	1) N_2 , 12 ч, кипячение; 2) 20 °C, 1 ч	85	26
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dcbpy}][\text{Cl}]$	1) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$, dcbpy (2 экв.), $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CHCl}_3$ (1/1); 2) $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{decbpy}][\text{Cl}]$, NaOH (120 экв.), ТГФ/этанол (1/1); 3) H^+ до pH 1	1) Ar, 12 ч, кипячение; 2) 70 °C, 12 ч	1) 67 3) 88	91

3-mppy – 2-(3-метилфенил)пиридин, 4-bppy – 2-(4-бромфенил)пиридин, cm-6 – кумарин 6

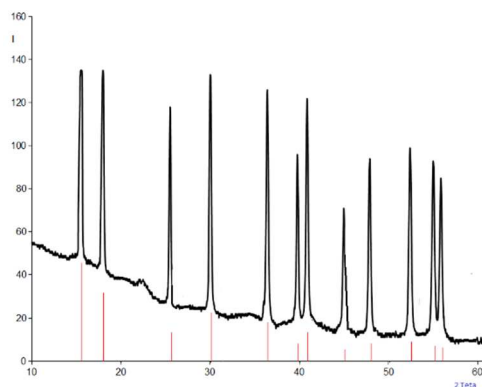


Рис. 1. Теоретическая (красн.) и экспериментальная (черн.) рентгенограммы $K_2[IrCl_6]$.

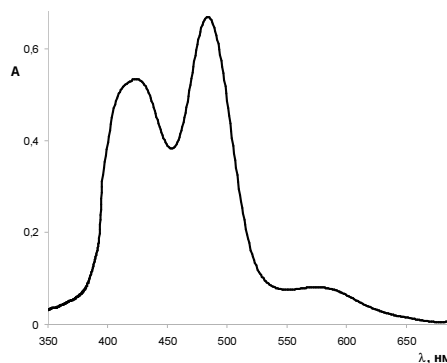


Рис. 2. Электронный спектр поглощения $K_2[IrCl_6]$ в воде.

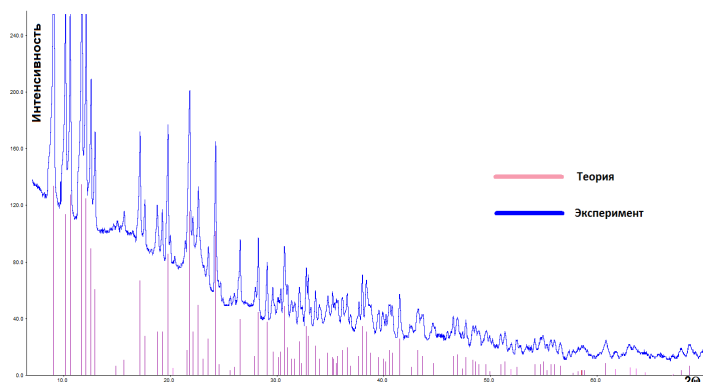


Рис. 3. Теоретическая (красн.) и экспериментальная (син.) рентгенограммы $[Ir(ppu)_2Cl]_2$.

Таблица 2.

Параметры элементарной ячейки для $[Ir(ppu)_2Cl]_2$: экспериментальные и теоретические.

Простр. гр.	$[Ir(ppu)_2Cl]_2$	
	Эксп.	Лит-ра []
		$P2_1/n$
a, Å	9.26(5)	9.2872(6)
b, Å	11.93(7)	11.9810(8)
c, Å	16.73(10)	16.7420(11)
β , °	99.72(6)	99.674(1)
V, Å ³	1834(3)	1836.39 (22)

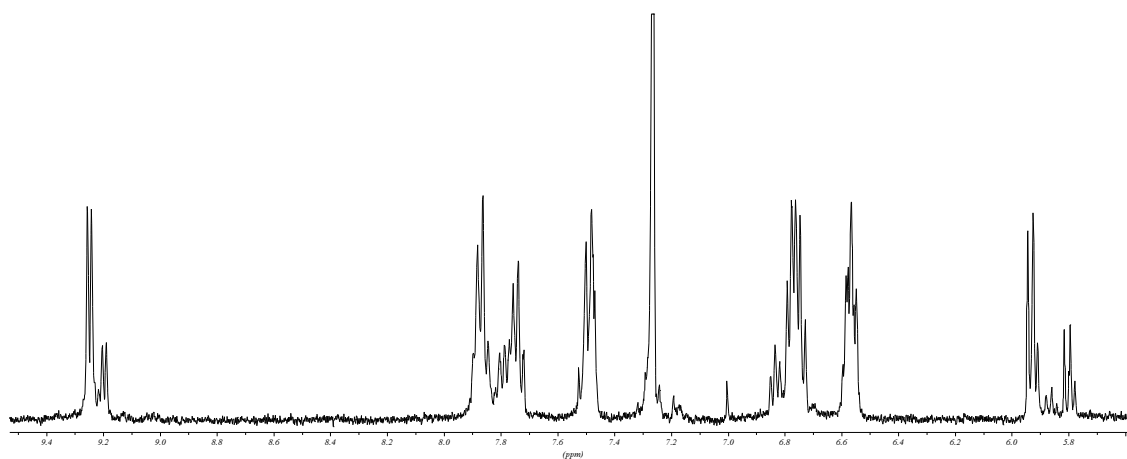


Рис. 4. ^1H ЯМР спектр $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ (CDCl_3).

Таблица 3.

Результаты ИК-спектроскопии для $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$. (Γ – колебания колец вне плоскости, Δ – в плоскости).

Колебание	Комплекс
	$[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$
$\nu^{\text{Ir-C,N}}$, cm^{-1}	236
	264
	277
$\Gamma^{\text{кольца}}$, cm^{-1}	279
	289
$\nu^{\text{Ir-C,N}}$, cm^{-1}	307
$\nu^{\text{кольца}}$, cm^{-1}	374
	383
$\Gamma^{\text{кольца}}$, cm^{-1}	419
	440
$\Delta^{\text{кольца}}$, cm^{-1}	631
	646

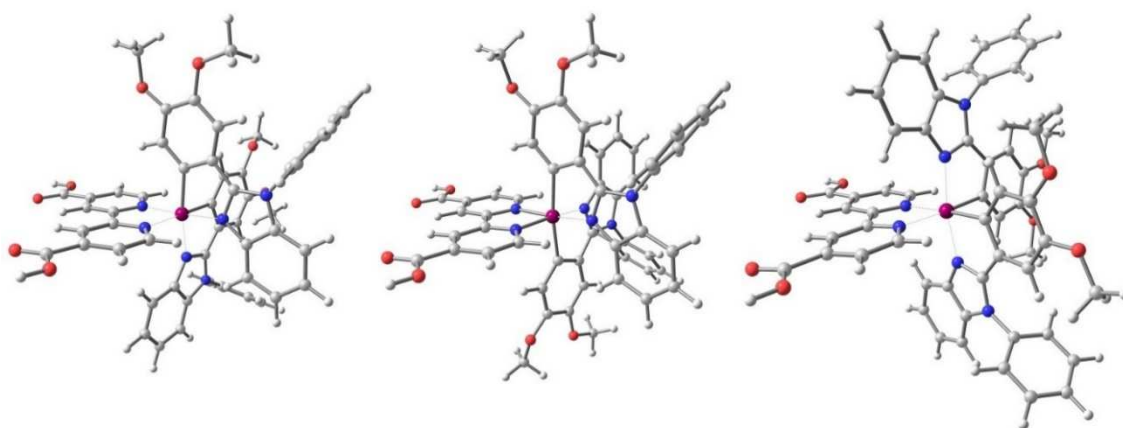


Рис. 5. Три возможных изомера для комплекса V.

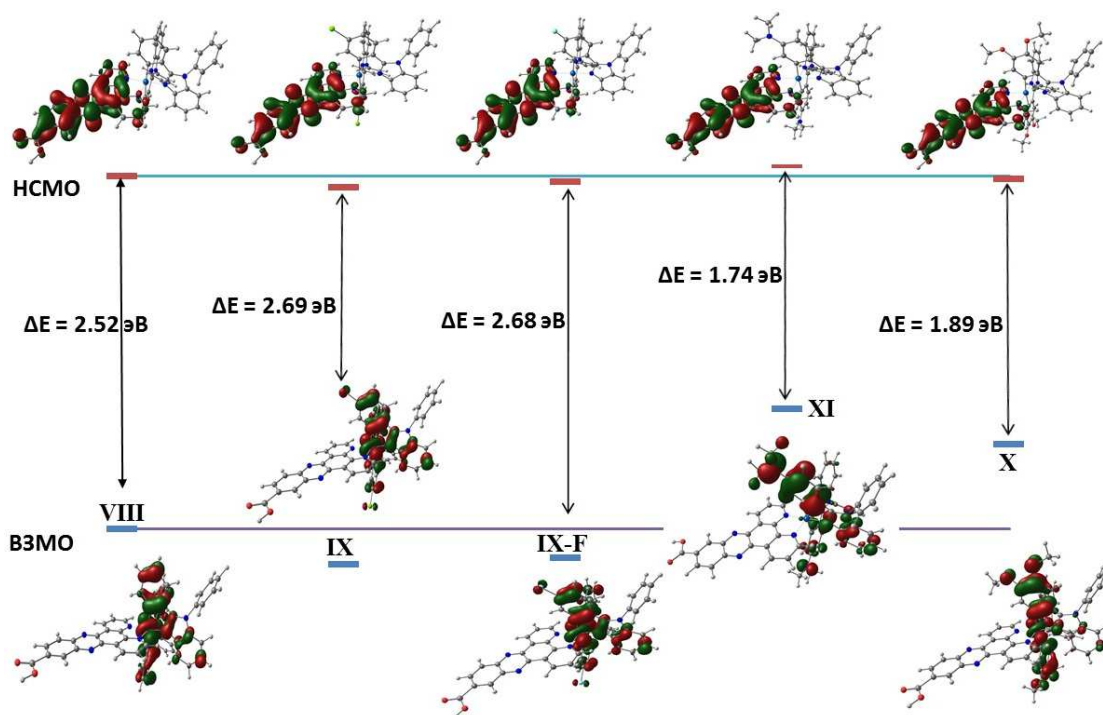


Рис. 6. Граничные орбитали для комплексов с dppz-COOH в качестве N^N лиганда.

Таблица 4.

Вклад d-орбиталей иридия и орбиталей лигандов (в %) в молекулярные орбитали комплексов VIII-XII.

	Структурная единица	ВЗМО	НСМО
VIII	Ir	46.3	6.2
	dppz-COOH	1.8	93.0
	pbi	51.9	0.8
IX	Ir	47.6	6.1
	dppz-COOH	2.2	92.6
	pbiCl	50.2	1.3
X	Ir	29.3	5.0
	dppz-COOH	0.7	93.9
	pbiOMe	70.0	2.1
XI	Ir	14.2	4.3
	dppz-COOH	2.9	94.2
	pbiNMe ₂	82.9	1.5
XII	Ir	26.6	4.5
	dppz-COOH	2.2	92.6
	pbiS	71.8	2.9

Таблица 5.

Длины волн электронных переходов по результатам TDDFT расчетов и орбитали, между которыми осуществляется переходы, для комплексов VIII-XII.

№	VIII	IX	X	XI	XII
λ , нм (f), характер V = ВЗМО, H = НСМО, V-1 = ВЗМО-1, H+1 = НСМО+1 и т.д.	712 (0.0002), V→H	654 (0.0007), V→H	864 (0.00004), V→H	966 (0.00001), V→H	797 (0.0001), V→H
	595 (0.0006)	543 (0.04), V-1→H	668 (0.001)	815 (0.0006)	567 (0.02), V-3→H
	556 (0.02), V-1→H	439 (0.001)	603 (0.0001)	603 (0.0001)	503 (0.03), V-4→H
	504 (0.0002)	429 (0.02), V-2→H	562 (0.003)	536 (0.01), V-4→H	416 (0.05), V-2→H+1
	492 (0.001)	410 (0.03), V-3→H	520 (0.03), V-3→H	499 (0.02), V-5→H	
	483 (0.02), V-3→H		449 (0.05), V-2→H+1	446 (0.06), V-4→H+1	
		423 (0.02), V-3→H+1			

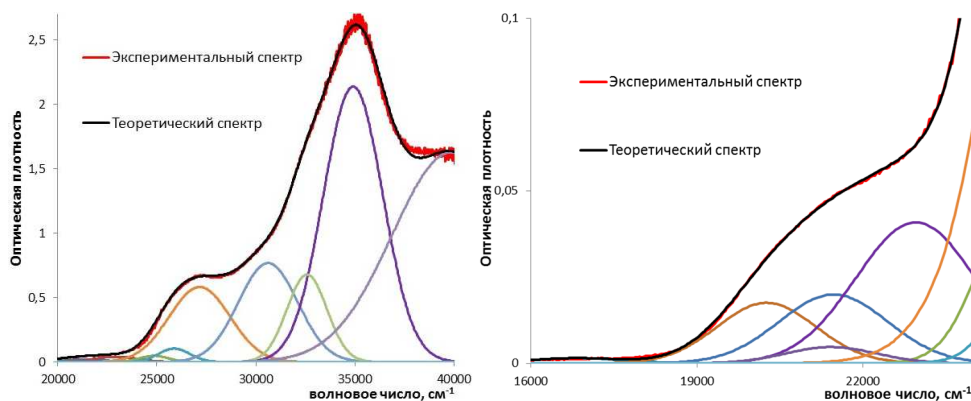


Рис. 7. Электронные спектры поглощения комплекса IX (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

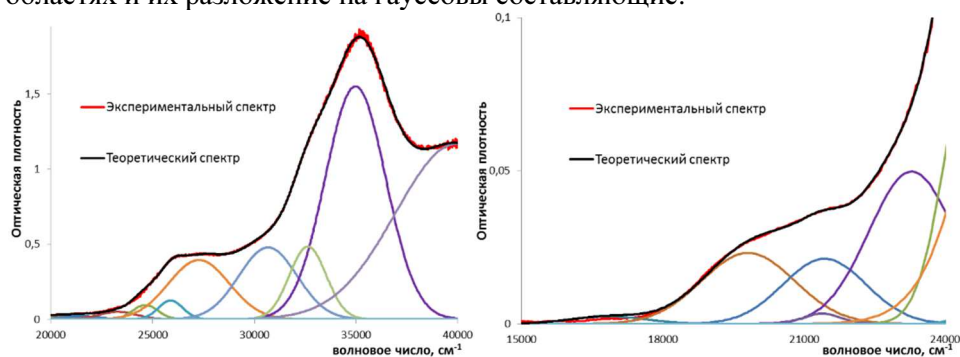


Рис. 8. Электронные спектры поглощения комплекса VIII (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

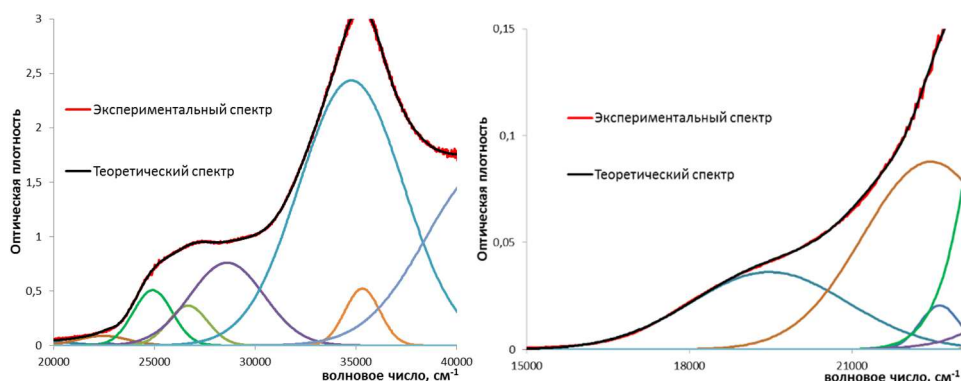


Рис. 9. Электронные спектры поглощения комплекса X (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

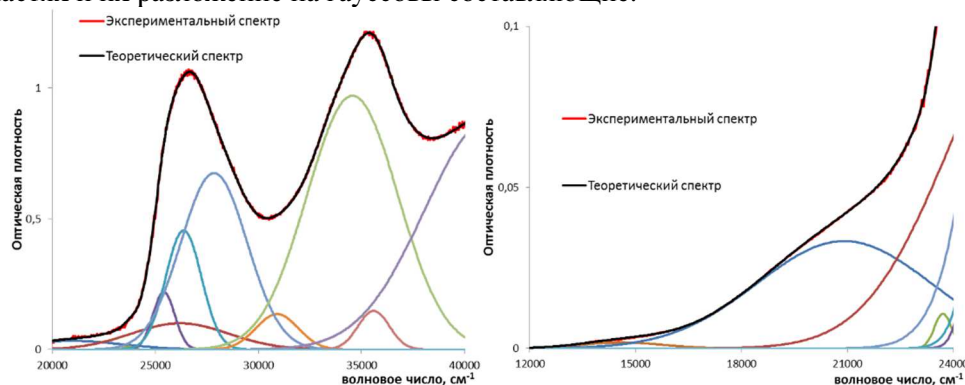


Рис. 10. Электронные спектры поглощения комплекса XI (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

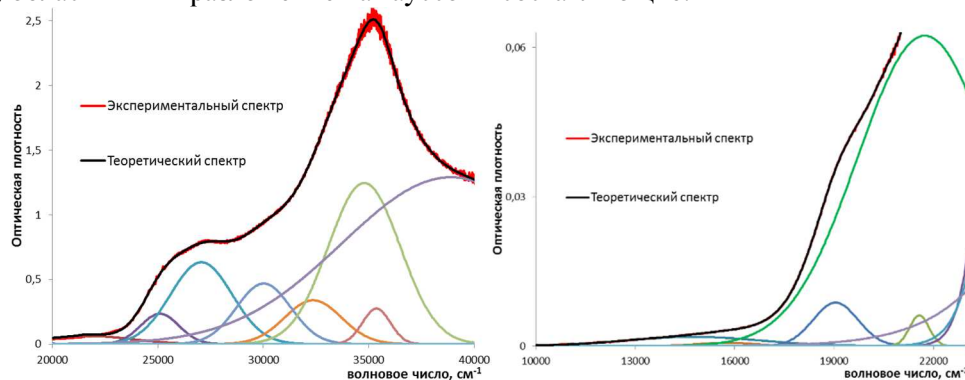


Рис. 11. Электронные спектры поглощения комплекса XII (CH_2Cl_2) в УФ (левый) и видимой (правый) областях и их разложение на гауссовы составляющие.

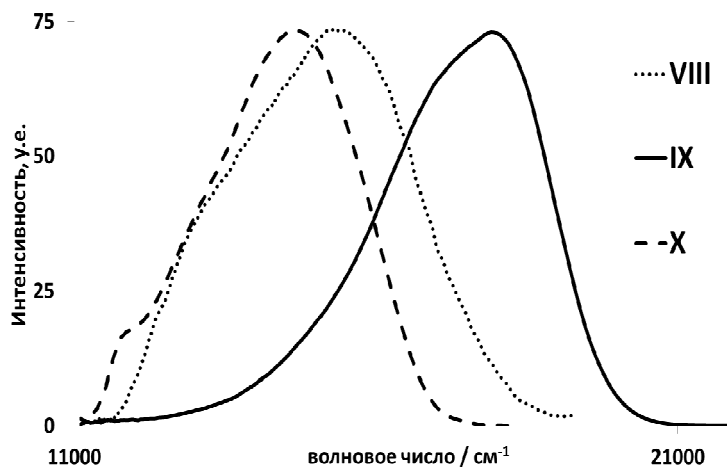


Рис. 12. Люминесцентные спектры комплексов VIII–X.

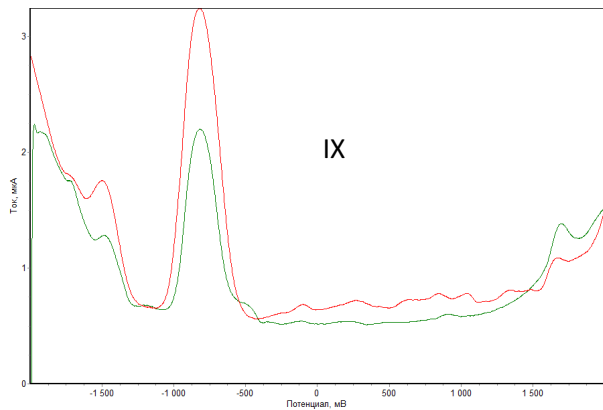
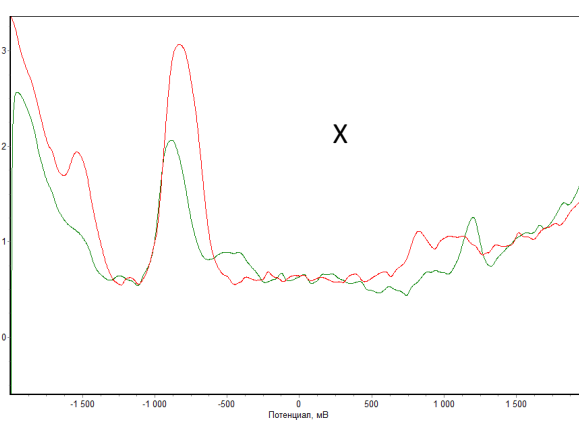
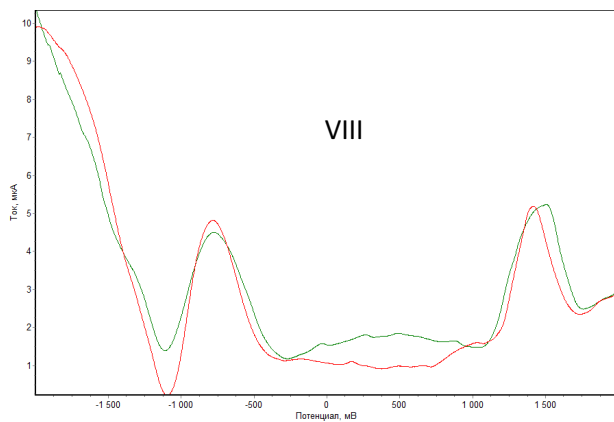
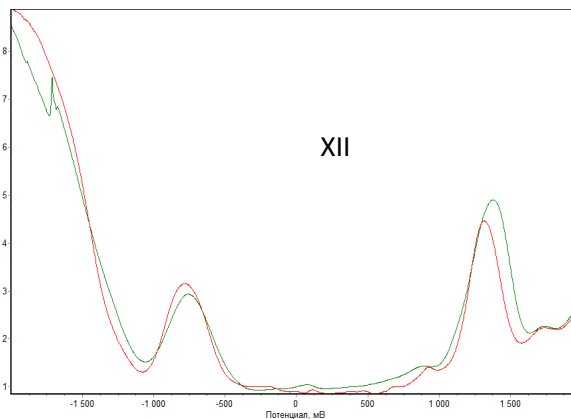
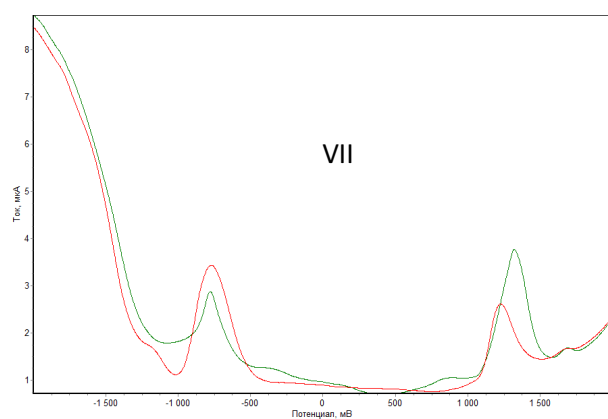
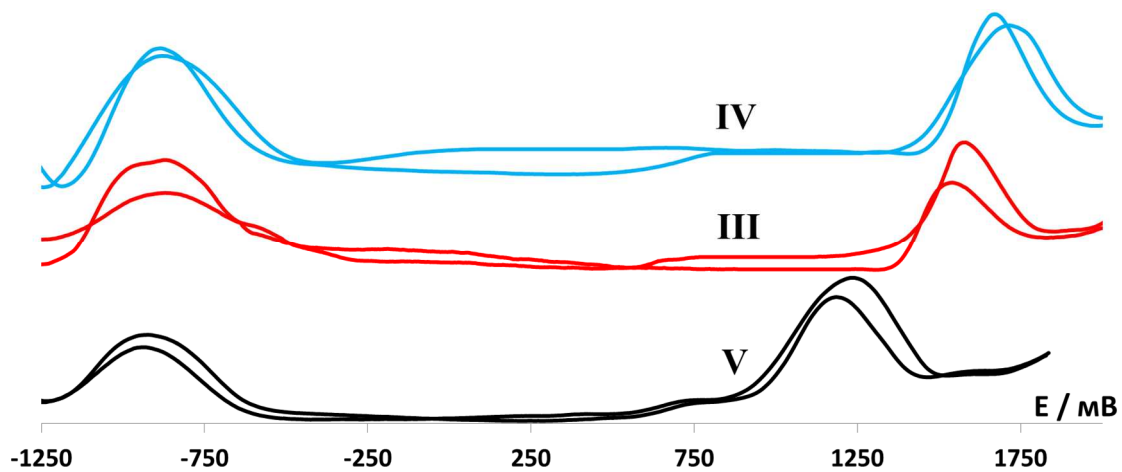


Рис. 13. Переменнотоковые вольтамперограммы для комплексов III–V, VIII–X, VII и XII.

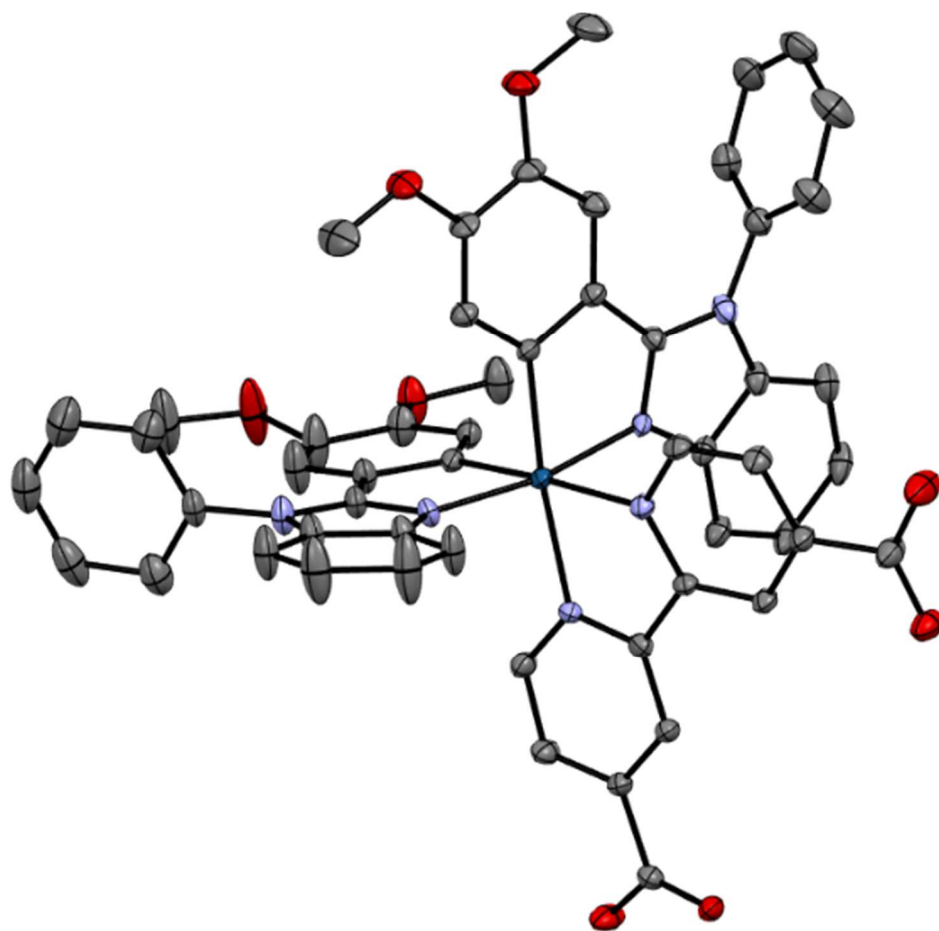


Рис. 14. Молекулярная структура комплекса V (эллипсоиды тепловых колебаний представлены с вероятностью 50%).