Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Татарин Сергей Владимирович

Дизайн интенсивно светопоглощающих циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами и различными вспомогательными лигандами

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Научный руководитель

Кандидат химических наук

Беззубов Станислав Игоревич

Москва 2025 г.

Оглавление

1.		Введение			
2.		Обзор литературы			9
	2.1	Ι.	Цикл	ометаллированные комплексы иридия(III)	9
		2.1.1.		Основные фотофизические свойства	9
		2.1	.2.	Методики получения	12
	2.2	2.	Изме	нение структуры лигандов	18
	2.3	2.3. Обл		сти использования циклометаллированных комплексов иридия(III))32
	2.3		5.1.	Эмиттеры в светоизучающих диодах	
		2.3	5.2.	Красители в солнечных панелях	40
		2.3	.3.	Катализаторы в фотоиндуцированных реакциях	45
		2.3 тер	.4. Биоимиджинговые агенты, агенты хемотерапии и фотодинамической рапии. 48		ской
	2.4	1.	Закль	очительные замечания и постановка задачи	
3.		Эксперимента		ментальная часть	54
	3.1	Ι.	Исхо	дные вещества	54
	3.2	2.	Мето	ды исследования	55
	3.3	3.	Синте	e3	58
4.		06	сужде	ение результатов	
	4.1	.1. Син		ез и структуры бис-циклометаллированных хлоридов	
	4.2 ко	4.2. Синт комплексо		ез и структуры гетеролептических бис-циклометаллированных в с 1,3-дикетонатами / 2,2'-бипиридинами	96
4.		3.	Синте	ез нестандартных комплексов иридия(III)	101
	4.4 xp	.4. Синт хромофорн		ез бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с органичес ыми фрагментами	скими 109
	4.5	5.	Опти	ческие и окислительно-восстановительные свойства	112
	4.6	5.	Квант	гово-химические расчеты	123
	4.7	7.	Гидро	олиз сложноэфирных групп и фотовольтаическое применение	132
5.	5. Выводы141				
6.	5. Список литературы142				

1. Введение

Актуальность работы и степень разработанности темы исследования.

Широко настраиваемые фотофизические свойства и высокая стабильность октаэдрических циклометаллированных комплексов иридия(III) обеспечивают их применение в качестве эмиттеров в светоизлучающих диодах[1], агентов хемо- и фотодинамической терапии[2], фотокатализаторов органических реакций и генерации водорода[3], а также фотосенсибилизаторов в солнечных элементах[4]. Таким образом, весомое преимущество данного класса координационных соединений заключается в их способности производить трансформации световой и электрической энергии друг в друга или в иную полезную работу, что контролируется составом и структурой используемых лигандов[5]. Отдельный интерес высокотехнологичных компаний к таким соединениям вызван их способностью выдерживать не только большое количество рабочих циклов в устройствах, но и тем, что комплексы иридия допускают рециклинг из отработавших устройств. В связи с этим, актуальной становится научная задача средствами органической и координационной химии так сконструировать окружение иридия, чтобы целевой комплекс обладал всем набором характеристик, необходимых для конкретного технологического применения.

Обширное исследование комплексов иридия(III) с 2-фенилпиридином (наиболее популярным циклометаллированным лигандом В химии иридия) И его многочисленными производными позволило установить факторы, определяющие свойства триплетного возбужденного состояния комплексов, и, как следствие, разработать подходы молекулярного дизайна в контексте достижения требуемых длин волн максимумов люминесценции[6]. Однако для создания фотовольтаических и фототермических материалов и эффективных фотокатализаторов и эмиттеров, работающих в красном и ИК диапазоне, комплексы иридия(III) должны показывать интенсивное светопоглощение в видимой области спектра. Введение электронодонорных заместителей дает лишь ограниченный эффект и может приводить к потере комплексами обратимости редокс-процессов, вследствие чего требуется расширение сопряженной системы лигандов. Последнее в общем случае считается эффективным инструментом для углубления окраски и увеличения эффективности люминесценции соответствующих металлокомплексов. Олнако в случае октаэдрических инертных комплексов укрупнение лигандов приводит к их взаимному

стерическому отталкиванию, что в свою очередь выражается в значительном изменении геометрии целевых комплексов. Этому эффекту уделяют гораздо меньше внимания в литературе, поскольку часто отсутствуют данные о кристаллической получаемых соединений. С другой формирование структуре стороны, иридия(III) хорошо неоктаэдрических циклометаллированных комплексов задокументировано[7–9], также как и имеются сведения о снижении устойчивости комплексов при использовании лигандов с расширенной сопряженной системой, в то время как ожидаемого увеличения молярных коэффициентов поглощения в видимой области не происходит[10].

Таким образом, текущий уровень понимания взаимосвязей между строением лигандов и свойствами комплексов иридия(III) не позволяет разработать надежный подход к созданию стабильных комплексов иридия(III), обладающих высокими молярными коэффициентами поглощения в длинноволновом диапазоне и обратимым редокс-поведением. Хотя в последних работах звучат рекомендации для дизайна подобных комплексов[11], в числе которых можно выделить все то же расширение сопряженной системы и использование лигандов донорно-акцепторного типа, а также «обвеса» из органических хромофорных фрагментов, данных систематических исследований применения этих подходов в синтезе циклометаллированных комплексов иридия(III) с требуемыми характеристиками недостаточно.

Цель работы.

Разработка и совершенствование методов дизайна циклометаллированных комплексов иридия(III) с улучшенным светопоглощением в видимой области.

Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

1. Синтез серии бензимидазольных/фенантроимидазольных лигандов, содержащих различные по природе заместители и варьируемый размер сопряженной системы.

2. Усовершенствование методов синтеза разнолигандных комплексов иридия(III) с циклометаллированными бензимидазольными/фенантроимидазольными лигандами в комбинации с несимметричными ароматическими 1,3-дикетонами, производными 2,2'- бипиридила и хромофорными редокс-активными дополнительными лигандами.

3. Установление состава и строения полученных комплексов иридия(III).

4. Изучение оптических и окислительно-восстановительных свойств синтезированных комплексов иридия(III); проведение квантово-химических расчетов; анализ электронной структуры комплексов.

5. Выявление корреляций «структура-свойства» для серий синтезированных комплексов иридия(III).

6. Нанесение комплексов, содержащих карбоксильные группы, на фотоаноды на основе диоксида титана с последующим испытанием в солнечных элементах.

Научная новизна работы.

Впервые на основе систематического изучения бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с бензимидазольными/фенантроимидазольными и различными дополнительными лигандами установлены границы применимости основных подходов молекулярного дизайна для получения интенсивно светопоглощающих комплексов иридия(III).

Выявлена взаимосвязь между стерическими и электронными свойствами циклометаллированных лигандов, а также условиями реакции циклометаллирования с одной стороны и составом, строением и физико-химическими свойствами комплексов иридия(III) с другой.

Установлен характер влияния природы заместителей в циклометаллированном и дополнительном лигандах, а также типа дополнительного лиганда на оптические и окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов иридия(III).

Впервые показана возможность получения нестандартных моноциклометаллированных и неметаллированных комплексов иридия(III) при использовании антрацен-замещенного бензимидального лиганда.

Впервые установлены особенности кристаллической и электронной структуры, проанализированы фотофизические свойства радикальных бисциклометаллированных комплексов иридия(III) с редокс-активными лигандами, выступающими в роли дополнительных.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Получены новые данные о влиянии электронной природы заместителей и стерической загруженности лигандов на состав, строение, оптические и окислительновосстановительные свойства циклометаллированных комплексов иридия(III).

Полученные бис-циклометаллированные комплексы могут быть использованы в качестве красителей в солнечных элементах Гретцеля, наличие в них «якорной» группы также открывает потенциал их использования в качестве нанесенных катализаторов.

Выделенный координационно ненасыщенный комплекс иридия(III) может быть интересен как модель интермедиатов в различных иридий-катализируемых органических реакциях.

Полученные комплексы с редокс-активными дополнительными лигандами имеют потенциал для использования в фототермических и фотовольтаических устройствах.

Положения, выносимые на защиту.

1. Методики синтеза новых комплексов иридия(III) с бензимидазольными и фенантроимидазольными циклометаллированными лигандами и несимметричными ароматическими 1,3-дикетонами, производными 2,2'-бипиридила и хромофорными редокс-активными вспомогательными лигандами.

2. Анализ влияния размера циклометаллированных лигандов на состав и строение образующихся комплексов иридия(III).

3. Анализ влияния электронной и пространственной структуры лигандов на оптические и окислительно-восстановительные свойства полученных комплексов иридия(III).

4. Результаты исследования фотовольтаических характеристик фотоанодов с синтезированными комплексами иридия(III) в качестве красителей.

Степень достоверности результатов и методы исследования.

Состав и строение полученных соединений достоверно определены с помощью комплекса высокоточных и взаимодополняющих физико-химических методов анализа (рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, мультиядерная спектроскопия ядерного магнитного резонанса, масс-спектрометрия высокого разрешения), данные которых хорошо воспроизводятся и согласуются между собой. Оптические и окислительно-восстановительные свойства соединений определены с использованием методов электронной спектроскопии поглощения, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии, данные хорошо воспроизводятся.

Апробация результатов.

Результаты данной работы были представлены на IX – XII, XIV, XV Конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии (г. Москва, 2019 – 2024. 2025), XXVIII Международной Чугаевской 2022. конференции по координационной химии (г. Туапсе, 2021), IX Всероссийской конференции по химии полиядерных соединений и кластеров (г. Нижний Новгород, 2022), втором Международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского ISCHEM 2021 (г. Санкт-Петербург, 2021), X Национальной хозяйства» кристаллохимической конференции (п. Чегет, 2021), Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» (г. Москва, 2022), The Sixth International Scientific Conference "Advances in synthesis and complexing" (г. Москва, 2022), The XII and XIII International Conferences on Chemistry for Young Scientists MENDELEEV (г. Санкт-Петербург, 2021, 2024), Chemistry Conference for Young Scientists 2020 (ChemCYS 2020) (Бельгия, г. Бланкенберге, 2020), European Young Chemists' Meeting 2022 (Швейцария, г. Фрайбург, 2022), «New Emerging Trends in Chemistry» Conference (NewTrendsChem-2023) (Армения, г. Ереван, 2023).

Работа выполнена в рамках реализации проектов Российского научного фонда № 17-73-10084, № 22-23-01171 и № 24-73-10232, а также в соответствии с государственным заданием ИОНХ РАН.

Публикации по теме исследования.

Основные результаты работы опубликованы в 4 статьях в научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также в виде 17 тезисов докладов на научных конференциях, в том числе международных.

Личный вклад автора.

Автором выполнены: обзор литературы, синтез новых соединений, получение монокристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа, проведение исследований фотофизических свойств методом электронной спектроскопии поглощения, изучение окислительно-восстановительные свойств метолом шиклической вольтамперометрии, квантово-химические расчеты. При непосредственном участии соискателя были проведены исследования методами рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, люминесцентной спектроскопии, анализ кристаллических структур новых соединений, постановка задач исследования,

анализ и обсуждение результатов исследований оптических, окислительновосстановительных и фотовольтаических свойств, сформулированы выводы. Подготовка публикаций по теме диссертационной работы проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Соответствие специальности 1.4.1 – Неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует пп. 1–3, 5–7 паспорта специальности 1.4.1 – Неорганическая химия (химические науки).

Объем и структура диссертационной работы.

Диссертация изложена на 156 страницах и содержит 80 рисунков и 4 таблицы. Она состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы (230 наименований).

2. Обзор литературы

2.1. Циклометаллированные комплексы иридия(III)

2.1.1. Основные фотофизические свойства

На протяжении последних десятилетий циклометаллированные комплексы иридия (III) привлекают внимание большого числа исследователей по всему миру, в первую очередь, из-за уникальных физико-химических свойств и возможности изменять их в широких пределах путем варьирования лигандов в координационном окружении металла. Яркая люминесценция таких соединений, их термодинамическая и кинетическая устойчивость, тонко «настраиваемое» время жизни триплетного возбужденного состояния определяют ИХ применение в фосфоресцентных светоизлучающих диодах (PHOLED)[1,12–15] и в качестве фотокатализаторов[16,17], делают их перспективными соединениями для фотодинамической терапии[18-21], биоимиджинга[22,23], в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных элементах[24-27] и хемосенсоров[28].

Циклометаллированные комплексы иридия – это соединения с ковалентной иридий-углерод. Как правило, такие комплексы связью делятся на бисциклометаллированные (содержащие два хелатных циклометаллированных лиганда) и трис-циклометаллированные (три хелатных циклометаллированных лиганда, соответственно). В первых координационную сферу иридия обычно завершают дополнительный хелатный лиганд (который, в свою очередь, может быть как нейтральным, так и анионным) или два дополнительных монодентатных лиганда. Схематичные формулы таких комплексов представлены на рис. 1.



Рис.1. Основные архетипы циклометаллированных комплексов иридия (III).

Иридий в степени окисления 3+ имеет 5*d*⁶ электронную конфигурацию, что во многом и определяет его свойства. В подавляющем большинстве случаев ионы иридия(III) находятся в октаэдрическом окружении, в таком поле лигандов *d*-орбитали

ионов металлов расщепляются на дважды вырожденный разрыхляющий e_g подуровень и трижды вырожденный t_{2g} подуровень. Соответственно, d^6 конфигурация в таком поле оказывается наиболее стабильной – электроны занимают все связывающие подуровни и ни одного разрыхляющего, что обеспечивает стабильность таких комплексов.

(III) Фотофизические свойства гомолептических комплексов иридия определяются в первую очередь тем, что наиболее низкоэнергетические возбужденные состояния возникают вследствие электронных переходов с переносом заряда с металла на лиганд (metal-to-ligand charge transfer, MLCT) или внутрилигандных $\pi \rightarrow \pi^*$ (ligandcentered, LC) переходов. Высокая о-донорность циклометаллированных лигандов по связи Ir-C наряду с влиянием протяженных 5d-орбиталей иридия(III) приводит к сильному расщеплению последних, так что вакантный e_g -уровень (metal-centered, MC) оказывается по энергии значительно выше разрыхляющих орбиталей циклометаллированных лигандов (π^*) и, следовательно, не вносит заметного вклада в низшие по энергии незанятые орбитали. Поэтому при фото-/электровозбуждении таких комплексов заселения безызлучательных МС состояний не происходит (в отличие, например, от иминовых комплексов Ru^{2+} , в которых безызлучательная релаксация как раз с легкодоступных МС состояний приводит к низким квантовым выходам люминесценции). Кроме того, сильные σ-доноры дестабилизируют также и занятые dπорбитали иридия (хотя и в меньшей степени), снижая энергии MLCT переходов и увеличивая вклад состояний с переносом заряда в низшие возбужденные состояния.

Аналогичная ситуация наблюдается в гетеролептических комплексах иридия(III), где высшая занятая молекулярная орбиталь (B3MO), как правило, локализована на *d*-орбиталях иридия и π -орбиталях циклометаллированных лигандов, в то время как низшая свободная молекулярная орбиталь (HCMO) находится в основном на π^* орбиталях дополнительного более электроноакцепторного лиганда. Схематическая диаграмма Яблонского для d^6 комплексов представлена на рис. 2.



Рис. 2. Схематичная диаграмма Яблонского для комплексов иридия.

Низшее триплетное состояние (T_1) комплексов формируется в результате интеркомбинационной конверсии (intersystem crossing, ISC) и представляет собой смесь ³MLCT и ³LC состояний. Безусловно, бывают и исключения, например, наличие донорно-акцепторной системы в самом циклометаллированном лиганде приводит к появлению низкоэнергетических внутрилигандных переходов (intraligand charge transfer, ILCT) [29]. В свою очередь, использование сильно акцепторных хиноксалинов [30] приводит к фундаментальному перераспределению электронной плотности в системе, и HCMO, а значит, и T_1 оказывается расположена в основном именно на этом хиноксалиновом фрагменте.

Вышеупомянутое триплетное состояние оказывается легкодостижимым за счет сильного спин-орбитального взаимодействия (СОВ), характерного для иридия, как для тяжелого элемента (константа СОВ для $Ir^{3+} = 4430 \text{ см}^{-1}$)[31]. Соответственно, триплетное состояние становится с частично синглетным характером, что и обуславливает сильную, вплоть ло практически количественной. синглетного интеркомбинационную конверсию возбужденного состояния В триплетное с последующей тепловой релаксацией до низшего триплетного состояния. Прямым следствием этого являются высокие квантовые выходы фосфоресценции (вплоть до 98%[20]). Такие фосфоресцентные эмиттеры могут собирать как синглетные, так и триплетные экситоны в «органических» светоизлучающих диодах, становясь с этой точки зрения значительно эффективнее органических флуорофоров, собирающих только синглеты (составляющие ¹/4 часть всех экситонов).

Архетипичным $[Ir(ppy)_3],$ эмиттером является комплекс впервые синтезированный в 1985 году[32], для которого зарегистрирована интенсивная зеленая люминесценция ($\lambda_{\text{макс}} = 516$ нм) в толуоле с квантовым выходом 40%. Последующие измерения показали, что последний может достигать и значительно более высоких значений (97% в 2-метилТГФ[33]). Интенсивная люминесценция (квантовые выходы больше 90%) сохраняется и при дисперсии комплекса в полимерных пленках, что эффективность обеспечивает большую комплекса в качестве эмиттера В светоизлучающем диоде. Оптимизация конструкции устройства позволяет достичь уровня внешней квантовой эффективности (external quantum efficiency, EQE) 25.9% [34]. Гетеролептический комплекс с ацетилацетоном [Ir(ppy)₂(acac)] обладает схожей высокоэффективной зеленой люминесценцией ($\lambda_{max} = 525$ нм, квантовый выход 94% в пленке полиметилметакрилата), а устройства на его основе демонстрируют ЕQE 30%[35].

Несомненным достоинством соединений иридия(III) является модулируемость энергии триплетного состояния комплексов путем изменения лигандного окружения металла. Так. введение двух атомов фтора В 2-фенилпиридиновый циклометаллированный лиганд И использование пиколината в качестве дополнительного лиганда дают комплекс FIrpic (рис. 3), для которого имеет место значительный гипсохромный сдвиг максимума люминесценции ($\lambda_{пюм}$ =468 нм в дихлорметане) – OLED на основе этого соединения обладает эффективностью 31.7%, что является одной из наибольших величин для излучателей в голубой области[36].



Рис. 3. Наиболее популярные эмиттеры.

2.1.2. Методики получения

Синтез необходимых циклометаллированных комплексов иридия, как правило, осуществляют в две стадии. На первой происходит циклометаллирование, приводящее к присоединению двух хелатных лигандов к одному иону иридия(III). Данная реакция

впервые была задокументирована Ноноямой в 1974 году – кипячение Na₃IrCl₆ с бензохинолином (bzq) в 2-метоксиэтаноле приводило к образованию соединения состава [Ir(bzq)₂Cl]₂[37]. Впоследствии методика была модифицирована – в качестве источника металла использовали гидрат трихлорида иридия IrCl₃·3H₂O, а реакционную смесь кипятили в смеси 2-этоксиэтанол/вода 3/1 об. в атмосфере аргона. Это позволило выделить циклометаллированные хлориды [Ir(ppy)₂Cl]₂ и [Ir(bzq)₂Cl]₂ с выходами 72 и 40%, соответственно[38]. В дальнейшем были проведены рентгеноструктурные исследования этих комплексов, подтвердившие их димерную структуру с двумя мостиковыми атомами хлора[39,40] (рис.4).



Рис. 4. Молекулярные структуры [Ir(ppy)₂Cl]₂ и [Ir(bzq)₂Cl]₂. Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50% вероятностью.

Проведение реакции по этой методике позволяет получать большое структурное разнообразие *бис*-циклометаллированных хлоридов с высокими выходами, поэтому на данный момент данная методика успешно применяется для многих классов лигандов. В ряде работ такие хлориды, являющиеся промежуточными соединениями, даже не охарактеризовывают и подвергают дальнейшим превращениям без дополнительной очистки[27,41].

В свою очередь, разрабатываются и альтернативные синтетические подходы, связанные как с варьированием условий в рамках данной «классической» методики, так и с фундаментальным изменением характера реакции. Вода в реакционной смеси растворяет соль иридия(III) и уменьшает растворимость получающегося комплекса, ускоряя реакцию. Для сложных лигандов реакция в присутствии воды может идти непредсказуемо, и в осадок могут выпадать неожиданные (и часто нежелательные) продукты. Борются с побочными реакциями обычно путем исключения воды с одновременным повышением температуры реакции, используя в качестве среды чистый 2-этокси-[42] или 2-метоксиэтанол[43]. Описано также проведение реакции в микроволновом реакторе, где выход димерного продукта в случае простого лиганда (2-фенилпиридин) увеличивается на 10-15% по сравнению с нагреванием в масляной бане[39].

Альтернативным подходом к осуществлению реакции циклометаллирования представляется использование комплекса [IrCl₃(tht)₃] (tht – тетрагидротиофен) в качестве стартового соединения. Разработанная методика позволяет проводить циклометаллирование бензил-фосфинов с образованием C^P хелатов[44,45], реакцию проводят в декалине. Детальное исследование реакции показывает, что присутствие в реакционной смеси одного эквивалента трифенилфосфина не дает металлу присоединить два циклометаллированных лиганда, ввиду чего появляется возможность выделить нетипичные в химии иридия (III) *моно*-циклометаллированные комплексы[46].

Однако существует ряд лигандов, с которыми в данных условиях циклометаллирование может происходить плохо, сопровождаясь низкими выходами продукта. Это может наблюдаться из-за наличия в них основных групп, связывающих HCl, которая выделяется в ходе реакции[39], или из-за низкой растворимости лигандов в смеси 2-этоксиэтанола и воды[47]. Чтобы преодолеть данный недостаток, были разработаны методики получения циклометаллированных хлоридов с использованием комплексов [{ $Ir(COE)_2(\mu-Cl)$ }] или [{ $Ir(COD)(\mu-Cl)$ }] (COE = *цис*-циклооктен, COD = 1,5-циклооктадиен) в качестве источника иридия[48,49]. Данные комплексы являются соединениями иридия(I), поэтому реакция, по сути, представляет собой окислительное присоединение двух эквивалентов циклометаллированного лиганда с образованием комплекса иридия(III). Циклооктадиеновый прекурсор оказался более простым в хранении и нашел свое применение как в синтезе комплексов с двумя разными циклометаллированными лигандами за счет предкоординации одного из них к иридию(I)[50], так и в синтезе комплексов с малорастворимыми в 2-этоксиэтаноле лигандами[51].

Более того, реакция [{Ir(COD)(µ-Cl)}2] с бифениленом в дихлорметане при комнатной температуре приводит к окислительному присоединению и

комплексообразованию иридия с бифенилом, несущим формальный заряд –2[52], с образованием димерного хлорида, в котором к каждому атому иридия координированы один бифенилен и одна молекула СОD. Впоследствии молекулу можно последовательно вводить в реакцию с нейтральными 2,2'-бипиридинами и отрицательно заряженными 1,3-дикетонатами, конструируя нейтральные комплексы, обладающие свечением от сине-голубого до темно-красного цвета[53].

Полученные циклометаллированные хлориды вступают в реакцию с дополнительными лигандами с образованием гетеролептических комплексов иридия (рис. 5). Условия присоединения дополнительного лиганда зависят от его типа. Введение монодентатных изоцианидов, изотиацианатов, молекул координирующих растворителей (L) может приводить к образованию комплексов состава [Ir(C^N)₂LCl] или $[Ir(C^N)_2L_2]^+[28]$. Комплексные частицы $[Ir(C^N)_2(CH_3CN)_2]^+$ могут быть легко синтезированы взаимодействием циклометаллированных хлоридов с солями серебра(I) в среде ацетонитрила [54]. Получение комплексов типа [Ir(C^N)₂L₂]⁺ значительно повышает как растворимость, так и реакционную способность иридиевого центра, облегчая как реакции с участием объемных циклометаллированных лигандов (и, как следствие, очень малорастворимых димерных хлоридов)[54], так и с участием стерически загруженных дополнительных лигандов, координация которых при прочих равных может быть затруднена[55]. Наиболее часто используемые нейтральные азотдонорные лиганды (2,2'-бипиридины, пиридилимидазолы и т.д.) или бидентатные фосфины могут присоединяться к бис-циклометаллированному фрагменту как в условиях кипячения в 2-этоксиэтаноле [56], так и в сравнительно более мягких условиях (кипячение в смеси дихлорметан/метанол или хлороформ/метанол)[57,58]. Последующее выделение положительно заряженного комплекса часто сопровождается заменой хлорид-аниона на более крупный и электрохимически неактивный гексафторфосфат, для чего реакционную смесь, как правило, обрабатывают насыщенным раствором гексафторфосфата калия или аммония. Добавление трифторметансульфоната серебра в реакционную смесь облегчает удаление хлоридов из координационной сферы иридия, тем самым ускоряя последующую реакцию замещения[59,60]. В свою очередь, присоединение анионных лигандов (β-дикетонаты, пиридил-карбоксилаты, пиридил-триазолаты, дипиррометенаты) с образованием нейтральных соединений иридия(III) требует присутствия основания в реакционной

смеси. В качестве таковых могут использоваться карбонат натрия[61], ацетат натрия[62], диизопропилэтиламин[63], триэтиламин. Также стоит отметить, что предварительно полученные катионные ацетонитрильные аддукты $[Ir(C^N)_2(CH_3CN)_2]^+$ обменивают монодентатные лиганды на 1,3-дикетоны в более мягких условиях, что в отдельно взятых случаях облегчает синтез и выделение комплексов $[Ir(C^N)_2(O^O)]$ [54]. В качестве дополнительного лиганда может также выступать еще один циклометаллированный лиганд, такой же или отличный от двух уже присоединенных, что приводит к образованию гомо- или гетеролептических *трис*циклометаллированных комплексов, соответственно, однако их рассмотрение выходит за рамки данного обзора.



Рис.5. Классический синтетический подход к *бис*-циклометаллированным комплексам иридия(III).

Большинство синтезируемых на первой стадии циклометаллированных °хлоридов, ожидаемо, содержит два одинаковых С^N лиганда. Однако при введении в реакцию циклометаллирования (причем, как с участием трихлорида иридия, так и с участием [{Ir(COD)(μ -Cl)}₂]) смеси органических лигандов с похожей структурой образуется сложная смесь соединений, в том числе содержащих структурные фрагменты вида [Ir(C^N)(C^N')] с неэквивалентными С^N лигандами. Взаимодействие такой смеси с дополнительным лигандом с последующей очисткой колоночной хроматографией (пример разделения на тсх-пластинке представлен на рис. 6) открывает доступ в том числе к получению несимметричных комплексов состава [Ir(C^N)(C^N')(X^X)][49,64–66]. Ожидаемо, в спектре ЯМР таких соединений количество сигналов увеличивается за счет потери C₂-симметрии молекулы (рис. 6). При этом последующее разложение таких ацетилацетонатных комплексов под действием соляной кислоты позволяет получать чистые димерные комплексы [Ir(C^N)(C^N')Cl]₂[49,66], которые в дальнейшем можно использовать для получения *трис*-гетеролептических комплексов с более сложными дополнительными лигандами.



Рис. 6. Фрагмент тонкослойной хроматограммы для смеси разнолигандных комплексов (сверху); спектр ЯМР ¹Н комплекса **2** (a), комплекса [Ir(ppy)₂(acac)] (b), комплекса [Ir(diFppy)₂(acac)] (c) (снизу)[49].

Одним из конкурентных преимуществ циклометаллированных комплексов иридия(III) является практически безграничная вариативность структуры лигандов, как циклометаллированных, так и дополнительных. Роль первых могут выполнять любые соединения, способные к отрыву протона от ароматической системы и к последующей хелатной координации к металлу. Наиболее популярным классом лигандов являются 2-фенилпиридины, также широко распространены арилазолы, арилхинолины и арилизохинолины, арилхиноксалины и многие другие. В качестве арильного фрагмента выступают как различные замещенные фенилы, так и гетероароматические системы – тиофен, бензотиофен, бензофуран и т.д. Классы дополнительных лигандов уже были очерчены чуть ранее – 2,2'-бипиридины, пиридилимидазолы, 1,3-дикетонаты, пиридил-карбоксилаты, пиридил-триазолаты, дипиррометенаты и многие другие. Для всех типов лигандов может осуществляться самая разнообразная

периферическая модификация – можно делать коньюгаты с биоактивными молекулами[67,68], добавлять олигомерные фрагменты[69] и т.п.

2.2. Изменение структуры лигандов

Осуществление направленного дизайна комплексов иридия под конкретное технологическое применения, как правило, включает в себя несколько шагов.

Ha первом этапе происходит выбор типа циклометаллированного И дополнительного лигандов. Этот выбор определяет фундаментальную локализацию орбиталей в молекуле и, следовательно, то, как они впоследствии будут изменяться при модификации структуры лигандов. Так, для катионных комплексов состава $[Ir(C^N)_2(N^N)]^+$ B3MO. как правило, локализована на иридии И циклометаллированном лиганде, а НСМО – на дополнительном азот-донорном лиганде[6]. Соответственно, изменение структуры каждого из них позволяет практически независимо варьировать относительные энергии орбиталей, модулируя тем самым длину волны люминесценции, время жизни возбужденного состояния и прочие характеристики. В свою очередь, ацетилацетонат в качестве дополнительного лиганда, как правило, не участвует в формировании граничных орбиталей комплексов. На этом примере можно проиллюстрировать влияние циклометаллированного лиганда; комплексы с дибензохинолином и ацетилацетонатом демонстрируют эффективную оранжево-красную люминесценцию (λ_{макс} = 618 нм, квантовый выход 54% в 1,2-дифенилбензимидазолом дихлорметане)[70], аналогичный комплекс с люминесцирует в зеленой области ($\lambda_{\text{макс}} = 523$ нм, квантовый выход 73% в дихлорметане)[71], использовании а при арил-триазола В качестве циклометаллированного лиганда эмиссия смещается в голубую область ($\lambda_{\text{макс}} = 435$ нм)[72] (рис. 7). При этом орбитали ароматических дикетонатов с более развитой сопряженной системой, таких как дибензоилметан, ди(тиофен-2-ил)пропандион, уже могут участвовать в формировании НСМО, так что комплексы на их основе обладают интенсивным светопоглощением в видимой области (ε~10⁴ М⁻¹см⁻¹ при *λ*~ 500 нм) и люминесцируют в ближнем ИК-диапазоне [73]. При этом в ряде работ подчеркивается, что низкий триплетный уровень таких дикетонатов может приводить к увеличению доли ³LC компоненты в триплетном состоянии комплекса, что негативно влияет на значения квантовых выходов люминесценции [74,75].





Использование особой лигандов природы может приводить к фундаментальному перераспределению электронной плотности в молекуле комплекса. Сильно π-донорные азотсодержащие β-кетоиминаты и дикетиминаты в качестве дополнительных лигандов участвуют в формировании ВЗМО, что приводит к снижению разницы энергий ВЗМО-НСМО и высокоэффективной красной эмиссии (квантовый выход 80% на длине волны 637 нм)[76]. При этом ВЗМО комплекса всетаки частично формируется из *d*-орбиталей иридия, и, таким образом, энергия MLCTпереходов уменьшается, равно как и разница энергий между ³MLCT и ³LC состояниями, что увеличивает MLCT-характер триплетного возбужденного состояния и приводит к увеличению $k_{\rm r}$ (константы излучательной релаксации) (рис. 8).



Рис. 8. Комплексы, описанные в работе [76] (слева), и предполагаемый механизм увеличения квантового выхода люминесценции при использовании донорных дополнительных лигандов (справа).

Затем оптимизируется тип и/или размер сопряженной системы. Из теории органических красителей известно, что расширение сопряженной системы должно приводить к снижению разницы энергий ВЗМО-НСМО и, соответственно, к батохромному сдвигу максимумов поглощения и люминесценции. Такой эффект действительно в общем случае имеет место и при переходе к металлокомплексам, однако степень его реализации зависит от типа ароматических колец, их количества и взаимного расположения. Если при переходе от 2-фенилпиридина к фенилизохинолину максимум эмиссии соответствующего ацетилацетонатного комплекса смещается вправо больше чем на 100 нм (рис. 9), то для комплекса с фенантридином дальнейший сдвиг происходит всего на 9 нм. Добавление еще одного бензольного кольца к фенилизохинолиновой системе может привести либо к батохромному сдвигу фосфоресценции больше чем на 100 нм, либо и вовсе к гипсохромному сдвигу.



Рис. 9. Влияние характера расширения сопряженной системы в пиридиновом фрагменте на длины волн люминесценции соответствующих комплексов [77].

Группа М. Томпсона предложила свой подход к объяснению такого неоднозначного эффекта на примере симметричных комплексов платины (II) с N^N^N тридентатными лигандами [78]. Авторы рассматривали расширение сопряженной системы как взаимодействие молекулярных орбиталей фрагмента π-системы комплекса с молекулярными орбиталями цис-1,3-бутадиена. «родительского» Применимо К циклометаллированным лигандам в комплексах иридия это рассматривалось как взаимодействие ВЗМО комплекса (так как именно ВЗМО частично локализована на C^N лиганде) с подходящими по симметрии орбиталями бутадиена (или этилена)[79]. Таким образом было показано, что переход от фенилпиридина к фенил-2-хинолину описывается как взаимодействие ВЗМО «родительского» комплекса с ВЗМО-1 бутадиена, и энергия ВЗМО полученного комплекса повышается незначительно, а разница энергий ВЗМО-НСМО и вовсе увеличивается. В свою очередь, расширение сопряженной системы в другом положении пиридинового фрагмента (с образованием фенил-3-изохинолина) уже сопровождается совпадением по симметрии ВЗМО «родительского» комплекса с ВЗМО бутадиена, что соответствует дестабилизации ВЗМО полученного комплекса и уменьшению разницы энергий ВЗМО-НСМО (рис. 10).





Помимо этого, популярным является использование гетероароматических сопряженных систем – внедрение электрон-донорного фрагмента приводит к снижению энергии LC полос и общему батохромному сдвигу спектров поглощения. Причем такая модификация осуществима как в циклометаллируемом, так и в азотсодержащем фрагменте C^N-лиганда – исследованы комплексы с лигандами на базе бензотиофена, бензоксазола, бензотиазола (рис. 11).



Рис. 11. Часто используемые в циклометаллированных лигандах гетероциклические системы [80].

Другим эффектом, наблюдаемым при большинстве вышеописанных трансформаций, является увеличение коэффициентов экстинкции комплексов в видимой области спектра[81]. Это происходит в основном в силу того, что расширение сопряженной системы приводит к батохромному сдвигу LC полос поглощения и, как следствие, к смешению их с CT состояниями в области низких энергий. Аналогичным образом, увеличение степени сопряжения в дополнительном N^N лиганде приводит к стабилизации π^*_{N-N} орбиталей, к смешению LC_{N-N} и CT состояний и увеличению светопоглощения в видимой области [82,83] (рис. 12). В работе [84] оба эти подхода были объединены, и циклометаллированный лиганд содержал одновременно бензотиофеновый и фенантридиновый фрагменты. Полученные комплексы демонстрировали эффективную фосфоресценцию (квантовый выход достигал 36% с длиной волны максимума больше 700 нм).



Рис. 12. Комплексы, исследованные в работе [82], их спектры поглощения и люминесценции.

Однако иногда наблюдается еще один неочевидный результат модификации сопряженной системы – изменение типа координации лиганда. В подавляющем большинстве вышеописанных комплексов циклометаллированный лиганд образует с атомом иридия пятичленный металлоцикл. Это можно изменить, вводя в реакцию лиганд, содержащий группу-спейсер, где ароматические кольца выведены из сопряжения. Тогда будет наблюдаться формирование шестичленного металлоцикла [85,86]. Таким образом сконструировать можно И триподальные лиганды, демонстрирующие C^C^N мотив координации (в которых три ароматических фрагмента связаны через одну метильную группу), и соответствующие комплексы вида [Ir(C^C^N)(N^N)Cl][87] (рис. 13). Подобные модификации могут сопровождаться ухудшением люминесцентных характеристик комплексов В сравнении с «классическими» аналогами[88], однако сборка жестких полидентатных каркасов из несопряженных фрагментов позволяет получать и эффективно фосфоресцирующие комплексы (квантовые выходы до 87%) с таким типом циклометаллирования[89].



Рис. 13. Молекулярная структура комплекса с триподальным лигандом вида [Ir(C^C^N)(N^N)Cl] (слева) и комплекса с полидентатным C,C',N,N' каркасом (справа). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50% вероятностью.

При использовании большого жесткого пиренового фрагмента В циклометаллированной части образование стандартного пятичленного металлоцикла становится, по-видимому, энергетически невыгодным, и наблюдается отрыв протона с образованием шестичленного металлоцикла, аннелированного с сопряженной системой лиганда [90]. В свою очередь, комплекс с менее стерически загруженным фенантрен-замещенным бензимидазолом впервые был синтезирован в 2004 году[71]; тогда авторы предположили его структуру с пятичленным металлоциклом и не смогли объяснить изменения физико-химических характеристик соединения – в частности, заниженный окислительно-восстановительный потенциал и очень низкий (<1%) квантовый выход люминесценции. Объяснение было найдено несколько позднее, когда установили структуру комплекса, и обнаружили, что лиганд действительно образует аналогичную пиреновой системе координацию с образованием шестичленного По металлоцикла[43]. данным квантово-химических расчетов, бисциклометаллированный комплекс, содержащий шестичленный цикл, полученный за счет отрыва протона Н₈ (рис. 14), приблизительно на 7 кКал/моль стабильнее, чем его изомер с пятичленным металлоциклом. В той же работе показано, что дальнейшее уменьшение размера сопряженной системы, приводящее к 1-нафтилбензимидазолу, направляет циклометаллирование, как и в большинстве работ, по пути к «стандартному» изомеру с пятичленными металлоциклами, который оказывается примерно на те же 7 кКал/моль стабильнее «неклассического». В свою очередь, если убрать из 1-нафтилбензимидазольного лиганда боковой фенильный заместитель, становится возможным выделение и разделение изомеров, отличающихся только размером металлоциклов [91]. При этом положения максимумов люминесценции этих изомерных комплексов отличаются на 30 нм, тогда как электронные спектры поглощения в видимой области практически идентичны.



Рис. 14. Реализуемый путь циклометаллирования при образовании связи иридий-

углерод с 1-фенил-2-(9-фенантренил)-бензимидазолом [43].

Последовательное варьирование размеров сопряженной системы позволяет также выявить граничные случаи, когда относительная стабильность продуктов циклометаллирования является соизмеримой. В этом случае, ожидаемо, в реакции произойдет образование сложной смеси хлоридных димеров. Такая ситуация действительно наблюдалась при проведении реакции с замещенными фенантренилпиридинами, и последующая реакция с дикетонатом позволила выделить в ряде случаев не только «канонический» продукт с двумя пятичленными металлоциклами, но и уникальный несимметричный комплекс с одним пятичленным и одним шестичленным металлоциклами, соответственно (рис. 15) [92]. По данным квантовохимических расчетов, несимметричный продукт оказывается всего на 2 – 4 кКал/моль менее энергетически выгодным, чем продукт с двумя пятичленными металлоциклами, что согласуется с его образованием в значительных (до 30%) количествах. Полученные комплексы демонстрируют люминесценцию в красной области (626 – 641 нм), а квантовые выходы для соединений с шестичленным металлоциклом систематически ниже, чем для симметричных аналогов.



Рис. 15. Выделенные продукты циклометаллирования с замещенными фенантренилпиридинами[92].

Схожая ситуация наблюдалась при циклометаллировании платины с нафталенилантраценил-пиридиновыми лигандами окислением И моноциклометаллированного продукта удалось получить как симметричные (с двумя пятичленными металлоциклами), так и несимметричные (с одним пятичленным и одним шестичленным циклами) бис-циклометаллированные комплексы платины(IV)[93].

Наконец, осуществляется точечная модификация лигандов путем внедрения в то или иное положение заместителей различной природы. Базовые представления здесь вновь берутся из теории органических красителей, и в первом приближении даже успешно работают. Так, введение электронодонорных групп в циклометаллированные фрагменты и электроноакцепторных групп в дополнительный N^N лиганд приводят к дестабилизации B3MO и стабилизации HCMO и, соответственно, к батохромному сдвигу спектральных максимумов[6] (рис. 16). Обратная модификация, как нетрудно догадаться, приводит к инвертированному влиянию на орбитали и гипсохромному сдвигу.



Рис. 16. Общие принципы влияния заместителей на энергии граничных орбиталей комплексов иридия(III)[6].

Для сравнительно простой системы на базе 2-фенилпиридина была разработана качественная модель предсказания таких сдвигов, основанная на константах Гаммета соответствующих заместителей. С ее помощью был синтезирован эмиттер в голубой области, содержащий на первый взгляд донорный метокси-фрагмент (но верное его расположение – в мета-положении к металлированному атому углерода наряду с добавлением атома азота в циклометаллированное кольцо позволили как раз добиться сдвига)[94]. Более гипсохромного детально эффект алкокси-фрагментов В циклометаллированной части лиганда на фотофизические свойства был исследован в работе [95], где не только был подкреплен тот факт, что метокси-группа в параположении к связи Ir-C приводит к батохромному сдвигу спектров поглощения и люминесценции, а тот же фрагмент в *мета*-положении сдвигает спектры в сторону более высоких энергий, но и зафиксировано, что при переходе от диметоксизамещенных к триметокси-замещенным лигандам наблюдается гипсохромный сдвиг максимумов в спектрах поглощения комплексов. Первый факт позволяет эффективно варьировать характер поглощения и люминесценции путем модуляции даже не типа, а лишь положения заместителя[96]. Внедрение акцепторных заместителей в нужные фрагменты молекулы также позволяет добиваться желаемых изменений в оптических свойствах. Модификация изохинолинового фрагмента карбокси-этил И

трифторметильными группами увеличивает акцепторный характер данного фрагмента лиганда, приводя таким образом к снижению энергии НСМО и батохромному сдвигу максимумов поглощения и люминесценции на 30-90 нм[97].

Стоит заметить, что в большинстве случаев такие модификации приводят к тонкой настройке спектральных и физических свойств (например, введение сульфогрупп поднимает растворимость комплексов в воде[60], что может быть актуально в биологических приложениях), сохраняя при этом общий характер светопоглощения и люминесценции. Однако существуют и пограничные случаи, когда модификация лигандов заместителями приводит к кардинальному изменению электронной структуры комплекса. Так, например, введение нитрогруппы в циклометаллированный фрагмент приводит к практически полному тушению люминесценции[98]. Другим может стать функционализация дополнительного о-фенантролина примером донорными трифениламино-фрагментами, приводящая к резкому увеличению светопоглощения в видимой области ($\lambda_{\text{погл}} = 482$ нм, $\epsilon = 50900$ M⁻¹cm⁻¹), предположительно за счет дополнительных ILCT переходов в дииминовом лиганде[99]. Внедрение донорного дифениламина наряду с акцепторным о-карбораном в дополнительный 2,2'-бипиридиновый лиганд приводит, помимо всего прочего, к батохромному сдвигу максимума люминесценции в 92 нм по сравнению с «модельным» незамещенным комплексом[100]. Сочетание такой стратегии с расширением сопряженной системы дополнительного лиганда приводит к еще большей интенсификации и к батохромному сдвигу таких полос поглощения с внутрилигандным переносом заряда, и в комплексе с трифениламинозамещенным тиадиазоло-дипиридофеназином наблюдаются поглощение в длинноволновой области (($\lambda_{\text{погл}} = 716$ нм в метаноле) и эмиссия в ИК-области (~1050 нм)[101]. При этом образующиеся возбужденные состояния с переносом заряда эффективно релаксируют с образованием синглетного кислорода и с выделением тепла, что позволяет использовать наночастицы таких комплексов в комбинированной фототерапии, индуцируемой ИК-излучением

Стоит отметить, что ключевым моментом для значительной перестройки электронной структуры комплексов становится сила внедряемых электронных доноров, акцепторов или их комбинации. Так, даже на базе простейшей 2фенилпиридильной платформы сочетание сильного мезомерного донора –

дифениламино-группы в циклометаллированном кольце и сильного мезомерного акцептора – нитрогруппы в пиридильном фрагменте лиганда приводит к появлению интенсивной полосы поглощения в области 490 нм, что авторы объясняют увеличением вклада внутрилигандного переноса заряда за счет донорно-акцепторной структуры используемого лиганда[102]. Аналогичного эффекта с увеличением светопоглощения в видимой области можно добиться при циклометаллировании D-A-А лиганда, где роль донора играет триариламиновый фрагмент, а акцепторами последовательно являются алкил-бензотриазольный и изохинолиновый фрагменты[29].

Наконец, еще одним способом значительно повлиять на оптические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) является внедрение в их структуру органических хромофорных фрагментов, которые сами по себе обладают характеристическим поглощением/люминесценцией. В данном случае фотофизические свойства полученных комплексов будут сочетать характерные для металлированного остова И органических хромофоров для полосы светопоглощения/эмиссии. При этом подобные структурные элементы могут как координироваться к иридию, так и внедряться через различные спейсеры.

Ярким примером таких хромофоров выступает кумариновый фрагмент, который может напрямую металлироваться с образованием *бис*-циклометаллированного комплекса ожидаемой структуры, имеющего при этом очень высокие коэффициенты экстинкции(> $10^5 M^{-1} cm^{-1}$) в области 450-500 нм[103]. Интенсивное светопоглощение таких комплексов позволило их применить в качестве фотокатализаторов генерации водорода[104] или фотосенсибилизаторов в солнечных элементах[105]. Более того, сочетание кумаринового циклометаллированного лиганда с трифенил-замещенным бипиридиновым лигандом приводит к появлению дополнительной полосы с переносом заряда (см. выше), что еще больше увеличивает светопоглощение (рис. 17), и, как следствие, увеличивает ТОN фотокаталитической генерации водорода[106]. Подобные кумариновые фрагменты могут быть также успешно внедрены в периферическую часть комплексов, что также приводит к появлению дополнительных полос поглощения[107] и даже к кумарин-центрированной флюоресценции[108], возможной благодаря быстрому переносу заряда от иридиевого центра к органическому хромофору.



Рис. 17. Комплексы, исследованные в работе[106] и их спектры поглощения.

Другим примером такой быть системы могут нафталимидные/периленбисимидные фрагменты, которые могут устанавливаться как через ковалентные связи и тройные связи-линкеры[109–111], так и участвовать напрямую в циклометаллировании[112] или N^N координации[113]. Стоит отметить, что во всех описанных случаях внедрение такого хромофорного фрагмента приводит к значительному увеличению светопоглощения в видимой области, а в одной из работ даже наблюдается перилен-центрированная эмиссия вместо характерной для циклометаллированных комплексов иридия(III) MLCT-фосфоресценции[113]. Последняя, в свою очередь, наблюдается только в концентрированных растворах, что авторы связывают с агрегацией и, как следствие, с изменением характера триплетного состояния. Процесс переноса заряда в возбужденном состоянии был подробно изучен для комплексов, где периленбисимид связан с комплексом через тройную связь, в работе[110]. Было показано, что данные соединения в течение сотен фемтосекунд претерпевают интеркомбинационную конверсию с образованием триплетного состояния, однако, в присутствии электрон-донора наблюдается образование анионрадикала, что уменьшает эффективность перехода в триплетное состояние.

Популярным органическим хромофорным фрагментом также является дипиррометеновый остов, образующий известные красители и люминофоры типа BODIPY. В литературе известны примеры как *бис*-циклометаллированных комплексов иридия(III) с фрагментами BODIPY на периферии[114–116], так и комплексов, где анион дипиррометена выступает в качестве дополнительного лиганда[63,117,118]. Во всех таких соединениях наблюдается характерная для дипиррометенов полоса поглощения, сочетающаяся с характерными для комплексов иридия переходами с переносом заряда. При этом для комплексов первого типа характерна BODIPYцентрированная флуоресценция, которая частично тушится при координации таких лигандов к иридию. Настройка циклометаллированных и дополнительных лигандов

позволяет добиться проявления двойной люминесценции таких комплексов (BODIPYцентрированная флуоресценция и иридий-центрированная фосфоресценция), что позволяет изучать такие комплексы как ратиометрические сенсоры на кислород[116]. При этом дипиррометен-координированные комплексы, как правило, демонстрируют преимущественно лиганд-центрированную околоинфракрасную фосфоресценцию[117], которая позволяет рассматривать данные соединения как агенты фотодинамической терапии. Дополнительный потенциал для таких соединений открывают широкие возможности функционализации таких лигандных систем уже в составе комплекса – например, гликозилирование или клик-реакции[63].





бутилкатехолатным лигандом и их спектры поглощения[119].

Еще один подход к модификации светопоглощающих свойств циклометаллированных комплексов иридия (III), заключающийся в использовании редокс-активных 1,2-диоксоленовых лигандов, был предложен в работе[119]. 3,5*трет*-бутилкатехол координируется к *бис*-циклометаллированному хлоридному димеру в присутствии основания с образованием нейтрального радикального комплекса (рис. 18). Несмотря на то, что в спектре поглощения наблюдались полосы поглощения вплоть до 700 нм, полученный комплекс демонстрировал необратимое окисление, что, как правило, является препятствием для использования в фотоматериалах. Также был изучен ряд комплексов с л-связанным диоксоленовым лигандом, однако, поскольку в этом случае не было зафиксировано образования радикала, в таких соединениях не наблюдалось усиленное светопоглощение[120,121]. Между тем, использование ализарина в качестве дополнительного лиганда позволило стабилизировать анионную форму 1,2-катехолата, и полученный комплекс поглощал свет до 700 нм[122]. Изучение реакций схожего иминоксоленового лиганда с Ir(I)-прекурсором привело к образованию ряда комплексов с N^O хелатообразующим фрагментом, которые обладали интенсивными полосами поглощения в видимой и даже в ИК-области[123].

Наконец, стоит сказать, что для дизайна комплексов под определенное применение важны все вышеописанные подходы, и в следующей части настоящего обзора литературы будут продемонстрированы примеры реализации этих стратегий в контексте актуальных технологических применений.

2.3. Области использования циклометаллированных комплексов иридия(III)

2.3.1. Эмиттеры в светоизучающих диодах

OLED, или органический светоизлучающий диод, в общем случае представляет собой устройство, превращающее электрическую энергию в энергию света посредством электролюминесценции. Диод, как правило, имеет слоистую структуру, зажатую между двумя электродами, простейшая схема которой показана на рис. 19.



Рис. 19. Структура простого (слева) и сложного (справа) OLEDa [124].

Под воздействием разности потенциалов с анода поступают дырки, а с катода – электроны, и сгенерированные экситоны (электрон-дырочные пары) рекомбинируют в эмиссионном слое (EML) с испусканием квантов света. В современных конструкциях OLEDoв между электродами и слоем эмиссии существуют дополнительные буферные слои – электрон-транспортный (ETL), дырочно-транспортный (HTL), дырочноблокирующий (HBL), улучшающие общую эффективность устройства[125,126]. Основными характеристиками работы таких устройств являются внешняя квантовая эффективность (EQE == η ext) и световая отдача (PE) (lmW⁻¹). Первая по смыслу является отношением испускаемых из устройства фотонов к количеству прошедших через него электронов и определяется по формуле η ext = $\eta r \chi \phi_{PL} \eta_{out}$, где $\eta r -$ это вероятность рекомбинации дырок и электронов с образованием экситонов (в оптимизированных устройствах она близка к единице), ϕ_{PL} – квантовый выход люминесценции, χ – возможность излучательного распада из данного возбужденного состояния (которая, впрочем, для триплетных эмиттеров, каковыми являются рассматриваемые объекты, равна единице), а η_{out} – это доля фотонов, которые могут покинуть устройство. При этом последняя величина, как правило, невелика, и именно из-за большой доли неиспущенных из устройства фотонов значения EQE часто не превышают 30%. Световая отдача представляет из себя световой поток, деленный на потребляемую мощность. Для наиболее успешных светодиодов на основе комплексов иридия (III) эта величина имеет порядок 10² lmW⁻¹[124].

На основе комплексов иридия (III) успешно получены эффективные светоизлучающие диоды в зеленой области спектра. Как уже было упомянуто ранее, девайс на базе простейшего комплекса [Ir(ppy)₂(acac)] может достигать эффективности 30%[35]. Однако при переходе к границам видимого спектра (как в область высоких энергий – голубая люминесценция, так и в область низких – красная и ближняя ИК люминесценция) показатели эффективности уже не столь блестящие. В первом случае триплетное состояние конкурирует с процессами безызлучательной релаксации, в том числе и посредством MC переходов. Конечно, в комплексах иридия (III) этот переход обладает высокой энергией в сравнении с соединениями других переходных металлов, однако если говорить об излучающих именно в синей области комплексах, то такие состояния становятся термически доступны даже в иридиевых эмиттерах (из-за большой разницы энергий ВЗМО-НСМО). Дополнительная проблема может возникать со стабильностью эмиттеров при длительном циклировании – энергия эмиссии становится соизмеримой с энергией связи Ir-N в молекулах, что приводит к разрушению комплексов и деградации устройства. При этом комплекс с небесноголубой фосфоресценцией (sky-blue emission) - FIrPic успешно применяется в устройствах, однако дальнейшее повышение энергии эмиссии (deep blue emission)

затруднительно без потерь в эффективности. Соответственно, одной из логичных стратегий развития стала модификация данного зарекомендовавшего себя эмиттера.

Для смещения полосы люминесценции в область более высоких энергий необходимо увеличить акцепторный характер циклометаллированного фрагмента (понижая тем самым энергию ВЗМО молекулы). Это можно реализовать, например, путем добавления циано-группы между двумя атомами фтора (рис. 20). И действительно, полученный комплекс, FCNIrpic, демонстрирует люминесценцию в синей области спектра со значительным гипсохромным сдвигом максимума[127] (448 нм против 468 нм для FIrpic). Оптимизация конструкции устройства позволяет в этом случае достичь EQE больше 20% при сравнительно низкой концентрации эмиттера в 3%[128]. Похожего эффекта удается достичь при замене атома углерода между атомами фтора на атом азота, превращая фенильное кольцо в более акцепторное пиридиновое. Комплексы с такими циклометаллированными И пиридилпиразолатными дополнительными лигандами демонстрируют еще более высокоэнергетическую люминесценцию с длиной волны 440 нм и квантовый выход 80%, а OLEDы на его основе показывают удовлетворительные значения EQE в 7%[129]. При этом устройство с люминофором, аналогичным FIrPic, но содержащим пиримидиновое кольцо вместо пиридинового, при схожей энергии люминесценции демонстрирует кратно большее время жизни (время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в 2 раза)[130].



λ_{макс}=448 нм

λ_{макс}=440 нм

λ_{макс}=418 нм



Во всех вышеописанных комплексах присутствует сильно поляризованная связь C-F; известно, что они могут деградировать как при сублимации эмиттера, так и при использовании устройства, что должно приводить к значительному снижению характеристик с течением времени[131]. В качестве перспективной альтернативы пиридинового азот-координированного рассматривается замена фрагмента В циклометаллированном лиганде на N-гетероциклические карбены. Они являются лигандами очень сильного поля, во многом благодаря слабой π-акцепторности и сильной о-донорности, приводя таким образом к повышению энергии НСМО комплекса со смещением эмиссии в область уменьшения длины волны, а также к повышению энергии d-d перехода, уменьшая тем самым вероятность деструктивной безызлучательной релаксации. Так, *трис*-комплекс [Ir(pmp)₃] (рис. 20) демонстрирует люминесценцию на длине волны 418 нм с квантовым выходом 76% при комнатной температуре, а OLED на его основе достигает эффективности 9% при яркости 1000 $cdm^{-1}[132].$ Введение в такой лиганд бензильного заместителя наряду с использованием ос-изомера комплекса и оптимизацией характеристик устройства 24.8% позволяет добиться максимальной EOE в на длине волны электролюминесценции 445 нм (впрочем, для этого требуется концентрация комплекса в эмиссионном слое в 40%)[133]. В работе [134] также осуществляли модификацию боковых фрагментов карбеновых лигандов и выявили, что внедрение объемных заместителей приводит к увеличению жесткости октаэдрической геометрии, и, как следствие, к увеличению квантовых выходов люминесценции и эффективности устройств с сохранением длины волн эмиссии. В дальнейшем производили также модификации данной лигандной системы, направленные на увеличение акцепторного характера пиридинового кольца – введение CF₃-группы[135] или внедрение дополнительного атома азота и превращение его в пиразин[136]. В обоих случаях хотя и наблюдаются батохромные сдвиги спектров электролюминесценции по сравнению с вышеописанным [Ir(pmp)₃], но, тем не менее, данные соединения демонстрируют эффективную работу в светоизлучающих диодах.

При переходе к комплексам, люминесцирующим в красной и инфракрасной областях спектра, наблюдается другая проблема, препятствующая появлению эффективных OLEDoB на их основе. При понижении энергии перехода наблюдается снижение константы излучательного распада (*k*_r) возбужденного состояния и

повышение константы безызлучательного распада (k_{nr}), что приводит к снижению квантовых выходов. Это может быть связано с увеличенным колебательным перекрыванием основного и возбужденного состояний, и, как следствие, легкой колебательной релаксации низкоэнергетических триплетных состояний.

В работе [77] сформулирован ряд требований, необходимых для увеличения k_r:

• Повышение доли MLCT компоненты в триплетном состоянии. MLCT подвергается прямому СОВ и излучательно релаксирует эффективнее.

• Уменьшение разницы энергий между ¹MLCT и ³MLCT состояниями. Чем меньше разница в энергии, тем эффективнее происходит СОВ.

• Увеличение силы осциллятора перехода из S_0 в ¹MLCT.

• Уменьшение разницы энергий между ${}^{3}LC$ и ${}^{3}MLCT$ состояниями.

Для лостижения таких результатов применяется последовательная функционализация лигандов, согласующаяся с набором шагов, описанных ранее. Рациональным образом осуществляемое расширение сопряженной системы даже на базе 2-фенилпиридинового фрагмента (использование 2-фенил-бензо[g]хинолина) позволяет добиваться эмиссии в области ~720 нм, пусть и с небольшим квантовым выходом около 2.5% [137]. Дальнейшее смещение в область более низких энергий может быть осуществлено посредством замены пиридинового кольца на более акцепторное пиразиновое (за счет понижения энергии НСМО). Устройство, содержащее комплекс с таким циклометаллированным лигандом и ацетилацетонатом, демонстрирует максимальную EQE в 2.2% при длине волны электролюминесценции 777 нм [138]. Альтернативно, возможно использование лигандов, содержащих фталазиновые циклы, что, в частности, позволяет легко и в одну стадию получать грантрис-циклометаллированные комплексы без выделения интермедиатного бисциклометаллированного хлорида. Подбор заместителей открывает путь как к комплексам, демонстрирующим в устройствах электролюминесценцию на длине волны 760 нм со сравнительно высокой эффективностью 4.5% [139] (внедрение CF₃фрагментов), так и к комплексам с длиной волны люминесценции 850 нм[140] (добавление алкильных заместителей И использование электронодонорного тиофенового кольца).

Поразительно эффективным показал себя подход, основанный на точечной модификации лигандов, примененный в работах[141,142] (рис. 21). Так, внедрение
сильно-акцепторной циано-группы в простой фенил-изохинолиновый лиганд позволило достичь батохромного сдвига максимума люминесценции практически на 80 нм (696 против 622 нм в комплексе с незамещенным лигандом) наряду с одним из наиболее высоких показателей EQE в OLEDax, испускающих в этой области спектра (>10%). Модификация циклометаллированного фрагмента алкильными заместителями приводит к дальнейшему сдвигу в область низких энергий с сохранением разумных показателей EQE в OLEDax.



λмакс=728 нм

λмакс=696 нм

λмакс=711 нм

Рис. 21. Исследуемые эмиттеры в красной области.

Эффективные красные и ИК люминофоры также разрабатываются на базе была модифицирована лигандов, где сопряженная система как В циклометаллированной, так и в азот-координированной части. Использование бензотиенилизохинолина[143,144], бензотиенилхинолина[145], бензотиенилфенантридина[84] позволяет получать комплексы с NIR-эмиссией (~700 нм) и приемлемыми значениями квантовых выходов (~10-20%). Во втором случае дополнительные батохромные сдвиги максимумов могут обеспечиваться за счет модификации электрон-дефицитного фрагмента акцепторными карбоксиэтил- и трифторметил-заместителями[97]. В одной из последних работ применимость этого подхода была расширена за счет внедрения более донорных тиенотиофеновых или арил-карбазольных систем в металлированном фрагменте и более акцепторной пиридил-пиразильной системы в N-координированном фрагменте (рис. 22). Полученные комплексы демонстрируют эмиссию вплоть до 862 нм, а эффективность

электролюминесцентных устройств в ИК-области является одной из самых высоких среди полученных методом нанесения эмиттера из раствора[146].

Электронодонорные фрагменты для батохромного сдвига спектров



Рис. 22. Структурные формулы комплексов, изученных в работе[146], их спектры поглощения и люминесценции.

Альтернативной стратегией получения эффективных низкоэнергетических люминофоров является использование компактных жестких систем с минимизацией нежелательных молекулярных вращений и колебаний. Одной из таких систем является дибензохинолин; комплексы на его основе излучают в оранжево-красной области[70]. Добавление еще одного бензольного кольца формирует дибензофеназин, комплексы на базе которого становятся уже эффективными эмиттерами в красной и, при дальнейшей модификации, инфракрасной областях. Синтетическая доступность такого гетероцикла и вариативность заместителей позволяет получать разнообразные функционализированные фрагменты. Модификацию (и такого схожих циклометаллированных) фрагментов можно условно разделить на два типа – внедрение электрон-донорных групп и добавление периферических заместителей. В качестве первых наиболее часто используются трифениламино-фрагменты, призванные дополнительно снижать энергию ВЗМО, обеспечивать стерическую загруженность для предотвращения межмолекулярных взаимодействий, а также улучшать дырочно-

транспортную способность целевых комплексов[51,147]. Используются также тиенильные и флуоренильные [148] фрагменты. Дополнительно такие лиганды функционализируют алкильными или алкокси-заместителями, опять же с целью подавить межмолекулярные взаимодействия и увеличить растворимость комплексов (что играет важную роль в сборке OLEDoв)[51,149]. Также в случае дибензофеназина легко осуществимо расширение сопряженной системы с сохранением жесткости молекулярного каркаса – либо с использованием пиренового дикетона и получением пиренофеназина[47], либо с использованием 2,3-диаминонафталина и получением трибензофеназиновых лигандов[150]. Оба подхода приводят к образованию комплексов, демонстрирующих значительный батохромный сдвиг люминесценции. При этом комплексы со схожими нафталин-аннелированными нежесткими дибензохиноксалинами демонстрируют хотя и околоинфракрасную, но более высокоэнергетическую эмиссию (λ_{люм}=774 нм) с более низким квантовым выходом[151]. Подобное увеличение жесткости арильного фрагмента наряду с увеличением вклада лиганд-центрированной компоненты в триплетное возбужденное состояние также может приводить к подавлению вибронной структуры спектров люминесценции и позволяет получать люминофоры с узкими спектрами эмиссии как в зеленой[152], так и в красной областях[153].

В свою очередь, предложен качественно другой подход к получению высокоэффективных эмиттеров в красной и инфракрасной областях спектра [76]. В двух словах он уже был описан ранее – концепция заключается в использовании сильно донорных дополнительных лигандов, изменяющих электронную структуру комплексов и приводящих к увеличению эффективности эмиссии. В качестве таких лигандов могут быть использованы β-кетоиминаты, β-дикетиминаты и бензамидинаты. Эффект достигается в первую очередь благодаря стабилизации MLCT состояния, за счет чего достигается лучшее конфигурационное взаимодействие с ³LC состояниями, и, как следствие, увеличивается $k_{\rm r}$. Такой подход хотя и не приводит к получению комплексов, излучающих в диапазоне 750-850 нм, но характеризуется высокими значениями квантовых выходов получающихся комплексов. На длине волны эмиссии 630 люминесценции 80% HM достигнут квантовый выход (комплекс с β -кетоиминатом)[76], фенилизохинолином И тогда как модифицированный бензамидинат позволяет добиться квантового выхода 58% на длине волны 661 нм[154].

В свою очередь, серосодержащие аналоги кетоиминатов и фенил-замещенные бензамидинаты оказываются не так эффективны в достижении высоких квантовых выходов соответствующих иридиевых комплексов [155]. Наконец, в последних работах показано, что данный подход можно объединить с вышеописанными – использование донорных дополнительных лигандов В соседстве с циклометаллированными лигандами с расширенной сопряженной системой [156] или с функционализированными цианогруппой[157], лигандами, позволяет достичь батохромного сдвига эмиссии с сохранением высоких квантовых выходов люминесценции. Достигнуты показатели в 53% при длине волны люминесценции 709 нм и 30% при 749 нм.

2.3.2. Красители в солнечных панелях.

Солнце является одним из наиболее востребованных альтернативных источников энергии – так, энергия, доставляемая им к поверхности Земли, оценивается в 173000 ТВт/год. Фотовольтаические панели с каждым годом вырабатывают более чем на 34% больше электричества, чем в предыдущем, являясь одной из самых бурно развивающихся технологий нашего времени. [158]

Одной из альтернатив наиболее широко распространенным кремниевым солнечным панелям являются солнечные элементы, сенсибилизированные красителем (dye-sensitized solar cells, DSSC), или ячейки Гретцеля. Они характеризуются меньшей удельной токсичностью (количество красителя в устройстве значительно меньше количества высокочистого кремния или арсенидов галлия и индия в соответствующих девайсах), потенциально более низкой стоимостью производства, однако в ряде случаев они демонстрируют большую скорость деградации, во многом из-за присутствия в ряде конструкций устройств жидкого электролита. В последнее время данная тематика переживает «второе рождение», а исследования показывают, что DSSC являются одним из наиболее эффективных способов конверсии рассеянного света в электричество[158]. В одной из последних работ применение одновременно двух красителей (комплементарных по спектрам поглощения) и предобработка фотоанода ароматическим гидроксиламидом приводят к достижению коэффициентов эффективности в рассеянном свете 28.4 – 30.2% [159]. Более того, панели, основанные на данной технологии, можно производить различных цветов и даже прозрачными, что облегчает их интеграцию в городскую среду.

Устройство такой ячейки схематично представлено на рис. 23. Основными компонентами являются сенсибилизированный красителем полупроводниковый фотоанод, электролит с редокс-медиатором и противоэлектрод. В качестве такого полупроводника обычно используется мезопористый диоксид титана (в структурном типе анатаза), с которым связываются молекулы красителя. Наиболее эффективным в таком случае оказывается ковалентное связывание, поэтому с химической точки зрения вещество должно содержать «якорные» группы, чаще всего карбоксилатные, фосфатные или сульфатные, позволяющие реализовать такую связь. При поглощении света молекулы красителя переходят в возбужденное состояние, а электрон направляется в зону проводимости полупроводника, откуда попадает во внешнюю цепь и затем на противоэлектрод. Там происходит перенос электрона на молекулу медиатора, которая восстанавливает окисленную молекулу красителя, и цепь замыкается. Конструкция и логика работы устройства естественным образом формирует ряд требования к молекулам красителя, в их числе:

• энергия возбужденного состояния выше, чем нижняя граница зоны проводимости полупроводника (для эффективной инжекции электрона). Для повышения квантового выхода инжекции также важно хорошее электронное перекрывание вышеописанных зон, при этом поддержание высокого уровня Ферми полупроводника важно для обеспечения высокого рабочего напряжения ячейки.

• энергия основного состояния ниже, чем редокс-потенциал медиатора (для самопроизвольного восстановления красителя). Однако слишком большая разница также приводит к понижению рабочего напряжения ячейки.

• обратимое редокс-поведение красителя, его кинетическая и термодинамическая стабильность.

• высокое светопоглощение в видимой области спектра



ТіО₂ Краситель Редокс-медиатор Противоэлектрод

Рис. 23. Устройство электрохимической ячейки, сенсибилизированной красителем.

Основной характеристикой успешности сборки устройства является эффективность преобразования света (power conversion efficiency, PCE), определяемая по формуле 1, где V_{oc} и J_{sc} – напряжение разомкнутой цепи и ток короткого замыкания, соответственно, а FF (fill factor) – величина, равная отношению максимальной мощности к произведению V_{oc} и J_{sc} .

$$\text{PCE} = \frac{P_{\text{MPP}}}{P_{\text{light}}} \times 100\% = \frac{V_{\text{OC}}J_{\text{SC}}\text{FF}}{P_{\text{light}}} \times 100\%$$

Формула 1. Формула для определения эффективности преобразования света.

Впервые ячейки такого типа были получены О'Реганом и Грэтцелем в 1991 году, показав феноменальную для первых работ эффективность, превышающую 7%[160]. Красителем в этой системе выступал комплекс рутения (II) [Ru(dcbpy)₂(SCN)₂]. Это соединение (N3), а также его тетрабутиламмониевая соль (N719) стали первыми коммерческими красителями для DSSC, а устройствам на их основе быстро удалось преодолеть планку эффективности в 10%[161,162]. Используя терпиридиновый

лиганд, получили комплекс [Ru(tpy)(SCN)₃], который известен под коммерческим наименованием Black Dye[163]. Комплексы рутения (II) впоследствии стали одним из основных классов сенсибилизаторов для ячеек такого типа, во многом благодаря интенсивному светопоглощению. Они подвергались своему различным модификациям, в первую очередь направленным на удаление из координационной сферы рутения монодентатных изотиацианатов, которые могут негативно влиять на стабильность комплексов. Так, в ряде работ исследованию подвергались моноциклометаллированные комплексы рутения(II) с общей формулой $Ru(C^N)(N^N)(N'^N)$, зачастую демонстрировавшие улучшенное светопоглощение по сравнению с коммерческими красителями, показывая при этом соизмеримые показатели эффективности в ячейках [164,165]. Из других металлокомплексных фотосенсибилизаторов следует выделить β-дикетонатные комплексы осмия, обладающие значительным светопоглощения вплоть до 900 нм [166], а также попытки разрабатывать фотосенсибилизаторы на базе комплексов более дешевых и доступных 3*d*-металлов, в частности, комплексов железа(II)[167].

Впоследствии область поиска красителей для солнечных элементов расширилась на множество органических молекул. Применение концепции донор-акцептор или донор-*π*-мостик-акцептор позволяет добиться крайне высокого направленного светопоглощения (и, как следствие, высокой эффективности устройства – превышающей 14%[168]). Впрочем, трудоемкость получения и стоимость строительных блоков для таких молекул может значительно превышать таковые для металлокомплексных красителей, а стабильность и униформность собираемых устройств зачастую снижена[169].

Иридиевые комплексы часто рассматриваются как более стабильные аналоги рутениевых, однако их основным недостатком применимо к данной области является недостаточное поглошение В видимой области спектра. Впервые такие фотосенсибилизаторы были рассмотрены группой М. Томпсона в 2006 году. Комплексы с «якорными» лигандами на базе 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина продемонстрировали эффективность 0.65%[170]. Впоследствии были исследованы комплексы, где карбоксильную группу располагали в пиридиновом фрагменте циклометаллированного лиганда, а в качестве дополнительного использовали практически не влияющий на структуру граничных орбиталей ацетилацетон. Несмотря

на сравнительно небольшое светопоглощение в видимой области, комплексы показали эффективность до 2.51% как фотосенсибилизаторы[171] (рис. 24). При этом стоит отметить, что расширение сопряженной системы негативно повлияло на эффективность комплексов в ячейке, что авторы связали с более быстрым паразитным процессом рекомбинации в молекулах, содержащих нафталиновый и фенантреновый фрагменты по сравнению с фенильным аналогом.



Рис. 24. Комплексы, полученные в работе [171] и вольтамперные характеристики полученных на их основе DSSC.

В дальнейшем недостаток малого светопоглощения пытались преодолеть, вводя в молекулы красителей хромофорные кумариновый[105] или дициановинильный[172] фрагменты, однако в обоих случаях эффективность устройств оказалась невелика, не превысив 1%. Вероятно, ключевым фактором в данном случае оказалась неподходящая локализация электронов в возбужденном состоянии, препятствующая их эффективной инжекции. Недавно также был реализован нестандартный подход к DSSC на основе комплексов иридия(III) – использование фосфаметильного производного 2,2' бипиридина в качестве дополнительного лиганда позволило получать ячейки с большим рабочим напряжением – больше 1В[26].

В последнее время также популярной является область органической и полимерной фотовольтаики, и циклометаллированные комплексы иридия(III) нашли свое применение как добавки к фотоактивному слою[173–175] или как доноры электронов[176,177]. В частности, было показано, что добавление комплексов с замещенными 2-фенилпиридинами или с арил-гетероциклическими карбенами в качестве циклометаллированных лигандов в полимерные пленки органических солнечных элементов приводит к увеличению эффективности работы устройств (пример на рис. 25), которую авторы связывают с оптимизацией морфологии активного

слоя, увеличением светопоглощения в области высоких энергий, а также с увеличением времени жизни экситонов за счет переноса энергии с комплексов на органические молекулы[174,175]. В свою очередь, использование циклометаллированных комплексов иридия(III) с донорными олиготиофеновыми или ариламино-карбазольными фрагментами возможно и в качестве донорных материалов за счет их интенсивного поглощения в видимой области, причем как в индивидуальном виде[177], так и в составе полимерных композитов[176].



 Рис. 25. Молекулярные формулы органических красителей и комплекса иридия, использованных в органических солнечных элементах в работе[175] (слева).
Зависимость вольтамперной характеристики солнечного элемента от массовой доли

комплекса иридия (справа).

2.3.3. Катализаторы в фотоиндуцированных реакциях

Существует еще один часто используемый способ полезной трансформации энергии триплетного состояния, возникающего при (фото)возбуждении иридиевых (и не только) комплексов – использование их в качестве фотокатализаторов. При этом требуют субстрата данные реакции зачастую помимо молекулы наличия «жертвенных» реагентов для активации катализатора. Процесс может происходить по двум направлениям - молекула комплекса может первично выступать в качестве окислителя, генерируя катион-радикалы из «жертвенного» донора, а затем, как сильный восстановитель, отдавать электроны молекулам субстрата (тогда цикл будет называться восстановительным), или, напротив, первичным будет процесс отдачи электронов жертвенному акцептору с последующим окислением субстрата электрондефицитным металлоцентром (окислительный цикл, соответственно). Наиболее часто используемые фотокатализаторы наряду с упрощенным механизмом процесса приведены на рис. 26[178].



Рис. 26. Основные фотокатализаторы и типы процессов на их основе [178].

Многие бис- и *трис*-циклометаллированные комплексы иридия на базе [Ir(ppy)₃] (рис.2) и [Ir(ppy)₂(bpy)]⁺ являются коммерчески доступными фотокатализаторами, причем введение заместителей различной природы в их структуру позволяет управлять соединений окислительно-восстановительными потенциалами В основном И возбужденном состояниях, что определяет классы катализируемых реакций[179]. Так, наиболее простой архетипичный комплекс [Ir(ppy)3] применяется в качестве катализатора для очень разнообразных функционализаций – наиболее яркими примерами можно считать синтез α-ариламинов (важных структурных фрагментов в фармацевтике)[180], амидирование гетероциклов производными гидроксиламина[181]. Увеличение оксилительного потенциала комплекса путем использования более акцепторного дифторфенилпиридинового лиганда (соединение [Ir(dfppy)₃]) позволяет осуществлять введение фталимидной группы в ароматические фрагменты в мягких условиях с последующим образованием аминогруппы, что открывает путь для мягкого one-pot аминирования ароматики в граммовых количествах[182]. Популярными также являются фотокатализаторы [Ir(ppy)₂(dtbpy)], а также его производные с замещенными фенил-пиридиновыми лигандами. Недавно также был осуществлен дизайн комплекса иридия с необычайно высокой энергией триплетного состояния (2.99 эВ), достижимой за счет одновременного внедрения донорной диметиламино-группы в пиридиновое кольцо, акцепторных атомов фтора в циклометаллированное кольцо и монодентатных перфторарилборатных изоцианидов в качестве дополнительных лигандов. Столь высокая энергия наряду с достаточной стабильностью позволяет выполнять катализ с переносом энергии напрямую (без «жертвенных» реагентов) и осуществлять, например, внутримолекулярное [2+2] циклоприсоединение в молекуле норборнадиена[16]. Также с использованием

комплексов – сильных фотовосстановителей с *п*-донорными дикетиминатами в качестве дополнительных лигандов эффективно осуществляются фотокаталитические реакции дегалогенирования аренов[183]. Интересным является подход, описанный в работе[17], когда оптически чистый циклометаллированный фрагмент является и платформой для проведения реакции, обеспечивая энантиоселективность процесса, и фотокатализатором. Более того, в последнее время популярным становится использование иридиевых фотокатализаторов в многокомпонентных тандемных процессах. Примером может стать региоселективное иридий-медь-катализируемое присоединение алкинов к азиридин-хиноксалинам, которое в присутствии иридиевого фотокатализатора может проходить при облучении зеленым (525 нм) светом в мягких условиях (при комнатной температуре)[184]. При этом фотокаталитической частью процесса авторы предполагают перенос энергии с комплекса иридия в возбужденном состоянии на субстрат и его активацию, так что возможным становится проведение реакции и энантиоселективно с использованием хиральных лигандов для меди (рис. 27).



Рис. 27. Энантиоселективное иридий-медь-катализируемое присоединение алкинов к азиридин-хиноксалинам[184].

2.3.4. Биоимиджинговые агенты, агенты хемотерапии и фотодинамической терапии.

Энергия возбужденного состояния циклометаллированных комплексов иридия(III) также может быть использована для различного рода биологических применений, и здесь можно выделить два архетипа – направленное на сенсинг и биоимиджинг, то есть визуализацию процессов и/или объектов в клеточных средах, или с фокусом на убийство раковых клеток – агенты хемотерапии или фотодинамической терапии. Очевидным образом, для этих применений требуется фундаментально различный функционал – сенсоры должны быть минимально токсичны, в то время как терапевтические агенты, напротив, должны демонстрировать максимально возможную токсичность с максимальной селективностью по отношению к опухолевым клеточным линиям.

Тривиальным объектом для детектирования является кислород, и здесь исследователям помогает факт зависимости времени жизни возбужденного состояния комплексов от концентрации кислорода в среде. Разработанная технология PLIM (phosphorescence lifetime imaging) позволяет картировать поверхности по времени жизни люминесценции, и, следовательно, определять концентрацию кислорода в различных точках пространства биологического объекта.

При этом некоторые применяемые для сенсорики комплексы иридия(III) демонстрируют двухфотонное поглощение, что позволяет использовать для облучения и регистрации люминесценции излучение с длиной волны 600-800 нм, которое обладает лучшей проницаемостью биологических тканей. В работе [60] исследованы комплексы, содержащие в дополнительном лиганде сульфо-группы, что делает соединения водорастворимыми и облегчает пробоподготовку при работе с клеточными линиями. Они зарекомендовали себя как пробы для визуализации опухолей в организме крыс. Однако зачастую in vivo времена жизни изменяются по сравнению с экспериментами в растворе и in vitro в силу специфических взаимодействий, что диктует необходимость калибровки для перевода времени жизни в концентрацию кислорода. Подобные объекты можно успешно солюбилизировать в мицеллы, что должно облегчать их проникновение в клетки и защищать соединения иридия от взаимодействия с компонентами клеточной среды[185].

Возможна также детекция других малых молекул. В работе [186] два различных комплекса иридия закреплены на полимерной матрице: один из них содержит группу, взаимодействующую с пероксинитрит-анионом, выделяющимся при поражении печени. Соответственно, интенсивность этой компоненты люминесценции возрастает, а второй не изменяется – таким образом формируется аналитический сигнал. Другой интересный пример – под действием NO в дополнительном лиганде происходит трансформация, резко повышающая интенсивность и время жизни люминесценции комплекса[187]. При этом вещество также демонстрирует двухфотонное поглощение, и детекция окиси азота в биологическом образце возможна при облучении излучением с длиной волны 730 нм.

Для эффективного проникновения в клетку соединение должно обладать оптимальным уровнем липофильности – при недостаточной липофильности соединение не сможет преодолеть клеточную мембрану, при избыточной – соединение не будет обладать достаточной растворимостью в воде. В работе [57] исследовали серию комплексов с 4,4'-дикарбоксибипиридином и различными его эфирами (рис. 28). Было показано, что удлинение алкильного фрагмента эфира приводит к увеличению параметра липофильности (logP – коэффициента распределения в системе водаоктанол). Это коррелирует с увеличением клеточной проницаемости И цитотоксичности, соответственно (последняя достигает 1.7 мкмоль для одного из изученных комплексов по отношению к клеткам А549 – в 14 раз больше, чем у цисплатина). Авторы исследовали механизм клеточной смерти, и, по-видимому, во внутриклеточной среде происходит гидролиз сложноэфирной связи. Комплекс накапливается в митохондриях, происходит деполяризация ее мембраны и апоптоз.



Рис. 28. Комплексы, исследованные в работе [57] (слева), коэффициенты липофильности (logP) и проникновение в клетки (пмоль/клетку).

При этом наиболее перспективные результаты при исследовании именно циклометаллированных комплексов иридия были достигнуты в области развития молекул для фотодинамической терапии. Диаграмма Яблонского, иллюстрирующая основной принцип PDT, представлена на рис. 29. Комплекс возбуждается и в своем триплетном состоянии взаимодействует с молекулярным кислородом, при этом перенос энергии может происходить как с передачей электрона, сопровождаясь образованием радикалов (тип I), так и с образованием синглетного кислорода (тип II). Все эти активные формы кислорода (reactive oxygen species, ROS) взаимодействуют с органеллами клетки, так или иначе приводя к клеточной гибели.



Рис. 29. Основные механизмы фотодинамической терапии [19].

Для сравнительно простых объектов (рис. 30) был тщательно исследован механизм цитотоксичности[188]. Было установлено, что соединения локализуются в эндоплазматическом ретикулуме, генерируют оба типа ROS, которые, в свою очередь, по-разному действуют на органеллы. Синглетный кислород окисляет серосодержащие аминокислоты, делая неактивными соответствующие белки, в то время как радикалы взаимодействуют с атомами кислорода тирозиновых фрагментов, вызывая межмолекулярную сшивку аминокислот и последующую агрегацию белков. Данные соединения также демонстрируют двухфотонное поглощение, что положительно сказывается на их потенциальном применении.



Рис. 30. Комплексы, исследованные в работе [188].

Большинство катионных иридиевых комплексов локализуется в митохондиях (в силу их положительного заряда и большой липофильности – у мембран митохондрии потенциал отрицательный). Однако проблемой многих таких фототерапевтических агентов является их высокая темновая токсичность. В попытках ее решить была предложена стратегия связывания лиганда с полиэтиленгликольным фрагментом, что приводит к уменьшению химического взаимодействия комплекса с клеточной средой[189]. Несмотря на то, что клеточная проницаемость при этом снижается (так как возрастает гидрофильность), ее достаточно для регистрации люминесценции, в то время как токсичность таких соединений на свету сильно возрастает по сравнению с цисплатином (а темновая при этом уменьшается). Недостатком подхода является тот факт, что объекты необходимо облучать ультрафиолетовым излучением.

Комплексы с дипиридофеназиновым дополнительным лигандом демонстрируют экстремальную (одну из самых высоких зарегистрированных в литературе для данных объектов – порядка десятков нМ) цитотоксичность при облучении с индексом токсичности (отношением IC₅₀^{без} облучения</sup> к IC₅₀^{при облучении}) больше 100[190]. В нормальных условиях клеточная гибель происходит как с участием синглетного кислорода, так и с участием супероксид-анион-радикала, в то время как при гипоксии генерируется в основном радикал. Стоит отметить, что места локализации в клетке зависят от типа циклометаллированного фрагмента – комплексы с фенильным и нафтильным заместителями находятся преимущественно в ЭПС, в то время как комплекс с тиенильным фрагментом находится в основном в митохондриях.

Другой фундаментальной проблемой фототерапевтических агентов является недостаточная селективность их действия, что неминуемо приводит к побочным эффектам. Элегантный подход к ее решению предложен в работе [191], в которой в качестве пролекарства используется комплекс иридия(III) с катехолатным фрагментом. Под действием ионов железа(III), содержание которых повышено в раковых клетках,

происходит его отщепление с образованием высокотоксичного комплекса иридия. Дополнительную токсичность обеспечивает сам катехолатный фрагмент, который образует бензохиноновые остатки, обладающие сильным окислительным эффектом и запускающие последовательность радикальных реакций. Коэффициент селективности к раковым клетках по отношению к обычным в таких системах составил больше 20.

Стоит отметить, что для использования в качестве агентов фотодинамической терапии достижение длинноволнового светопоглощения также является важной задачей, так как низкоэнергетическое излучение обладает минимальной токсичностью, разрешение лучшей проницаемостью тканей и улучшает пространственное фотосенсибилизации[11,192]. Развитие такого светопоглощения (как путем двухфотонной абсорбции, так и напрямую) открывает также возможности для фототермической терапии (когда клеточная смерть достигается от локального перегрева), а также для комбинированной фотодинамической и фототермической терапии, что в синергии оказывается еще более эффективно[193,194].

2.4. Заключительные замечания и постановка задачи

Расширение сопряженной л-системы лигандов считается эффективным улучшения фотофизических свойств инструментом для соответствующих металлокомплексов. В ряде работ достаточно подробно изучают электронные факторы, включающие в себя в основном перераспределение молекулярных орбиталей, что в общем приводит к снижению разницы энергий ВЗМО-НСМО случае И, соответственно, к батохромному сдвигу максимумов поглощения и люминесценции. Стоит сказать, что этот эффект, как правило, имеет согласование с еще одним, которому в литературе уделяется несколько меньше внимания – значительным изменением геометрии целевых комплексов. Последний, напротив, имеет в первую пространственный характер, И зачастую недооцениваться очередь может исследователями, особенно при отсутствии данных о кристаллической структуре получаемых соединений. Так, использование стерически нагруженных лигандов может вызывать структурные напряжения в координационной сфере металла, из-за которых может изменяться геометрия целевого продукта[7–9], или снижаться устойчивость комплексов при отсутствии ожидаемого увеличения коэффициентов поглощения в видимой области[10].

В настоящей работы предполагается постепенно рамках расширять сопряженную систему лиганда, прослеживая наблюдаемые изменения обоих вышеописанных факторов и их взаимное влияние, выявляя таким образом корреляции «структура-свойство». Предполагается раскрыть, как именно степень расширения сопряженной циклометаллированных подбор системы лигандов, типа вспомогательных лигандов, и наличие в структурах лигандов электронодонорных или электроноакцепторных заместителей влияют на состав образующихся комплексов, их структуру (в том числе степень искажения лигандных систем), а вышеописанная совокупность факторов на оптические и окислительно-восстановительные свойства соответствующих комплексов. Для этого очень удобным представляется использование бензимидазольной платформы, так как она имеет несколько точек для функционализации, в то время как обилие полиароматических альдегидов наряду с легкостью синтеза делают легкодоступными лиганды самых разнообразных структур. Помимо этого, предполагается детально изучить влияние электронных факторов донорных/акцепторных групп в циклометаллированных и дополнительных лигандах на оптические свойства комплексов, а также сочетание этих факторов С пространственными, обусловленными геометрией лигандных систем. Наконец, планируется изучить эффект внедрения в структуру циклометаллированных комплексов иридия(III) органических хромофорных фрагментов, а также обобщить значимость всех вышеописанных факторов в формировании спектров поглощения и эмиссии целевых соединений.

3. Экспериментальная часть

3.1. Исходные вещества

Гидрат хлорида иридия(III) IrCl₃·3H₂O (Aldrich, 99.9%), метабисульфит натрия Na₂S₂O₅ (чда, Химмед), безводный хлорид кальция CaCl₂ (ч, Химмед), аргон газообразный (99.999%, НИИ КМ), безводный карбонат калия K₂CO₃ (хч, Химмед), силикагель 60 (Merck), оксид алюминия Al₂O₃ (Roth).

N-фенил-о-фенилендиамин (97%, Acros), тетра-*н*-бутиламмоний гексафторфосфат (98%, Acros), 9,10-фенантренхинон (97%, Aldrich), бензо[b]тиофен-(97%. Aldrich). 4-фторбензальдегид (98%, 2-карбальдегид Acros). 4трифторметилбензальдегид (98%, Acros), 3-фторбензальдегид (98%, Acros), 3,4дифторбензальдегид (98%, Acros), 4-хлорбензальдегид (98%. Acros), 3хлорбензальдегид (98%, Acros), 2-нафтальдегид (98%, Acros), 1-нафтальдегид (95%, Acros), 9-фенантренкарбальдегид (96%, Acros), 4-метоксибензальдегид (98%, Alfa Aesar), 4-*н*-гексилоксибензальдегид (98%, Alfa Aesar), 3,4-диметоксибензальдегид (99%, Aldrich), 3-метоксибензальдегид (99%, Aldrich), 9-антраценкарбальдегид (99%, Acros), анилин (95%, Aldrich), ацетат аммония (хч, Химмед), 4,4'-дикарбокси-2,2'бипиридин [195], 4,4'-дикарбоксиметил-2,2'-бипиридин, метил-3-(3-оксо-3-тиофен-2илпропаноил)бензоат [196], метил-3-(3-гидрокси-3-(4-(пиперидин-1-ил)фенил)-проп-2-еноил)бензоат[197].

3,5-ди-трет-бутил-*о*-катехол и замещенные *о*-аминофенолы (2,4-ди-трет-бутил-6-(фениламино)фенол, 4-((3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)амино)бензойная кислота, 3-((3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)амино)бензойная кислота, 1-(2-((3,5ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)амино)фенил)этан-1-он) синтезированы группой д.х.н. Пискунова А.В. (ИМХ РАН).

1-бензил-2-фенил-1Н-нафто[2,3-d]имидазол (bni) синтезирован Смирновым Д.Е.

Этанол (96%), этилацетат (хч, Химмед), гексан (хч, Химмед), хлористый метилен (хч, Химмед), ацетон (осч, Химмед), диэтиловый эфир (чда, Химмед), хлороформ (ч, Химмед), ацетонитрил (99.98%, для ВЭЖХ, MACRON), метанол (99.99%, Fluka), толуол (осч, Компонент-Реактив), диметилформамид (99.98%, Fischer), 2-этоксиэтанол (99%, Aldrich), петролейный эфир 40-70 (ч, Химмед), ледяная уксусная кислота (хч, Химмед).

Растворители перегоняли и высушивали (при необходимости) по стандартным методикам [198].

3.2. Методы исследования

Спектры ¹Н и ¹³С{¹Н} ЯМР были зарегистрированы к.х.н. Вацуро И.М., к.х.н. Горбуновым А.Н., к.х.н. Пучниным К.В., асп. Лентиным И.И. при 25°С на спектрометре Bruker Avance 400, химические сдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно остаточных сигналов растворителя.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре СФ2000 в кварцевых кюветах (1 см) при комнатной температуре в диапазоне длин волн 230 – 1100 нм. Регистрация спектров фотолюминесценции производилась к.ф.-м.н. Коршуновым В.М., к.ф.-м.н. Метлиным М.Т., Вараксиной Е.А. на спектрофлуориметре Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-С с установленным детектором – ФЭУ Hamamatsu R13456 (200-950 нм). В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая дуговая лампа ArcTune мощностью 75 Вт. Кинетики люминесценции регистрировались на том же приборе с использованием субнаносекудных импульсных диодных источников DeltaLed (Horiba). Квантовые выходы были измерены абсолютным методом с использованием интегрирующей сферы G8 (GMP S.a.). Часть спектров люминесценции была зарегистрирована на спектрофлуориметре PerkinElmer LS-55 в ЦКП ИОНХ РАН, квантовые выходы для этих образцов были измерены относительным методом (стандарт – раствор [Ru(bpy)₃] Cl₂ в дегазированном ацетонитриле.

Масс-спектры высокого разрешения были измерены к.х.н. Иоутси В.А. на массспектрометре Bruker microTOF-QTM ESI-TOF (ионизация электроспреем / времяпролетный анализатор) или APPI-TOF (фотоионизация при атмосферном давлении / времяпролетный анализатор). Массы и изотопное распределение молекулярных ионов сопоставлялись с теоретически рассчитанными, что позволяет однозначно установить состав молекулярного иона.

Циклические вольтамперограммы измеряли на полярографе «Экотест-ВА» в трехэлектродной ячейке с углеситалловым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным квазиреференсным электродом или на потенциостате Elins P-20 в трехэлектродной ячейке с платиновым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и серебряным

квазиреференсным электродом. Вещества растворяли в 15 мл 0.1 М раствора (*н*-Bu₄N)PF₆ или (*н*-Bu₄N)ClO₄ в ацетонитриле, диметилформамиде или дихлорметане, насыщенном аргоном. Измерения проводили при развертке потенциала 100 или 200 мB/с, ферроцен использовали в качестве внешнего или внутреннего стандарта.

Сбор дифракционных данных проводили на дифрактометрах Bruker SMART APEX II и D8 VENTURE при температурах 100, 150, 230, 296 и 300 К с использованием МоКа-излучения ($\lambda = 0.71073$ Å, графитовый монохроматор) в режиме ω сканирования. Учет поглощения введен по измерениям интенсивностей эквивалентных отражений (SADABS, Bruker). Все структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F^2 для всех неводородных атомов [199]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели «наездника». Структуры расшифровывали и уточняли в пакете программ Olex2 (v. 1.5)[200]. При уточнении ряда структур сильно неупорядоченные молекулы растворителей не выявляли, и соответствующую электронную плотность удаляли с помошью процедуры SQUEEZE[201]. Дополнительная кристаллографическая информация содержится в КБСД под номерами 2052165-2052173, 2052175, 2069261–2069264, 2143132–2143145, 2232112, 2291027–2291040, 2361841-2361850.

Порошковые рентгенограммы получены при 293 К на дифрактометре Bruker D8 Advance (СиК α , $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, детектор LYNXEYE, геометрия на отражение), на дифрактометре Haoyuan DX2700 (СиК α , $\lambda = 1.5418$ Å, Ni-фильтр, геометрия на отражение) в интервале углов 2 Θ 5 – 50° или на дифрактометре Bruker D8 Venture (СиК α , $\lambda = 1.5418$ Å) в запаянных капиллярах с последующим интегрированием дебаеграмм (SAINT, V8.38A, Bruker) и обработаны в программе Jana2006[202].

Спектры ЭПР были зарегистрированы к.х.н. Арсеньевой К.В. и д.х.н. Пискуновым А.В. на спектрометре Bruker MiniScope MS-5000 Magnettech.

Температуры плавления определяли в калориметрической системе Linkam DSC600 в кварцевом тигле на воздухе, нагревание образцов производили со скоростью 5°С/мин.

Сенсибилизацию TiO₂ фотоанодов (Solaronix) проводили путем замачивания их в ~5×10⁻⁴ М растворах красителей в ацетонитриле в течение 24 часов. Фотовольтаические измерения проведены д.х.н. Емцом В.В. в ИФХЭ РАН. Для

измерения напряжений на фотоаноде использовалась трехэлектродная фотоэлектрохимическая ячейка PECC-2 (Zahner). Рабочим электродом служил фотоанод, в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока (S_{nob} =5 см²), в качестве электрода сравнения - серебряная проволока. Вольтамперометрические измерения проводились с помощью потенциостата IPC Pro MF при освещенности AM1.5 (100 мBт см⁻²), обеспечиваемой искусственным солнцем (Newport 96000) в растворе ацетонитрила в присутствии 0,5 M LiI + 0,05 M I₂.

Квантово-механические расчеты в газовой фазе были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT) [203] с использованием гибридного функционала B3LYP [204,205]. Стандартный базисный набор def2-SVP для легких элементов и Штутгарт-Дрезденский псевдо-потенциал (ECP) для атома Ir [206], реализованный в пакете программ ORCA 4.2 [207], использовались вместе с приближением RIJCOSX [208]. Для комплексов с неспаренным электроном расчет энергий в точке производили с использованием SARC-ZORA-TZVPP, SARC/J базисного набора на атоме иридия[209] и ZORA-def2-SVP, SARC/J базисного набора на атоме иридия[209] и ZORA-def2-SVP, SARC/J базисного набора на отоме иридия[209]. Для оптимизированных структур рассчитали гессиан – мнимых частот не обнаружено, что позволяет утверждать, что оптимизированные геометрии являются локальными минимумами. Рассчитанные структуры визуализировали с помощью ChemCraft 1.8.

3.3. Синтез

Синтез 1-фенил-2-арилфенантро[9,10-d]имидазолов проводили по следующей схеме:



R: 4-F 4-Cl 4-H 4-OMe 3,4-OMe L: fphi cphi phi mphi dmphi

Рис. 31. Схема синтеза 1-фенил-2-арилфенантро[9,10-d]имидазолов.

1-фенил-2-(4-фторофенил)фенантро[9,10-d]имидазол (fphi)

Смесь 9,10-фенантренхинона (0.517 г, 2.5 ммоль), 4-хлорбензальдегида (0.310 г, 2.5 ммоль), ацетата аммония (0.75 г, 9.25 ммоль) и анилина (1 мл, 11.0 ммоль) кипятили в ледяной уксусной кислоте (15 мл) в атмосфере аргона в течение 3 ч. Реакционную смесь остудили и вылили в стакан с водой и льдом, выпавший темно-зеленый осадок отфильтровывали и перекристаллизовывали из смеси ацетон:вода (3:1 об.).

Белый осадок, выход 84%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.87 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н), 8.76 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 8.70 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 7.75 (т, *J* = 7.5 Гц, 1Н), 7.70 – 7.46 (м, 9Н), 7.26 (т, *J* = 7,5 Гц, 1Н), 7.18 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 6.99 (т, *J* = 8.5 Гц, 2Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 163.85, 161.37, 149.62, 138.19, 136.89, 130.99, 130.91, 129.79, 129.46, 128.88, 128.65, 127.89, 127.69, 126.91, 126.74, 126.32, 126.29, 125.88, 125.25, 124.53, 123.70, 122.72, 122.55, 122.28, 120.39, 115.02, 114.81.

1-фенил-2-(4-хлорофенил)фенантро[9,10-d]имидазол (cphi)

Смесь 9,10-фенантренхинона (0.517 г, 2.5 ммоль), 4-хлорбензальдегида (0.337 г, 2.4 ммоль), ацетата аммония (0.783 г, 10.2 ммоль) и анилина (1 мл, 11.0 ммоль) кипятили в ледяной уксусной кислоте (15 мл) в атмосфере аргона в течение 3 ч. полученный красный раствор охлаждали и добавляли холодную воду. Темно-зеленый осадок отфильтровывали, промывали водой и несколько раз перекристаллизовывали из смеси ацетон:вода (2:1 об.).

Белый порошок, выход 70%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.85 (д, *J* = 8.1 Гц, 1 Н) 8.77 (д, *J* = 8.2 Гц, 1 Н), 8.71 (д, *J*= 8.0 Гц, 1 Н), 7.75 (т, *J* = 8.2 Гц, 1 Н), 7.59–7.68 (м, 4Н), 7.48–7.55 (м, 5Н), 7.24–7.31 (м, 3Н), 7.17 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 149.29, 138.13, 136.99, 134.58, 130.17, 129.88, 129.57, 128.93, 128.61, 128.59, 128.09, 127.90, 127.85, 126.94, 126.70, 125.92, 125.32, 124.63, 123.72, 122.74, 122.51, 122.28, 120.42.

1,2-дифенилфенантро[9,10-d]имидазол (phi)

Смесь 9,10-фенантренхинона (0.515 г, 2.5 ммоль), бензальдегида (0.25 мл, 2.5 ммоль), ацетата аммония (0.783 г, 10.2 ммоль) и анилина (1 мл, 11.0 ммоль) кипятили в атмосфере аргона в ледяной уксусной кислоте (15 мл) в течение 3 ч. После охлаждения в раствор добавляли холодную воду. Темно-зеленый осадок отфильтровывали и промывали водой до получения нейтрального рН. Остаток растворяли в минимальном количестве ацетона и к кипящему раствору добавляли небольшое количество воды, полученный белый осадок отфильтровывали. Вещество очищали с помощью колоночной хроматографии (SiO₂, CH₂Cl₂ : петролейный эфир (1: 1 об.) \rightarrow CH₂Cl₂).

Белый порошок, выход 64%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.89 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н) 8.78 (д, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 8.72 (д, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 7.75 (т, *J* = 8.1 Гц, 1Н), 7.57–7.69 (м, 6Н), 7.49–7.55 (м, 3Н), 7.25– 7.35 (м, 4Н), 7.19 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н).

1-фенил-2-(4-метоксифенил)фенантро[9,10-d]имидазол (трһі)

Синтез проводили аналогично *cphi*.

Белый порошок, выход 65%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.87 (д, *J* = 8.0 Гц, 1 Н) 8.77 (д, *J* = 8.2 Гц, 1 Н), 8.71 (д, *J* = 8.3 Гц, 1 Н), 7.74 (т, *J* = 8.0 Гц, 1 Н), 7.48–7.67 (м, 9Н), 7.25 (м, 1Н), 7.17 (м, 1Н), 6.82 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 3.80 (с, 3Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 159.60, 150.57, 138.49, 136.88, 130.40, 129.72, 129.30, 128.77, 128.69, 127.79, 127.53, 126.82, 125.81, 125.09, 124.29, 123.67, 122.70, 122.66, 122.59, 122.32, 120.35, 113.27, 113.23, 54.83.

1-фенил-2-(3.4-диметоксифенил)фенантро[9,10-d]имидазол (dmphi)

Синтез проводили аналогично *срhi*.

Белый порошок, выход 75%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.90 (дд, *J* = 8.0, 1.1 Гц, 1Н) 8.76 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 8.70 (д, *J*= 8.3 Гц, 1Н), 7.78 – 7.72 (м, 1Н), 7.69 – 7.60 (м, 4Н), 7.57–7.48 (м, 3Н), 7.29 – 7.22 (м, 1Н), 7.21–7.16 (м, 2Н), 7.14 – 7.10 (м, 1Н), 6.77 (д, *J* = 7.9 Гц, 1Н), 3.86 (с, 3Н), 3.72 (с, 3Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 150.30, 149.09, 147.92, 138.67, 136.82, 129.79, 129.32, 128.80, 128.72, 127.81, 127.57, 126.84, 126.76, 125.85, 125.15, 124.36, 123.69, 122.72, 122.60, 122.32, 121.98, 120.36, 111.87, 110.28, 77.02, 76.70, 76.38, 55.41, 55.28.

Синтез 1-фенил-2-арил/гетероарилбензимидазолов проводили по следующей схеме:



Рис. 32. Схема синтеза 1-фенил-2-арил/гетероарилбензимидазолов.

К раствору 10 ммоль соответствующего альдегида в этаноле добавляли 5 мл водного раствора Na₂S₂O₅ (1.9 г, 10 ммоль). Спустя полчаса перемешивания к полученной суспензии добавляли раствор N-фенил-*о*-фенилендиамина (1.47 г., 8 ммоль) в этаноле (15 мл). Смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 8 ч. Осадок фильтровали и подвергали дополнительной очистке.

2-(1-бензотиофен-2-ил)-1-фенилбензимидазол (btbi)

Осадок перекристаллизовывали из смеси метилен: гексан (1:1 об.).

Серый порошок, выход 84%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.90 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.82 (д, *J* = 7.9 Гц, 1H), 7.68 – 7.62 (м, 3H), 7.62 – 7.58 (м, 1H), 7.54 – 7.45 (м, 2H), 7.37 – 7.29 (м, 3H), 7.26 – 7.24 (м, 1H), 7.15 – 7.08 (м, 1H), 7.04 (с, 1H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 146.72, 142.48. 140.00, 139.15, 137.56, 135.90, 132.24, 129.85, 129.38. 127.90, 125.17. 124.41, 124.19, 123.99, 123.42, 122.86, 121.75, 119.42, 109.91.

2-нафт-1-ил-1-фенилбензимидазол (nbi-1)

Осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:вода (5:1 об.).

Серый порошок, выход 76%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. ((CD₃)₂CO): 8.17 – 8.09 (м, 1H), 8.01 – 7.90 (м, 2H), 7.88 – 7.81 (м, 1H), 7.58 – 7.50 (м, 3H), 7.49 – 7.43 (м, 1H), 7.41 – 7.29 (м, 8H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 151.44, 142.83, 136.03, 135.70, 133.13, 131.76, 129.57. 129.03, 127.83, 127.61, 127.30, 126.61, 126.23, 125.81, 125.45, 124.20, 123.07. 122.60, 119.76, 110.22.

2-нафт-2-ил-1-фенилбензимидазол (nbi-2)

Осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:вода (5:1 об.).

Серый порошок, выход 72%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.14 (д, *J* = 1,7 Гц, 1Н), 7.96 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 7.80 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.78 – 7.71 (м, 2Н), 7.65 (дд, *J* = 8.6, 1,7 Гц, 1Н), 7.53 – 7.44 (м, 5Н), 7.42 – 7.33 (м, 3Н), 7.32 – 7.28 (м, 2Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 151.96, 142.72, 136.93, 136.66, 133.04, 132.45, 129.53, 129.25, 128.22, 127.49, 127.25, 127.07. 126.89, 126.71, 126.08. 125.78. 123.04, 122.69, 119.48. 110.10.

2-фенантрен-9-ил-1-фенилбензимидазол (phbi)

Осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:вода (5:1 об.). Белый порошок, выход 72%. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.70 (т, *J* = 7.4 Гц, 2 Н), 8.07 (д, *J* = 8.2 Гц, 1 Н), 8.04 – 7.97 (м, 1 Н), 7.82 – 7.74 (м, 2 Н), 7.73 – 7.62 (м, 2Н), 7.62 – 7.49 (м, 2Н), 7.48 – 7.41 (м, 2Н), 7.40 – 7.35 (м, 1Н), 7.28 – 7.20 (м, 5Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 151.49, 142.84, 135.98. 135.71, 130.78. 130.39, 130.15, 130.02, 129.94, 129.08. 128.74, 127.65, 127.35, 126.67. 126.52, 126.49, 126.43, 126.26, 126.09, 123.17. 122.67. 122.39, 122.20, 119.81, 110.27.

2-(3-хлорфенил)-1-фенилбензимидазол (3сbi)

Осадок перекристаллизовывали из этанола.

Белый порошок, выход 53%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (DMSO-d₆): 7.80 (д, *J* = 6.2 Гц, 1Н), 7.65 – 7.52 (м, 4Н), 7.50 – 7.12 (м, 8Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (DMSO-d₆): 150.27, 142.44, 137.12, 136.13, 133.07, 131.84, 130.29, 130.16, 129.42, 129.12, 128.81, 127.64, 127.57, 123.76, 122.98, 119.61, 110.61.

2-(3-метоксифенил)-1-фенилбензимидазол (3mbi)

Осадок перекристаллизовывали из смеси этанол:вода (5:1 об.) и повторно перекристаллизовывали из этанола.

Белый порошок, выход 33%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (DMSO-d₆): 7.79 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.61 – 7.48 (м, 3H), 7.46 – 7.39 (м, 2H), 7.34 – 7.22 (м, 3H), 7.17 (д, *J* = 7.4 Гц, 1H), 7.08 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.06 – 7.02 (м, 1H), 6.95 (дд, *J* = 8.1, 2.3 Гц, 1H), 3.62 (с, 3H).

2-(4,4'-бифенил)-1-фенилбензимидазол (dpbi)

Осадок перекристаллизовывали из этанола.

Серый порошок, выход 75%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (DMSO-d₆): 7.80 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H), 7.71 – 7.67 (м, 4H), 7.63 – 7.57 (м, 4H), 7.51 – 7.42 (м, 5H), 7.40 – 7.25 (м, 3H), 7.19 (д, *J* = 7.5 Гц, 1H).

2-(4-(н-гексил)-оксифенил)-1-фенилбензимидазол (hbi)

Осадок перекристаллизовывали из смеси ацетон:вода (5:1 об.).

Белый порошок, выход 70%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.87 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.55 – 7.43 (м, 5H), 7.35 – 7.28 (м, 3H), 7.24 – 7.19 (м, 2H), 6.84 – 6.78 (м, 2H), 3.93 (т, *J* = 6.6 Гц, 2H), 1.76 (пент, *J* = 6.6 Гц, 2H), 1.50 – 1.39 (м, 2H), 1.39 – 1.26 (м, 4H), 0.96 – 0.85 (м, 3H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 159.71, 152.07, 142.61, 136.79, 130.45, 129.44, 128.05, 127.06, 122.54, 122.42, 121.61, 119.10, 113.82, 109.86, 67.59, 31.16, 28.73, 25.28, 22.19, 13.65.

Синтез 1-фенил-2-арил/гетероарилбензимидазолов с электроноакцепторными заместителями в арильном фрагменте проводили по следующей схеме:



Рис. 33. Схема синтеза 1-фенил-2-арилбензимидазолов с электроноакцепторными группами.

10 ммоль соответствующего альдегида и 10 ммоль *N*-фенил-*o*-фенилендиамина растворяли в этаноле. Спустя два часа перемешивания к раствору добавляли тетра-*н*-бутиламмоний йодид (1 ммоль), после чего по каплям добавляли 30% водный раствор перекиси водорода (15 ммоль H₂O₂). Смесь перемешивали при комнатной температуре на воздухе в течение 12 ч, после чего выделяли целевое соединение.

2-(4-фторфенил)-1-фенилбензимидазол (4fbi)

Вещество очищали флэш-хроматографией (элюент – дихлорметан) с последующей перекристаллизацией из диэтилового эфира.

Светло-желтый порошок, выход 46%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.88 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 7.61 – 7.44 (м, 5H), 7.39 – 7.21 (м, 5H), 7.05 – 6.95 (м, 2H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): δ 164.21, 161.72, 151.01, 142.41, 136.73, 136.36, 131.05, 130.97, 129.58, 128.32, 126.98, 125.66, 123.04, 122.71, 119.36, 115.22, 115.01, 110.07.

2-(3,4-дифторфенил)-1-фенилбензимидазол (dfbi)

Вещество очищали флэш-хроматографией (элюент – этилацетат:гексан 1:3 об.) с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметан:диэтиловый эфир.

Серый порошок, выход 43%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 7.88 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 7.58 – 7.49 (м, 3Н), 7.45 (ддд, *J* = 11.2, 7.6, 2.1 Гц, 1Н), 7.38 – 7.20 (м, 6Н), 7.13 – 7.02 (м, 1Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 152.00, 151.87, 150.91, 150.78, 149.68, 149.49, 149.36, 148.44, 148.31, 142.32, 136.86, 136.10, 129.73, 128.62, 126.95, 126.65, 126.59, 126.55, 125.42, 125.38, 125.35, 125.32, 123.36, 122.88, 119.52, 118.27, 118.08, 117.03, 116.86, 110.15, 77.00, 76.68, 76.36.

2-(3-фторфенил)-1-фенилбензимидазол (3fbi)

Вещество очищали флэш-хроматографией (элюент – этилацетат:гексан 1:3 об.) с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметан:диэтиловый эфир.

Серый порошок, выход 35%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 7.91 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 7.52 (дтд, *J* = 7.0, 5.5, 1.5 Гц, 3Н), 7.40 – 7.21 (м, 8Н), 7.05 (тдд, *J* = 8.3, 2.5, 1.0 Гц, 1Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 163.20, 160.76, 150.49, 142.26, 136.81, 136.18, 131.55, 131.46, 129.63, 129.57, 129.49, 128.50, 126.94, 124.73, 124.70, 123.35, 122.86, 119.54, 116.22, 116.11, 116.01, 115.88, 110.18.

2-(4-(трифторметил)-фенил)-1-фенилбензимидазол (tfbi)

Вещество очищали флэш-хроматографией (элюент – этилацетат:гексан 1:3 об.) с последующей перекристаллизацией из смеси дихлорметан:диэтиловый эфир.

Серый порошок, выход 56%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.92 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.71 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.60 – 7.47 (м, 5H), 7.41 – 7.23 (м, 5H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 150.23, 142.48, 136.92, 136.17, 133.03, 130.87, 130.54, 129.71, 129.22, 128.55, 126.95, 124.91, 124.87, 124.83, 124.80, 123.54, 122.94, 122.08, 119.70, 110.23.

2-антрацен-9-ил-1-фенилбензимидазол (anbi)

К раствору 20 ммоль 9-антраценкарбальдегида в этаноле добавляли 5 мл водного раствора Na₂S₂O₅ (1.9 г, 10 ммоль). Спустя полчаса перемешивания к полученной суспензии добавляли раствор *N*-фенил-*o*-фенилендиамина (1.47 г., 8 ммоль) в этаноле (15 мл). Смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 12 ч. Осадок отфильтровывали, растворяли в метилене, полученный раствор фильтровали через бумажный фильтр и перекристаллизовывали из смеси хлористый метилен:гексан (1:1 об.).

Желтый порошок, выход 47%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): δ 8.51 (c, 1H), 8.07 – 8.02 (м, 1H), 8.01 – 7.95 (м, 2H), 7.70 (дкв, *J* = 7.9, 1,0 Гц, 2H), 7.53 – 7.35 (м, 7H), 7.16 – 7.02 (м, 5H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 150.63, 143.15, 135.59, 135.47, 131.22, 130.43, 128.99, 128.69, 128.13, 127.59, 126.37, 125.51, 125.21, 124.91, 123.89, 123.13, 122.59, 119.95, 110.28.

Диметил 3,3'-(1-гидрокси-3-оксопроп-1-ен-1,3-диил)-дибензоат (dcmd)

Получен по методике, описанной в работе [196].

Серый порошок, выход 65%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 16.83 (c, 1H), 8.64 (c, 2H), 8.29 – 8.20 (м, 4H), 7.62 (т, J = 7.8 Гц, 2H), 6.95 (c, 1H), 3.99 (c, 6H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 184.56, 165.91, 135.24, 133.00, 131.09, 130.36, 128.59, 127.87, 93.03, 52.06.

HRMS (APPI) m/z: [M+H]⁺ расч. для С₁₉H₁₇O₆ 341.1026; получено 341.1025

Этерификацию карбоксизамещенных о-аминофенолов проводили следующим образом:

50 мг соответствующего карбоксизамещенного о-аминофенола растворяли в 10 мл метанола, в раствор добавляли каплю H₂SO₄ (конц.). Смесь кипятили в атмосфере аргона в течение 12 ч. К реакционной смеси добавляли насыщенный раствор Na₂CO₃ до достижения pH=7, после чего добавляли 15 мл воды, полученное твердое вещество отфильтровывали и сушили на воздухе.

Метил-4-((3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)амино)бензоат (^{Ph}AmPh^pCOOMe) Серый порошок, выход 78%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.94 – 7.86 (м, 2H), 7.04 (д, *J* = 2.3 Гц, 1H), 6.71 – 6.63 (м, 2H), 6.08 (с, 1H), 5.36 (с, 1H), 3.87 (с, 3H), 1.44 (с, 9H), 1.27 (с, 9H).

Метил-3-((3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксифенил)амино)бензоат (PhAmPhmCOOMe)

Осадок очищали колоночной хроматографией (хлористый метилен: гексан 1:1 об.).

Серый порошок, выход 25%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 7.55 – 7.50 (м, 1H), 7.44 (т, *J* = 2.0 Гц, 1H), 7.29 – 7.26 (м, 1H), 7.24 (с, 1H), 7.03 (д, *J* = 2.3 Гц, 1H), 6.83 – 6.78 (м, 1H), 6.30 (с, 1H), 5.14 (с, 1H), 3.90 (с, 3H), 1.46 (с, 9H), 1.27 (с, 9H).

Синтез хлоридных циклометаллированных комплексов иридия состава [Ir(L)₂Cl]₂ производили по следующей схеме:



Рис. 34. Схема синтеза бис-циклометаллированных хлоридов

Синтез проводили по общей методике, если не указано иное:

Гидрат трихлорида иридия (100 мг, 0.284 ммоль) смешивали с 0.852 ммоль соответствующего циклометаллируемого лиганда в смеси 2-этоксиэтанол:вода (3:1

об.), аргонировали и кипятили 12 ч в атмосфере аргона. Полученный осадок отфильтровывали, промывали гексаном и диэтиловым эфиром, сушили в вакууме при 50°С.

$[Ir(fphi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 49%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.96 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 8.78 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 8.69 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 8.11 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.99 – 7.88 (м, 4H), 7.88 – 7.82 (м, 2H), 7.78 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.63 – 7.55 (м, 4H), 7.49 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 7.31 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.20 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.34 – 6.21 (м, 4H), 6.11 (дд, *J* = 9.7, 2.2 Гц, 2H).

$[Ir(cphi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 17%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.93 (д, *J* = 7.3 Гц, 2Н), 8.78 (д, *J* = 8.1 Гц, 2Н), 8.69 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н), 8.12 – 8.07 (м, 2Н), 7.99 – 7.75 (м, 8Н), 7.63 – 7.55 (м, 4Н), 7.48 (т, *J* = 7.6 Гц, 2Н), 7.31 (т, *J* = 7.4 Гц, 2Н), 7.20 (д, *J* = 7.8 Гц, 2Н), 6.56 (дд, *J* = 8.5, 2.0 Гц, 2Н), 6.38 (д, *J* = 2.0 Гц, 2Н), 6.19 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н).

$[Ir(phi)_2Cl]_2$

Оранжево-красный порошок, получен в работе [8], выход 56%.

$[Ir(mphi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 24%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): δ 9.06 (дд, *J* = 8.2, 1.1 Гц, 2H), 8.77 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 8.67 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.11 (дт, *J* = 7.6, 1.6 Гц, 2H), 7.97 – 7.77 (м, 6H), 7.72 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.60 – 7.46 (м, 6H), 7.32 – 7.27 (м, 2H), 7.18 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.20 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.11 (дд, *J* = 8.8, 2.5 Гц, 2H), 6.01 (д, *J* = 2.4 Гц, 2H), 3.31 (с, 6H).

$[Ir(dmphi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 26%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): δ 9.79 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 9.09 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.78 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.68 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.34 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 8.17 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.98 (кв, *J* = 6.4 Гц, 4H), 7.89 – 7.74 (м, 8H), 7.66 (д, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.63 – 7.53 (м, 6H), 7.52 – 7.37 (м, 6H), 7.34 – 7.28 (м, 4H), 7.24 – 7.14 (м, 6H), 6.97 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 6.86 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 5.95 (с, 2H), 5.89 (с, 2H), 5.85 (с, 2H), 5.67 (с, 2H), 3.28 (с, 6H), 3.15 – 3.09 (м, 12H), 2.14 (с, 6H).

$[Ir(btbi)_2Cl]_2$

Желто-оранжевый порошок, выход 73%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₂Cl₂) 8.54 – 8.47 (м, 2H), 8.09 (д, *J* = 7.1 Гц, 2H), 7.89 (т, *J* = 6.8 Гц, 2H), 7.77 – 7.67 (м, 4H), 7.55 – 7.47 (м, 2H), 7.44 – 7.39 (м, 2H), 6.98 – 6.83 (м, 8H), 6.42 (ддд, *J* = 8.2, 7.1, 1.1 Гц, 2H), 5.78 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H).

$[Ir(nbi-1)_2Cl]_2$

Реакцию проводили в 2-этоксиэтаноле, к полученному красному раствору добавляли воду по каплям до выпадения оранжевого осадка. Осадок очищали колоночной хроматографией (хлористый метилен:гексан 3:1 об.), сушили в вакууме при 50°С.

Оранжевый порошок, выход 33%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃):8.58 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 7.91 – 7.79 (м, 2Н), 7.72 – 7.62 (м, 2Н), 7.42 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н), 7.39 – 7.32 (м, 4Н), 7.14 (д, *J* = 8.1 Гц, 4Н), 7.08 – 7.03 (м, 2Н), 6.95 – 6.87 (м, 4Н), 6.87 – 6.81 (м, 4Н), 6.67 (ддд, *J* = 8.3, 6.9, 1.2 Гц, 2Н), 6.30 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н).

$[Ir(nbi-2)_2Cl]_2$

Оранжевый порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CD₂Cl₂):8.81 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 8.09 – 8.03 (м, 2Н), 7.93 (тд, *J* = 7.7, 1.4 Гц, 2Н), 7.80 (тт, *J* = 7.5, 1.1 Гц, 2Н), 7.72 (тд, *J* = 7.7, 1.4 Гц, 2Н), 7.55 – 7.49 (м, 2Н), 7.19 – 7.12 (м, 2Н), 7.08 (с, 2Н), 7.06 – 6.96 (м, 6Н), 6.95 – 6.87 (м, 6Н), 6.43 (с, 2Н).

[Ir(phbi)₂Cl]₂

Реакцию проводили в 2-этоксиэтаноле, полученный осадок отфильтровывали, промывали гексаном и диэтиловым эфиром, сушили в вакууме при 50°С.

Оранжевый порошок, выход 88%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (C₆D₆): 8.42 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 8.19 (дд, *J* = 7.9, 1.5 Гц, 2H), 7.90 – 7.85 (м, 2H), 7.60 – 7.54 (м, 2H), 7.47 – 7.36 (м, 3H), 7.23 – 7.20 (м, 2H), 7.17 – 7.04 (м, 9H), 6.96 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 6.82 – 6.75 (м, 6H), 6.48 (тд, *J* = 7.8, 1.4 Гц, 2H)., 5.87 – 5.82 (м, 2H).

$[Ir(bni)_2Cl]_2$

Оранжевый порошок, выход 74%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 9.07 (c, 2H), 7.75 – 7.69 (м, 2H), 7.69 – 7.63 (м, 2H), 7.55 – 7.43 (м, 6H), 7.21 – 7.10 (м, 6H), 7.03 – 6.96 (м, 4H), 6.68 – 6.58 (м, 2H), 6.56

(c, 2H), 6.46 – 6.36 (м, 2H), 6.32 (дд, *J* = 7.9, 0.8 Гц, 2H), 5.90 (д, *J* = 17.8 Гц, 2H), 4.76 (д, *J* = 17.9 Гц, 2H).

$[Ir(fbi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.49 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 8.10 (с, 2H), 7.87 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 7.81 (т, *J* = 7.0 Гц, 2H), 7.75 – 7.57 (м, 14H), 7.52 – 7.46 (м, 2H), 7.44 – 7.34 (м, 8H), 7.29 (с, 2H), 7.08 (т, *J* = 7.8 Гц, 4H), 6.91 – 6.79 (м, 4H), 6.69 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 6.52 (дд, *J* = 8.7, 5.9 Гц, 2H), 6.18 (тд, *J* = 8.7, 2.5 Гц, 2H), 5.79 (дд, *J* = 10.3, 2.5 Гц, 2H).

$[Ir(3cbi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 55%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.51 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.91 – 7.80 (м, 4H), 7.75 – 7.69 (м, 2H), 7.69 – 7.62 (м, 2H), 7.38 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.93 – 6.88 (м, 2H), 6.83 (тд, *J* = 7.8, 7.4, 1.2 Гц, 2H), 6.74 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 6.45 (д, *J* = 2.2 Гц, 2H), 6.41 (дд, *J* = 8.4, 2.3 Гц, 2H), 6.04 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H).

$[Ir(3mbi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 57%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.59 (д, *J* = 7.5 Гц, 2H), 7.91 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.80 (тд, *J* = 7.7, 1.7 Гц, 2H), 7.69 – 7.57 (м, 4H), 7.45 – 7.38 (м, 2H), 6.91 – 6.76 (м, 4H), 6.75 – 6.69 (м, 2H), 6.18 – 6.11 (м, 4H), 6.09 – 6.02 (м, 2H), 3.27 (с, 6H).

$[Ir(dpbi)_2Cl]_2$

Вещество дополнительно очищали колоночной хроматографией (элюент – дихлорметан), после чего сушили в вакууме при 50°С.

Желтый порошок, выход 23%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (DMSO-d₆): 9.03 – 8.94 (м, 1Н), 8.84 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 8.04 (д, *J* = 8.7 Гц, 1Н), 7.92 – 7.67 (м, 7Н), 7.55 – 7.42 (м, 5Н), 7.26 – 7.14 (м, 9Н), 7.11 (д, *J* = 6.3 Гц, 2Н), 6.99 – 6.92 (м, 2Н), 6.94 – 6.86 (м, 3Н), 6.52 (д, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 6.46 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 6.03 (д, *J* = 1.5 Гц, 1Н).

$[Ir(tfbi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 68%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.48 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.91 – 7.78 (м, 4H), 7.71 (т, *J* = 7.4 Гц, 2H), 7.64 (тд, *J* = 7.7, 1.3 Гц, 2H), 7.35 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.99 – 6.91 (м, 2H), 6.91 – 6.82 (м, 2H), 6.77 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 6.73 – 6.68 (м, 2H), 6.60 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 6.36 (с, 2H).

$[Ir(hbi)_2Cl]_2$

Желтый порошок, выход 60%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.56 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.85 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 7.77 (т, *J* = 7.0 Гц, 2H), 7.68 – 7.54 (м, 5H), 7.33 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 6.81 – 6.73 (м, 4H), 6.65 (д, *J* = 7.2 Гц, 2H), 6.42 (д, *J* = 8.6 Гц, 2H), 5.99 (дд, *J* = 8.6, 2.5 Гц, 2H), 5.76 (д, *J* = 2.4 Гц, 2H), 3.19 – 3.05 (м, 4H), 1.28 – 1.21 (м, 4H), 1.20 – 1.09 (м, 4H), 1.05 – 0.94 (м, 8H), 0.79 (т, *J* = 7.3 Гц, 6H).

Синтез гетеролептических комплексов иридия с дикетонатными лигандами проводили по следующей схеме.



Рис. 35. Схема синтеза бис-циклометаллированных дикетонатных комплексов иридия(III)

Синтез комплексов 1 – 8, 10 проводили по общей методике:

Циклометалированный хлорид Ir(III) (1 ммоль), дикетон (2.5 ммоль) и K₂CO₃ (7 ммоль) смешивали в сухом ацетонитриле (8 мл) и кипятили в течение 16-20 ч в темноте в атмосфере аргона. Образовавшийся осадок (если не оговорено иное) отфильтровывали, промывали петролейным эфиром и водой и сушили в вакууме при 50°C.

[Ir(fphi)₂(mtpd)] (1)

Желто-оранжевый порошок, выход 72%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): δ 8.97 (д, *J* = 8.7 Гц, 1Н), 8.91 (д, *J* = 7.9 Гц, 1Н), 8.65 (д, *J* = 8.4 Гц, 2Н), 8.52–8.45 (м, 2Н), 8.12–8.08 (м, 1Н), 7.97 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.93– 7.81 (м, 9Н), 7.76–7.71 (м, 1Н), 7.57 (д, *J* = 7.9 Гц, 1Н), 7.50–7.43 (м, 2Н), 7.36 (д, *J* = 4.9 Гц, 1Н), 7.30–7.27 (м, 1Н), 7.25–7.17 (м, 4Н), 7.15–7.03 (м, 4Н), 6.90–6.77 (м, 4Н), 6.46– 6.34 (м, 4Н), 5.72 (с, 1Н), 3.88 (с, 3Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С. HRMS (API) m/z: [M]⁺ расч. для C₆₉H₄₃IrN₄O₄F₂S 1254.2602; получено 1254.2608. Т. пл.: 335 °С (разл.).

[Ir(cphi)₂(mtpd)] (2)

Оранжевый порошок, выход 70%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.91 (д, *J* = 7.4 Гц, 1Н), 8.86 (д, *J* = 7.3 Гц, 1Н), 8.64 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 8.52–8.44 (м, 2Н), 8.08–8.05 (м, 1Н), 8.00–7.80 (м, 10Н), 7.70– 7.65 (м, 1Н), 7.55–7.50 (м, 1Н), 7.50–7.44 (м, 2Н), 7.35 (дд, *J* = 5.0, 1.0 Гц, 1Н), 7.30–7.27 (м, 1Н), 7.26–7.04 (м, 10Н), 6.86–6.77 (м, 2Н), 6.67 (ддд, *J* = 8.5, 3.8, 2.2 Гц, 2Н), 6.39– 6.32 (м, 2Н), 5.67 (с, 1Н), 3.89 (с, 3Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С.

HRMS (API) m/z: [M]⁺ расч. для C₆₉H₄₃IrN₄O₄Cl₂S 1286.1997; получено 1286.2002.

Т. пл.: 345 °С (разл.).

$[Ir(phi)_2(mtpd)](3)$

Оранжевый порошок, выход 75%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 9.04 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н), 8.99 (д, *J* = 8.1 Гц, 1Н), 8.65 (д, *J* = 8.3 Гц, 2Н), 8.54–8.42 (м, 2Н), 8.10–8.07 (м, 1Н), 7.96 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.81– 7.92 (м, 9Н), 7.75–7.70 (м, 1Н), 7.61 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.46 (т, *J* = 7.6 Гц, 2Н), 7.33 (д, *J* = 4.4 Гц, 1Н), 7.30–7.28 (м, 1Н), 7.25–7.17 (м, 6Н), 7.16–7.09 (м, 3Н), 7.05 (т, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 6.87–6.76 (м, 2Н), 6.68–6.53 (м, 4Н), 6.51–6.40 (м, 2Н), 5.71 (с, 1Н), 3.87 (с, 3Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С. HRMS (API) m/z: [M]⁺ расч. для C₆₉H₄₅IrN₄O₄S 1218.2785; получено 1218.2794. Т. пл.: 306 – 307 °С.

[Ir(mphi)₂(mtpd)] (4)

Красный порошок, выход 73%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 9.06 (д, *J* = 7.6 Гц, 1Н), 9.01 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н), 8.64 (д, *J* = 8.3 Гц, 2Н), 8.51–8.43 (м, 2Н), 8.10–8.07 (м, 1Н), 7.96 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.90– 7.81 (м, 9Н), 7.73–7.67 (м, 1Н), 7.61 (д, *J* = 7.7 Гц, 1Н), 7.47–7.40 (м, 2Н), 7.33 (д, *J* = 4.6 Гц, 1Н), 7.25–7.14 (м, 5Н), 7.13–7.00 (м, 4Н), 6.84–6.76 (м, 4Н), 6.39 (д, *J* = 8.7 Гц, 2Н), 6.26–6.20 (м, 2Н), 5.71 (с, 1Н), 3.87 (с, 3Н), 3.39–3.33 (м, 6Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С. HRMS (API) m/z: [M]⁺ расч. для C₇₁H₄₉IrN₄O₆S 1278.3002; получено 1278.3005. Т. пл.: 275 – 276 °С.

[*Ir*(*dmphi*)₂(*mtpd*)] (5)

Темно-красный порошок, выход 56%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃):9.05 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 9.00 (д, *J* = 8.3 Гц, 1Н), 8.66 (д, *J* = 8.4 Гц, 2Н), 8.49 (т, *J* = 7.9 Гц, 2Н), 8.17–8.14 (м, 1Н), 7.99 (д, *J* = 7.8 Гц, 1Н), 7.94–7.81 (м, 9Н), 7.75–7.69 (м, 1Н), 7.65 (д, *J* = 7.6 Гц, 1Н), 7.48–7.42 (м, 2Н), 7.36 (д, *J* = 4.8 Гц, 1Н), 7.29–7.27 (м, 1Н), 7.26–7.14 (м, 7Н), 7.08 (т, *J* = 7.6 Гц, 1Н), 6.86–6.80 (м, 2Н), 6.77–6.73 (м, 2Н), 6.12–6.09 (м, 2Н), 5.78 (с, 1Н), 3.89 (с, 3Н), 3.39 (с, 6Н), 3.26–3.19 (м, 6Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С. HRMS (API) m/z: [M]⁺ расч. для C₇₃H₅₃IrN₄O₈S 1338.3214; получено 1338.3212.

Т. пл.: 275 – 276 °С.

[Ir(btbi)₂(mtpd)] (6)

После кипячения реакционную смесь растворяли в дихлорметане, отфильтровывали через бумажный фильтр и перекристаллизовывали из смеси метилен:гексан (1:1 об.), после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

Красный порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃):8.44 (т, *J* = 1.5 Гц, 1H), 8.09 (дт, *J* = 7.7, 1.5 Гц, 1H), 8.06 – 8.00 (м, 1H), 7.78 – 7.69 (м, 10H), 7.65 (дд, *J* = 3.7, 1.0 Гц, 1H), 7.58 – 7.50 (м, 3H), 7.44 – 7.38 (м, 3H), 7.25 – 7.16 (м, 4H), 7.07 – 6.98 (м, 5H), 6.77 – 6.70 (м, 2H), 6.59 – 6.53 (м, 3H), 3.92 (с, 3H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, б, м.д. (CDCl₃): 177.35, 173.09, 166.41, 162.85, 162.69, 150.75, 150.67, 146.44, 146.42, 142.63, 142.61, 141.55, 141.49, 140.56, 134.57, 134.52,
134.42, 131.29, 130.54, 129.70, 129.65, 129.08, 128.12, 127.73, 127.43, 127.34, 126.89, 125.85, 125.83, 124.75, 124.72, 124.02, 123.88, 122.95, 122.91, 121.95, 121.90, 121.69, 121.68, 121.28, 121.26, 115.44, 115.32, 109.83, 109.80, 94.83, 51.81.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₇H₃₇IrN₄O₄S₃ 1130.1601; Получено 1130.1616. Т. пл.: 243-244 °C.

$[Ir(nbi-1)_2(mtpd)](7)$

Оранжево-красный порошок, выход 48%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (C₆D₆):8.93 (т, *J* = 1.4 Гц, 1Н), 8.52 (д, *J* = 8.1 Гц, 1Н), 8.43 - 8.37 (м, 1Н), 8.25 (дт, *J* = 7.8, 1.5 Гц, 1Н), 8.08 (дт, *J* = 7.7, 1.4 Гц, 1Н), 7.60 (д, *J* = 8.5 Гц, 2Н), 7.48 - 7.41 (м, 3Н), 7.22 - 6.72 (м, 27Н), 6.52 - 6.48 (м, 1Н), 3.40 (с, 3Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 178.16, 173.78, 168.02, 167.90, 167.00, 157.47, 157.09, 147.39, 141.42, 141.29, 141.23, 138.90, 138.87, 136.58, 134.12, 133.99, 131.82, 130.93, 130.37, 130.32, 130.10, 130.03, 130.01, 129.64, 129.59, 129.34, 129.25, 129.18, 129.13, 128.61, 128.47, 128.46, 128.44, 127.95, 127.90, 127.73, 127.18, 126.67, 126.65, 126.63, 124.73, 124.60, 124.29, 124.27, 123.36, 123.20, 123.14, 121.94, 116.70, 116.57, 111.13, 111.08, 95.27, 52.24.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₁H₄₁IrN₄O₄S 1118.2476; Получено 1118.2511. Т. пл.: 320 °С (разл.).

$[Ir(nbi-2)_2(mtpd)](8)$

Полученную после синтеза смесь растворили в дихлорметане и отфильтровали через бумажный фильтр. Вещество очищали методом колоночной хроматографии (метилен:гексан (1:1 об.)) с последующей перекристаллизацией из смеси метилен:гексан (1:3 об.), после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

Красный порошок, выход 69%.

Спектр ЯМР 1Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.6 Гц, 1Н), 8.10 – 8.04 (м, 2Н), 7.88 – 7.84 (м, 1Н), 7.81 – 7.70 (м, 11Н), 7.67 (дд, *J* = 3.7, 1.1 Гц, 1Н), 7.42 – 7.35 (м, 2Н), 7.31 – 7.27 (м, 1Н), 7.27 – 7.24 (м, 1Н), 7.22 – 7.14 (м, 7Н), 7.13 – 7.07 (м, 5Н), 7.03 – 6.96 (м, 3H), 6.91 (д, *J* = 3.0, 1Н), 6.57 (с, 1Н), 3.89 (с, 3Н).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 177.46, 173.13, 166.51, 162.59, 162.42, 147.26, 141.29, 140.27, 140.20, 140.18, 140.08, 136.31, 136.29, 135.55, 135.53, 135.31, 134.04, 131.38, 131.35, 130.25, 130.03, 129.99, 129.70, 129.55, 128.56, 128.54, 128.50, 128.39, 128.37, 128.21, 128.08, 128.05, 127.36, 127.20, 126.47, 125.97, 125.95, 125.19,

124.20, 124.14, 124.02, 123.88, 123.07, 123.02, 121.88, 121.83, 116.87, 116.76, 110.16, 110.13, 95.08, 51.75.

HRMS (API) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₁H₄₁IrN₄O₄S 1118.2476; Получено 1118.2497. Т. пл.: 267 °С.

$[Ir(phbi)_2(mtpd)](9)$

Циклометалированный хлорид (1 ммоль) смешивали 1,1 с экв трифторметансульфоната серебра (1 М раствор в метаноле) в 10 мл сухого ацетонитрила и кипятили в течение часа в атмосфере аргона. После того, как раствор пожелтел (завершение реакции контролировали с помощью ТСХ), добавили 5 мл воды. Осадок фильтровали, растворяли в дихлорметане, избавлялись от нерастворимых примесей, упаривали и сушили в вакууме. К полученному бис-ацетонитрильному комплексу добавляли ароматический дикетон (2,1 экв.), К₂СО₃ (7 экв.) и 10 мл сухого ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 4 ч в атмосфере аргона. Полученный осадок отфильтровывали, промывали водой и сушили в вакууме при 50°С.

Темно-красный порошок, выход 71%

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃):8.73 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.22 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 8.12 (т, *J* = 1.4 Гц, 1H), 7.91 – 7.87 (м, 1H), 7.85 – 7.80 (м, 1H), 7.79 – 7.67 (м, 3H), 7.67 – 7.60 (м, 2H), 7.58 – 7.53 (м, 1H), 7.52 – 7.42 (м, 5H), 7.39 (с, 1H), 7.33 – 7.28 (м, 3H), 7.26 – 7.23 (м, 1H), 7.21 (дд, *J* = 3.7, 1.0 Гц, 1H), 7.17 (дд, *J* = 5.0, 1.0 Гц, 1H), 7.05 – 6.93 (м, 7H), 6.87 – 6.74 (м, 5H), 6.67 – 6.60 (м, 2H), 6.59 – 6.51 (м, 2H), 6.12 (с, 1H), 3.63 (с, 3H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 176.47, 172.98, 166.96, 148.56, 148.25, 147.92, 142.19, 142.00, 140.70, 140.68, 140.60, 138.52, 138.48, 138.42, 138.00, 136.69, 136.68, 134.99, 134.87, 133.50, 131.57, 130.49, 130.39, 130.29, 129.90, 129.86, 129.83, 129.77, 129.59, 129.01, 128.97, 128.91, 128.89, 128.63, 128.44, 128.21, 127.65, 127.63, 127.45, 127.37, 127.21, 127.12, 125.82, 125.75, 125.47, 125.40, 124.84, 124.66, 123.98, 123.90, 123.01, 122.82, 120.59, 120.35, 115.13, 110.47, 110.41, 92.80, 52.09.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₉H₄₅IrN₄O₄S 1218.2790; Получено 1218.2788.

Т. пл.: 286 °С

$[Ir(bni)_2(mtpd)](10)$

Оранжевый порошок, выход 76%.

Спектр ЯМР 1Н, δ, м.д. (CD₂Cl₂):8.48 (т, *J* = 1.6 Гц, 1Н), 8.29 (с, 1Н), 8.19 – 8.12 (м, 2Н), 8.08 – 8.01 (м, 1Н), 7.90 (д, *J* = 8.4 Гц, 2Н), 7.84 (д, *J* = 2.2 Гц, 2Н),.71 (дд, *J* =

3.8, 1.1 Гц, 1Н), 7.69 – 7.63 (м, 2Н), 7.58 (дд, *J* = 5.0, 1.1 Гц, 1Н), 7.51 (т, *J* = 7.8 Гц, 1Н), 7.45 – 7.22 (м, 16Н), 7.11 (дд, *J* = 5.0, 3.8 Гц, 1Н), 6.86 – 6.77 (м, 2Н), 6.72 – 6.61 (м, 4Н), 6.55 (с, 1Н), 6.20 – 6.01 (м, 4Н), 3.88 (с, 3Н).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С. HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₃H₄₅IrN₄O₄S 1146.2789; Получено 1146.2794. Т. пл.: 310 °С (разл.).

Фазовая чистота комплекса **10** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

[Ir(fbi)₂(mtpd)] (11):

Оранжевый порошок, выход 51%,

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.46 (т, *J* = 1.8 Гц, 1Н), 8.12 – 8.04 (м, 2Н), 7.73 – 7.62 (м, 12Н), 7.58 (д, *J* = 8.6 Гц, 1Н), 7.46 – 7.40 (м, 2Н), 7.24 – 7.18 (м, 2Н), 7.16 – 7.02 (м, 5Н), 6.61 (дт, *J* = 8.6, 5.5 Гц, 2Н), 6.54 (с, 1Н), 6.28 (тд, *J* = 8.9, 2.8 Гц, 2Н), 6.21 (дт, *J* = 10.0, 2.8 Гц, 2Н), 3.94 (с, 3Н).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₃H₃₅IrN₄O₄F₂S 1054.1977; Получено 1054.1986 Т. пл.: 284-285°С.

[Ir(3cbi)₂(mtpd)] (12):

Оранжевый порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.46 (т, *J* = 1.8 Гц, 1H), 8.14 – 8.07 (м, 1H), 8.07 – 8.03 (м, 1H), 7.77 – 7.58 (м, 14H), 7.47 – 7.40 (м, 2H), 7.25 – 7.21 (м, 2H), 7.19 – 7.07 (м, 4H), 7.06 – 7.02 (м, 1H), 6.61 – 6.52 (м, 5H), 6.47 (дд, *J* = 8.2, 1.5 Гц, 2H), 3.92 (с, 3H).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₃H₃₅IrN₄O₄Cl₂S 1086.1386; Получено 1086.1394 m.p. >330°C.

[Ir(3mbi)₂(mtpd)] (13)

Оранжево-красный порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.7 Гц, 1H), 8.11 – 8.05 (м, 2H), 7.76 – 7.62 (м, 14H), 7.44 – 7.39 (м, 2H), 7.24 – 7.17 (м, 2H), 7.16 – 7.06 (м, 4H), 7.03 (дд, *J* =

4.9, 3.7 Гц, 1Н), 6.52 (с, 1Н), 6.43 (дд, *J* = 8.3, 2.3 Гц, 2Н), 6.34 (дд, *J* = 8.4, 2.7 Гц, 2Н), 6.25 (дд, *J* = 5.5, 2.7 Гц, 2Н), 3.92 (с, 3Н), 3.37 – 3.35 (м, 6Н).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₅H₄₁IrN₄O₆S 1078.2376; Получено 1078.2371 Т. пл.: 290°С.

[Ir(dpbi)₂(mtpd)] (14)

Оранжево-красный порошок, выход 35%,

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.52 – 8.48 (м, 1H), 8.14 – 8.07 (м, 2H), 7.84 (д, J = 7.9 Гц, 1H), 7.72 – 7.64 (м, 10H), 7.60 – 7.53 (м, 2H), 7.47 – 7.38 (м, 2H), 7.23 – 7.08 (м, 16H), 7.04 (дд, J = 4.9, 3.8 Гц, 1H), 6.84 (дд, J = 5.9, 1.6 Гц, 2H), 6.81 – 6.76 (м, 2H), 6.68 (дд, J = 8.2, 3.7 Гц, 2H), 6.56 (с, 1H), 3.91 (с, 3H).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₅H₄₅IrN₄O₄S 1170.2791 Получено 1170.2816 Т. пл.: 242°С.

[Ir(3mbi)₂(dcmd)] (17)

Оранжевый порошок, выход 61%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.8 Гц, 2H), 8.13 – 8.06 (м, 4H), 7.74 – 7.60 (м, 12H), 7.43 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.23 – 7.17 (м, 2H), 7.13 – 7.08 (м, 4H), 6.58 (с, 1H), 6.45 (д, *J* = 8.4 Гц, 2H), 6.38 – 6.33 (дд, *J* = 8.4, 2.7 Гц, 2H), 6.26 (д, *J* = 2.7 Гц, 2H), 3.92 (с, 6H), 3.36 (с, 6H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 178.36, 166.49, 163.54, 153.57, 141.53, 140.06, 137.84, 135.95, 135.18, 134.72, 134.55, 131.30, 130.32, 129.89, 129.81, 129.66, 129.60, 128.23, 128.09, 128.04, 127.35, 123.70, 122.52, 116.12, 116.03, 109.95, 109.69, 95.97, 54.27, 51.78.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₉H₄₅IrN₄O₈ 1130.2867; Получено 1130.2886 Т. пл.: 283-284°С

[Ir(3cbi)₂(dcmd)] (18):

Желто-оранжевый порошок, выход 72%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (с, 2H), 8.12 (д, *J* = 7.7 Гц, 2H), 8.08 (д, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.77 – 7.70 (м, 6H), 7.68 – 7.57 (м, 6H), 7.45 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 7.23 (д, *J* = 7.3 Гц, 2H), 7.15 – 7.09 (м, 4H), 6.64 – 6.55 (м, 5H), 6.49 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 3.92 (с, 6H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 178.58, 166.40, 162.23, 145.91, 141.04, 139.66, 136.27, 135.92, 135.69, 134.62, 131.17, 130.58, 130.13, 130.06, 129.98, 129.78, 128.41, 128.16, 127.90, 127.70, 127.43, 125.39, 124.19, 124.04, 123.08, 116.04, 110.29, 95.77, 51.83.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₇H₃₉IrN₄O₆Cl₂ 1138.1866; Получено 1138.1861 Т. пл.: 296-297°С.

[Ir(btbi)₂(dcmd)] (19):

Оранжевый порошок, выход 57%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.48 – 8.43 (м, 2H), 8.13 – 8.09 (м, 2H), 8.08 – 8.02 (м, 2H), 7.82 – 7.69 (м, 10H), 7.53 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.46 – 7.37 (м, 4H), 7.25 – 7.15 (м, 4H), 7.04 – 6.99 (м, 4H), 6.77 – 6.72 (м, 2H), 6.64 (с, 1H), 6.59 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 3.91 (с, 6H).

Спектр ЯМР ¹³С{¹H}, δ, м.д. (CDCl₃): 178.55, 166.34, 162.81, 150.59, 146.39, 142.69, 141.48, 140.67, 134.56, 134.40, 131.27, 130.69, 129.77, 129.73, 129.70, 128.15, 127.74, 127.46, 125.83, 124.81, 123.94, 122.98, 122.00, 121.72, 121.33, 115.25, 109.89, 95.70, 51.81.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₁H₄₁IrN₄O₆S₂ 1182.2097; Получено 1182.2107 Т. пл.: 324-325°С.

[*Ir*(3*cbi*)₂(*pcmd*)] (23):

Оранжевый порошок, выход 58%,.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.5 Гц, 1Н), 8.07 (дд, *J* = 7.8, 1.5 Гц, 2H), 7.86 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 7.78 – 7.55 (м, 13H), 7.42 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.25 – 7.18 (м, 2H), 7.10 (дд, *J* = 8.1, 3.2 Гц, 4H), 6.84 (д, *J* = 9.0 Гц, 2H), 6.72 – 6.33 (м, 8H), 3.92 (с, 3H), 3.32 – 3.23 (м, 4H), 1.71 – 1.59 (м, 6H).

HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ Расч. для C₆₀H₄₇IrN₅O₄Cl₂ 1164.2635; Получено 1164.2613

Т. пл. >330°С

Фазовая чистота комплекса 23 была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено. Комплексы 15-16 были получены по следующей методике:

Циклометалированный хлорид (1 ммоль) смешивали 1.1 с экв трифторметансульфоната серебра (1 М раствор в метаноле) в 10 мл сухого ацетонитрила и кипятили в течение 16 часов в атмосфере аргона. Реакционную смесь отфильтровывали через бумажный фильтр, к раствору добавляли 5 мл воды. Осадок фильтровали, перекристаллизовывали из смеси дихлорметан/гексан, сушили в вакууме. К полученному бис-ацетонитрильному комплексу добавляли ароматический дикетон (2.1 экв.), K₂CO₃ (7 экв.) и 10 мл сухого ацетонитрила. Смесь кипятили в течение 16 ч в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавляли дихлорметан (10 мл), полученный раствор отфильтровывали через бумажный фильтр, вещество получали перекристаллизацией из смеси дихлорметан/гексан, после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

[Ir(tfbi)₂(mtpd)] (15):

Оранжевый порошок, выход 62%,

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.5 Гц, 1Н), 8.10 (дт, *J* = 7.8, 1.2 Гц, 1H), 8.09 – 8.04 (м, 1H), 77.79 – 7.60 (м, 12H), 7.60 – 7.53 (м, 2H), 7.48 – 7.40 (м, 2H), 7.31 – 7.26 (м, 1H), 7.22 – 7.16 (м, 1H), 7.18 – 7.10 (м, 3H), 7.05 (дд, *J* = 4.9, 3.8 Гц, 1H), 6.79 (д, *J* = 8.7 Гц, 2H), 6.71 – 6.63 (м, 4H), 6.58 (с, 1H), 3.92 (с, 3H).

НRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₅H₃₅IrN₄O₄F₆S 1154.1913; Получено 1154.1941; Т. пл.: 274°С.

[Ir(hbi)₂(mtpd)] (16):

Коричневый порошок, выход 27%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃): 8.47 (т, *J* = 1.5 Гц, 1H), 8.11 – 8.06 (м, 2H), 7.74 – 7.63 (м, 11H), 7.60 – 7.55 (м, 3H), 7.44 –7.39 (м, 2H), 7.16 – 7.01 (м, 7H), 6.57 – 6.50 (м, 3H),), 6.11 (дд, *J* = 8.6, 2.5 Гц, 2H), 6.10 – 6.04 (м, 2H)3.92 (с, 3H), 3.58 – 3.45 (м, 4H), 1.52 – 1.43 (м, 4H), 1.31 – 1.10 (м, 18H).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₅H₆₁IrN₄O₆S 1218.3942; Получено 1218.3963 Т. пл.: 169-171°С.

Комплексы 20-22 были получены по следующей методике:



Рис. 36. Схема синтеза *бис*-циклометаллированных комплексов иридия(III) с 4,4'дикарбокси-2,2'-бипиридином.

Циклометалированный хлорид Ir(III) (1 ммоль), 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин (2.5 ммоль) и 1.1 экв трифторметансульфоната серебра (1 М раствор в метаноле) смешивали в смеси хлороформ/метанол 1/1 об. (8 мл) и кипятили в течение 16-20 ч в темноте в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры к реакционной смеси добавляли дихлорметан (10 мл), полученный раствор отфильтровывали через бумажный фильтр, вещество получали перекристаллизацией из смеси дихлорметан/гексан, после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

$[Ir(3mbi)_2(dcbpy)]^+CF_3SO_3^-(20):$

Красный порошок, выход 52%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃:CD₃OD 6:1): 9.01 – 8.98 (м, 2Н), 8.38 (д, *J* = 5.6 Гц, 2Н), 8.05 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 2Н), 7.74 – 7.59 (м, 6Н), 7.51 – 7.41 (м, 4Н), 7.19 – 7.11 (м, 2Н), 7.03 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 6.95 – 6.86 (м, 2Н), 6.49 (дд, *J* = 8.3, 2.7 Гц, 2Н), 6.25 – 6.18 (м, 4Н), 5.63 (д, *J* = 8.3 Гц, 2Н), 3.31 (с, 6Н).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₂H₃₈IrN₆O₆ 1035.2481; Получено 1035.2476 Т. пл.: 215-216°С.

$[Ir(3cbi)_2(dcbpy)]^+CF_3SO_3^-(21):$

Оранжевый порошок, выход 55%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CD₃OD): 9.28 – 9.23 (м, 2Н), 8.53 (д, *J* = 5.6 Гц, 2Н), 8.22 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 2Н), 7.87 – 7.80 (м, 6Н), 7.70 – 7.64 (м, 4Н), 7.30 – 7.25 (м, 2Н), 7.14

(д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.09 – 7.01 (м, 2H), 6.89 (дд, *J* = 8.2, 2.2 Гц, 2H), 6.64 (д, *J* = 2.2 Гц, 2H), 6.45 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 5.88 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₀H₃₂IrN₆O₄Cl₂ 1043.1475; Получено 1043.1473 Т. пл.: 284-285°С

$[Ir(btbi)_2(dcbpy)]^+CF_3SO_3^-(22):$

Темно-красный порошок, выход 61%,

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CD₃OD): 9.34 – 9.29 (м, 2Н), 8.54 (д, *J* = 5.6 Гц, 2Н), 8.19 (дд, *J* = 5.6, 1.6 Гц, 2Н), 7.86 – 7.72 (м, 8Н), 7.66 (д, *J* = 8.1 Гц, 2Н), 7.61 – 7.54 (м, 2Н), 7.32 – 7.22 (м, 4Н), 7.19 – 7.11 (м, 2Н), 7.03 (ддд, *J* = 8.3, 6.6, 1.9 Гц, 2Н), 6.81 (ддд, *J* = 8.2, 7.1, 1.0 Гц, 2Н), 6.27 (д, *J* = 8.2 Гц, 2Н), 5.75 (д, *J* = 8.3 Гц, 2Н).

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₄H₃₄IrN₆O₄S₂ 1087.1713; Получено 1087.1719 Т. пл. >330°С.

[Ir(anbi)(anbi')Cl₂] (24)



Рис. 37. Схема синтеза комплекса 24.

Гидрат трихлорида иридия (0.050 г, 0.52 ммоль) и 2-(9-антраценил)-(1-фенил)бензимидазол (0.118 г, 1.17 ммоль) кипятили в течение 18 ч в смеси 2-этоксиэтанол:вода 3:1 об. (15 мл) в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученный темно-фиолетовый порошок отфильтровывали, промывали эфиром и сушили в вакууме при 50°С. Полученное вещество содержало незначительную примесь полимерных/олигомерных продуктов и непрореагировавшего лиганда.

Фиолетовый порошок, выход 49%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CDCl₃): 8.86 (д, *J* = 8.8 Гц, 1Н), 8.30 – 8.20 (м, 3Н), 8.13 (с, 1Н), 8.06 (д, *J* = 7.3 Гц, 1Н), 7.95 – 7.91 (м, 1Н), 7.65 – 7.56 (м, 4Н), 7.41 – 7.34 (м, 5Н), 7.30 – 7.28 (м, 2Н), 7.01 – 6.74 (м, 14Н), 6.52 (д, *J* = 8.2 Гц, 1Н), 6.42 (шир.с., 1Н), 6.31 (д, *J* = 8.0 Гц, 1Н), 6.07 (д, *J* = 8.4 Гц, 1Н), 5.10 (шир.с., 1Н).

HRMS (ESI) m/z: [M-Cl]⁺ Расч. для C₅₄H₃₅IrN₄Cl 967.2170; Получено 967.2176. [*Ir(anbi)(dcbpy)Cl₃*] (25)



Рис. 38. Схема синтеза комплексов 25 – 27.

Гидрат хлорида иридия(III) (0.100 г, 0.284 ммоль), 2-(9-антраценил)-(1-фенил)бензимидазол (0.105 г, 0.284 ммоль) и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридин (0.0692 г, 0.284 ммоль) кипятили в течение 16 ч в 2-этоксиэтаноле (10 мл) в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученное оранжевое твердое вещество отфильтровывали и промывали диэтиловым эфиром. Дополнительную порцию соединения получили путем упаривания фильтрата и его перекристаллизации из смеси дихлорметан:этанол 1:1 об. Полученные осадки сушили в вакууме при 50°С.

Оранжевый порошок, выход 33%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CDCl₃:CD₃OD 6:1): 9.81 (д, *J* = 6.0 Гц, 2H), 9.65 (д, *J* = 8.8 Гц, 1H), 8.23 (с, 1H), 7.61 (д, *J* = 8.5 Гц, 2H), 7.50 – 7.43 (м, 1H), 7.39 (д, *J* = 1.5 Гц, 2H), 7.36 – 7.28 (м, 3H), 7.20 – 7.12 (м, 2H), 7.13 – 7.06 (м, 2H), 6.93 – 6.85 (м, 3H), 6.81 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 6.68 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.57 – 6.53 (м, 2H).

HRMS (ESI) m/z: $[M-Cl]^+$ Расч. для $C_{39}H_{26}IrN_4O_4Cl_2$ 877.0943; Получено 877.0942 Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С.

Фазовая чистота комплекса 25 была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

[Ir(anbi)(dcmbpy)Cl₃] (26)

Гидрат хлорида иридия(III) (0.025 г, 0.071 ммоль), 2-(9-антраценил)-(1-фенил)бензимидазол (0.0263 г, 0.071 ммоль) и 4,4'-дикарбоксиметил-2,2'-бипиридин (0.0193 г, 0.071 ммоль) кипятили в течение 18 ч в 2-этоксиэтаноле (4 мл) в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученное красное твердое вещество отфильтровывали и промывали ледяным дихлорметаном, после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

Красный порошок, выход 25%.

Спектр ЯМР ¹Н (400 МГц, CDCl₃:CD₃OD 6:1) δ 9.74 (д, *J* = 6.0 Гц, 2H), 9.51 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H), 8.17 (с, 1H), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.40 – 7.33 (м, 3H), 7.25 – 7.22 (м, 2H), 7.12 – 6.98 (м, 5H), 6.85 (д, *J* = 8.0 Гц, 1H), 6.82 – 6.77 (м, 2H), 6.74 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 6.60 (т, *J* = 7.8 Гц, 2H), 6.46 (д, *J* = 7.6 Гц, 2H), 3.92 (с, 6H).

HRMS (ESI) m/z: [M-Cl]⁺ Расч. для C₄₁H₃₀IrN₄O₄Cl₂ 905.1274; Получено 905.1249.

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С.

Фазовая чистота комплекса 26 была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

[*Ir(anbi)(dmbpy)Cl*₃] (27)

Гидрат хлорида иридия(III) (0.025 г, 0.071 ммоль), 2-(9-антраценил)-(1-фенил)бензимидазол (0.0263 г, 0.071 ммоль) и 4,4'-диметил-2,2'-бипиридин (0.0131 г, 0.071 ммоль) кипятили в течение 18 ч в 2-этоксиэтаноле (4 мл) в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученное оранжевое твердое вещество отфильтровывали и промывали ледяным дихлорметаном и диэтиловым эфиром, после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

Оранжевый порошок, выход 41%.

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектров ЯМР 1 H и 13 C.

HRMS (ESI) m/z: [M-Cl]⁺ Расч. для С₃₉Н₃₀IrN₄Cl₂ 817.1477; Получено 817.1457.

Фазовая чистота комплекса 27 была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.



Рис. 39. Схема синтеза комплекса 28.

$2(Hanbi)^+ [Ir_2(bpmy)Cl_8]^{2-} (28):$

Гидрат хлорида иридия(III) (0.025 г, 0.071 ммоль), 2-(9-антраценил)-(1-фенил)бензимидазол (0.0263 г, 0.071 ммоль) и 2,2'-бипиримидин (0.0056 г, 0.0355 ммоль) кипятили в течение 18 ч в 2-этоксиэтаноле (3 мл) в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры полученное коричневое твердое вещество отфильтровывали и промывали ледяным дихлорметаном и диэтиловым эфиром, после чего осадок сушили в вакууме при 50°С.

Коричневый порошок, выход 55%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CD₃CN): 9.72 (д, *J* = 5.7 Гц, 4H), 8.87 (с, 2H), 8.21 – 8.14 (м, 4H), 8.12 (д, *J* = 7.9 Гц, 2H), 7.85 (т, *J* = 5.8 Гц, 2H), 7.82 – 7.69 (м, 8H), 7.66 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.63 – 7.57 (м, 8H), 7.39 – 7.21 (м, 10H).

Комплекс оказался недостаточно растворим для регистрации спектра ЯМР ¹³С.

Комплексы с аминофенольными/катехолатными лигандами были получены по следующей методике:



Рис. 40. Схема синтеза комплексов 29 - 34.

Циклометалированный хлорид Ir(III) (1 ммоль) и соответствующий *о*аминофенол/*о*-катехол (2 экв) смешивали в смеси хлороформ/этанол 3/1 об. (10 мл) и насыщали аргоном. К полученной взвеси добавляли раствор триэтиламина (2.1 экв.) в дегазированном этаноле, после чего реакционную смесь кипятили в течение 16-48 ч в темноте в атмосфере аргона. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали через бумажный фильтр и оставляли перемешиваться на воздухе до интенсивного потемнения раствора, после чего медленно упаривали на воздухе до выпадения кристаллического осадка. Полученный осадок отфильтровывали и сушили в вакууме при 50°С.

[Ir(btbi)₂(cat)] (29):

Темно-зеленый порошок, выход 75%.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₆H₄₆IrN₄O₂S₂ 1063.2687; Получено 1063.2723.

Фазовая чистота комплекса **29** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

$[Ir(btbi)_2(^{Ph}AmPh)](30):$

Темно-коричневый порошок, выход 70%.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₂H₅₁IrN₅OS₂ 1138.3161; Получено 1138.3172.

Фазовая чистота комплекса **30** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

$[Ir(btbi)_2(^{Ph}AmPh^{pCOOMe})]$ (31):

Темно-коричневый порошок, выход 74%.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₄H₅₃IrN₅O₃S₂ 1196.3216; Получено 1196.3225.

Фазовая чистота комплекса **31** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

$[Ir(btbi)_2(^{Ph}AmPh^{mCOOMe})]$ (32):

Темно-коричневый порошок, выход 74%.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₆₄H₅₃IrN₅O₃S₂ 1196.3216; Получено 1196.3212

[Ir(pbi)₂(cat)] (33):

Кристаллический осадок был получен с помощью дополнительной перекристаллизации из смеси дихлорметан:гексан и высушивания в вакууме при 50°С.

Зеленый порошок, выход 70%.

HRMS (ESI) m/z: [M+H]⁺ Расч. для С₅₂Н₄₆IrN₄O₂H 952.3327; Получено 952.3323.

Фазовая чистота комплекса **33** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

$[Ir(pbi)_2(^{Ph}AmPh)](34)$:

Темно-фиолетовый порошок, выход 73%.

HRMS (ESI) m/z: [M]⁺ Расч. для C₅₈H₅₁IrN₅O 1026.3722; Получено 1026.3722.

Фазовая чистота комплекса **34** была подтверждена с помощью РФА. Дифракционная картина была полностью проиндицирована, примесных фаз не обнаружено.

Гидролиз сложноэфирной группы в комплексах 1 – 7, 9, 17, 19, 31, 32



Рис. 41. Схема гидролиза сложноэфирной группы в комплексах.

5 мг соответствующего комплекса смешивали с 40% водным раствором гидроксида тетра-*н*-бутиламмония (2.5 экв.) в ацетонитриле и перемешивали в атмосфере аргона в течение 30-60 мин (ход реакции контролировали с помощью TCX). Затем упаривали растворитель, полученное твердое вещество промывали водой и сушили на воздухе. В ряде случаев полученные соли содержали небольшой остаток гидроксида тетра-*н*-бутиламмония.

1H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 9.03 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 8.98 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 8.72 (дд, *J* = 8.0, 4.9 Гц, 2H), 8.64 – 8.55 (м, 2H), 8.19 (с, 1H), 8.14 (д, *J* = 4.7 Гц, 2H), 8.02 – 7.88 (м, 10H), 7.56 – 7.49 (м, 3H), 7.43 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.36 – 7.24 (м, 5H), 7.20 – 7.11 (м, 3H), 7.05 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 6.93 – 6.84 (м, 4H), 6.47 – 6.40 (м, 4H), 5.95 (с, 1H).

2H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 9.01 – 8.93 (м, 2H), 8.72 (дд, *J* = 8.3, 3.8 Гц, 2H), 8.59 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 8.30 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 8.24 (с, 1H), 8.14 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 8.06 – 7.84 (м, 10H), 7.56 – 7.48 (м, 3H), 7.34 – 7.14 (м, 10H), 7.12 – 7.01 (м, 2H), 6.88 – 6.82 (м, 2H), 6.71 (дд, *J* = 8.5, 2.1 Гц, 2H), 6.40 (дд, *J* = 8.5, 2.7 Гц, 2H), 5.88 (с, 1H).

3H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 9.14 – 9.04 (м, 2H), 8.72 (дд, *J* = 8.1, 4.5 Гц, 2H), 8.59 (дд, *J* = 8.3, 5.0 Гц, 2H), 8.33 – 8.26 (м, 1H), 8.22 (с, 1H), 8.13 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 8.01 – 7.87 (м, 9H), 7.54 – 7.48 (м, 3H), 7.36 – 7.13 (м, 11H), 7.09 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.02 (т, *J* = 7.7 Гц, 1H), 6.88 – 6.81 (м, 2H), 6.66 – 6.55 (м, 4H), 6.45 – 6.39 (м, 2H), 5.90 (с, 1H).

4H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 9.15 – 9.07 (м, 2H), 8.71 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 8.59 (т, *J* = 7.9 Γц, 2H), 8.29 (д, *J* = 8.7 Гц, 1H), 8.23 (с, 1H), 8.10 (т, *J* = 7.6 Γц, 1H), 8.01 – 7.83 (м, 9H), 7.54 – 7.45 (м, 3H), 7.33 – 7.22 (м, 6H), 7.20 – 7.12 (м, 2H), 7.06 (дт,

J = 20.8, 7.8 Гц, 2H), 6.88 – 6.81 (м, 2H), 6.69 (т, *J* = 2.4 Гц, 2H), 6.37 (дд, *J* = 8.7, 3.6 Гц, 2H), 6.25 (дт, *J* = 8.9, 2.9 Гц, 2H), 5.90 (с, 1H), 3.46 – 3.38 (м, 6H).

5H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 9.17 – 9.09 (м, 2H), 8.73 (дд, *J* = 8.2, 5.2 Гц, 2H), 8.61 (д, *J* = 8.3 Гц, 2H), 8.38 – 8.30 (м, 1H), 8.18 (с, 1H), 8.15 – 8.08 (м, 1H), 8.05 – 7.87 (м, 9H), 7.55 – 7.45 (м, 3H), 7.35 – 7.24 (м, 8H), 7.13 – 7.00 (м, 2H), 6.94 – 6.83 (м, 2H), 6.72 – 6.68 (м, 2H), 6.07 – 6.03 (м, 2H), 5.92 (с, 1H), 3.30 (с, 6H), 3.22 – 3.14 (м, 6H).

6H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 8.32 (т, *J* = 1.6 Гц, 1H), 8.08 – 8.04 (м, 1H), 8.04 – 7.97 (м, 1H), 7.92 – 7.71 (м, 11H), 7.65 – 7.60 (м, 2H), 7.58 (дд, *J* = 5.0, 1.0 Гц, 1H), 7.51 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 7.45 (д, *J* = 8.1 Гц, 1H), 7.33 – 7.24 (м, 5H), 7.12 – 7.04 (м, 5H), 6.84 (т, *J* = 7.6 Гц, 2H), 6.69 (с, 1H), 6.57 (дд, *J* = 8.2, 0.6 Гц, 2H).

7H-**TBA**⁺; Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 8.31 (т, *J* = 1.6 Гц, 1H), 8.02 – 7.97 (м, 1H), 7.77 – 7.64 (м, 5H), 7.59 – 7.41 (м, 15H), 7.37 – 7.29 (м, 3H), 7.22 (т, *J* = 7.6 Гц, 1H), 7.20 – 7.14 (м, 2H), 7.12 – 7.00 (м, 5H), 6.81 – 6.73 (м, 4H), 6.66 (с, 1H).

9H⁻TBA⁺; Спектр ЯМР 1Н, δ, м.д. (CD₃CN): 8.73 (дд, J = 8.0, 4.9 Гц, 2H), 8.27 – 8.20 (м, 2H), 8.12 (т, J = 1.5 Гц, 1H), 7.99 – 7.90 (м, 2H), 7.87 – 7.77 (м, 3H), 7.71 – 7.64 (м, 2H), 7.60 – 7.55 (м, 4H), 7.55 – 7.48 (м, 2H), 7.45 – 7.36 (м, 3H), 7.35 – 7.27 (м, 3H), 7.25 – 7.22 (м, 1H), 7.05 – 7.00 (м, 4H), 6.97 (ддд, J = 7.1, 6.0, 1.0 Гц, 2H), 6.86 – 6.82 (м, 1H), 6.82 – 6.73 (м, 5H), 6.72 – 6.69 (м, 1H), 6.65 – 6.50 (м, 3H), 6.25 (c, 1H).

2(ТВА)⁺(17Н)²⁻: выход 91%.

Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (CD₃CN): 8.35 – 8.30 (м, 2Н), 8.04 (дт, *J* = 7.5, 1.4 Гц, 2Н), 7.93 – 7.86 (м, 2Н), 7.87 – 7.79 (м, 2Н), 7.80 – 7.69 (м, 8Н), 7.67 – 7.63 (м, 2Н), 7.32 – 7.22 (м, 4Н), 7.18 – 7.10 (м, 4Н), 6.66 (с, 1Н), 6.43 (д, *J* = 8.4 Гц, 2Н), 6.36 (дд, *J* = 8.4, 2.7 Гц, 2Н), 6.20 (д, *J* = 2.7 Гц, 2Н), 3.36 (с, 6Н), 3.12 – 3.00 (м, 16Н), 1.64 – 1.51 (м, 16Н), 1.39 – 1.28 (м, 16Н), 0.94 (т, *J* = 7.3 Гц, 24Н).

2(ТВА)⁺(**19Н**)^{2–}: выход 55%.

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д. (CD₃CN): 8.33 (c, 2H), 8.11 – 7.99 (м, 4H), 7.88 – 7.74 (м, 10H), 7.62 (д, *J* = 8.0 Гц, 2H), 7.49 (д, *J* = 8.2 Гц, 2H), 7.33 – 7.23 (м, 6H), 7.12 – 7.05 (м, 4H), 6.89 – 6.81 (м, 2H), 6.71 (c, 1H), 6.61 (д, *J* = 8.1 Гц, 2H), 3.15 – 2.97 (м, 16H), 1.65 – 1.52 (м, 16H), 1.41 – 1.29 (м, 16H), 0.96 (т, *J* = 7.3 Гц, 24H).

4. Обсуждение результатов.

4.1. Синтез и структуры бис-циклометаллированных хлоридов

Первоначальные попытки проведения реакции гидрата трихлорида иридия со стерически нагруженными в N-координированном фрагменте 2арилфенантроимидазолами сопровождались нетипично низкими выходами целевых циклометаллатов (10-15%) и выпадением иридиевой черни. Использование свежеперегнанного 2-этоксиэтанола позволило повысить выходы реакции, однако они все равно не превышали 50%.

При этом циклометаллирование лигандов, в которых реализуется менее значительное расширение сопряженной системы (причем как в C, так и в N-фрагменте) - btbi, nbi-2 и bni, происходило в стандартных условиях[38] с выходами 73, 63 и 74%, соответственно. Более сложная картина наблюдалась при проведении такой реакции с 2-(1-нафтил)-1-фенилбензимидазолом (nbi-1). По данным ЯМР ¹Н полученный осадок представлял собой в основном смесь двух продуктов, при этом разделить их методом колоночной хроматографии и/или перекристаллизации не удавалось. Было сделано предположение, что данные продукты являются изомерами, отличающимися способом координации циклометаллированного лиганда И, как следствие, размером металлоцикла. При этом, по данным литературы [43], повышение температуры реакции должно приводить к образованию единственного продукта, обладающего пятичленным металлоциклом. Действительно, проведение реакции в чистом 2этоксиэтаноле позволяет выделить единственный продукт с выходом 33% (его сигналы в спектре ЯМР ¹Н частично совпадают со спектром исходно полученной смеси) (рис. 42). Уширение двух сигналов с химсдвигами 7.85 и 7.68 м.д. в спектре этого соединения, по-видимому, происходит вследствие затрудненного вращения Nфенильного фрагмента, что может происходить только в хлориде с пятичленными металлоциклами.



Рис.42. Спектры ¹Н ЯМР димера [Ir(nbi-1)₂Cl]₂ с шестичленным металлоциклом (зеленая линия), с пятичленным металлоциклом (красная линия) и смеси, полученной при проведении реакции циклометаллирования в смеси 2-этоксиэтанол/вода (синяя

линия).



Рис.43. Молекулярные структуры [Ir(fphi)₂Cl]₂, [Ir(cphi)₂Cl]₂, [Ir(mphi)₂Cl]₂ и [Ir(dmphi)₂Cl]₂. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Реакция более стерически загруженного в С-фрагменте 1-фенил-2-(9фенантренил)-бензимидазола (phbi) в стандартных условиях привела к более сложной смеси продуктов, спектр ЯМР ¹Н которой не поддавался интерпретации. При этом результатом кипячения в чистом 2-этоксиэтаноле является осадок, спектр ЯМР ¹Н которого явно указывает на единственность продукта, а отсутствие уширенных сигналов свидетельствует об образовании в нем шестичленных металлоциклов.

Ранее было показано, что в случае использования незамещенного 1,2дифенилфенантроимидазола (phi) продукт циклометаллирования имеет мономерную структуру, обладая нехарактерными для иона иридия(III) координационным числом 5 и геометрией тригональной бипирамиды [8]. В свою очередь, кристаллографический анализ продуктов реакции с замещенными фенантроимидазолами показал, что они обладают классической димерной структурой, но со значительным изгибом фенантренового фрагмента относительно циклометаллированного кольца (рис. 43). Таким образом, при циклометаллировании таких лигандов образуются или структуры с координационно ненасыщенным металлоцентром, или структуры с существенным искажением октаэдрической геометрии металла и заметным искривлением органических лигандов, что, по-видимому, обуславливает меньшую устойчивость таких комплексов по сравнению с аналогами без стерических напряжений и, как следствие, систематически низкие выходы реакции циклометаллирования.

В полученных димерных структурах наблюдается внутримолекулярный πстэкинг между фенантреновыми фрагментами координированных к соседним ионам иридия лигандов (расстояния между кольцами находятся в диапазоне 3.339(5) – 3.384 (6)Å). Вероятно, это взаимодействие оказывает стабилизирующее действие, за счет которого сами фенантреновые фрагменты остаются плоскими.

Упаковка молекул мономерного хлорида в кристалле формируется множеством С-Н··· и п-п взаимодействий и оказывается устойчивой не только после удаления молекул растворителя из полостей, но и после проведения реакции замещения хлорида на йодид в монокристалле. В свою очередь, димерные хлориды в монокристаллах связаны между собой в основном слабыми взаимодействиями, формируя рыхлые упаковки с пустотами, заполненными неупорядоченными молекулами растворителя. В растворе хлоридов со столь нагруженными в N-фрагменте лигандами существует мономер-димерное равновесие[211], и молекулярная структура выпадающего в осадок комплекса (мономера или димера) определяет особенности кристаллической упаковки. Отсутствие заместителей В 1,2-дифенилфенантроимидазоле позволяет соответствующему бис-циклометаллированному хлориду сформировать плотную упаковку, в то время как замещенные лиганды этого, по-видимому, не допускают, и в осадок выпадает менее растворимая в данном случае димерная структура.



Рис.44. Молекулярные структуры [Ir(btbi)₂Cl]₂, [Ir(nbi-2)₂Cl]₂, [Ir(phbi)₂Cl]₂ и [Ir(bni)₂Cl]₂. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Рентгеноструктурный анализ циклометаллированных хлоридов с другими бензимидазольными лигандами показывает, что они также обладают димерной структурой (рис. 44). При этом продукт с фенантреновым бензимидазолом ожидаемо содержит только шестичленные металлоциклы, в то время как для остальных наблюдается образование стандартных пятичленных металлоциклов. Данные структуры стабилизированы в том числе за счет внутримолекулярных $\pi - \pi$ взаимодействий, которые, по-видимому, оказываются сильнее для [Ir(bni)₂Cl]₂ (d_{л-} $\pi = 3.3995(16)$ Å), чем для [Ir(btbi)₂Cl]₂ и [Ir(nbi-2)₂Cl]₂ (среднее значение d_{π-π} составляет 3.509 и 3.570 Å, соответственно). Координированный bni практически плоский – двугранный угол между крайними бензольными кольцами не превышает 9°), в то время как nbi-2 и btbi оказываются слегка изогнуты со средним межплоскостным углом в 13° и максимальным, достигающим 22.25(8)°. Фенантреновый фрагмент phbi в $[Ir(phbi)_2Cl]_2$ оказывается повернут на 42.5° относительно бензимидазольного, что на ~19° больше, чем в структуре свободного лиганда, что указывает на значительный поворот данного фрагмента при образовании связи Ir-C. Эти димерные соединения образуют относительно рыхлые кристаллические упаковки, стабилизированные слабыми $\pi - \pi$ и С-H··· π взаимодействиями, с молекулами растворителя дихлорметана, хлороформа и/или ацетонитрила, лежащими в полостях и/или каналах. Стоит отметить, что в то время как в литературе описаны мономерные ацетонитрильные аддукты состава [IrL₂Cl(CH₃CN)], образующиеся при перекристаллизации соответствующих фенил-пиридиновых[39] или арил-бензимидазольных хлоридных димеров[196], перекристаллизация [Ir(phbi)₂Cl₂] даже из горячего ацетонитрила не сопровождается разрушением димера, и в осадок выпадает сольватоморф исходного вещества, что указывает на устойчивость этого димера к лигандному обмену.

Интересными оказались результаты анализа продуктов, изначально полученных при циклометаллировании nbi-1 и phbi в смеси 2-этоксиэтанол/вода. В первом случае весь полученный осадок ввели в реакцию с дикетонатным лигандом, результатом которой стало образование красного раствора и оранжевого осадка. И если спектр ЯМР ¹Н красного раствора оказался неинтерпретируемым, то сигналы в спектре осадка точно повторяли второй набор сигналов смеси и были, таким образом, отнесены димерному комплексу с шестичленными металлоциклами. Более того, при перекристаллизации осадка были получены пригодные для РСА кристаллы, анализ которых подтвердил предполагаемую димерную структуру с шестичленными металлоциклами (рис. 45). Во втором случае примесные кристаллы побочного продукта удалось получить из ЯМР ампулы с растворенным после проведения циклометаллирования оказался несимметричный осадком; ИМ моноциклометаллированный состава [Ir(C,N-phbi)(N,C-phbi)'(µ-Cl)₃Ir(C,Nкомплекс phbi)Cl] (рис. 45). В этом удивительном соединении каждый ион иридия находится в геометрии искаженного октаэдра с одним циклометаллированным лигандом и тремя мостиковыми хлоридами, занимающими общую грань октаэдров. Оставшуюся позицию вокруг первого металла занимает phbi, координированный только атомом азота, а координационное окружение второго иона иридия(III) дополняется хлоридным лигандом. Такой тип димерных цилометаллированных комплексов иридия(III) ранее описан не был.



Рис.45. Молекулярные структуры димера [Ir(nbi-1)₂Cl]₂ с шестичленным металлоциклом (слева) и побочного продукта, полученного при циклометаллировании phbi (справа). Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Расстояния Ir–Cl в данной структуре изменяются в диапазоне от 2.3467(9) до 2.6399(10) Å, при этом наиболее длинные связи располагаются напротив металлированных атомов углерода из-за *транс*-эффекта. В кристалле эти димерные молекулы упакованы за счет многочисленных С–H… π контактов, образуя полости, заполненные молекулами хлороформа.

Поскольку тип координации лигандов и геометрия фрагмента [Ir(C^N)₂]⁺ фиксируются именно на стадии циклометаллирования (расщепление димера под действием координирующих лигандов, как правило, протекает при значительно более низких температурах, поэтому вероятность переметаллирования ничтожна[212]), изучение структур полученных продуктов является важным шагом в исследовании влияния размера сопряженной системы на свойства разнолигандных комплексов иридия(III). Анализ данного набора структур показывает, что постепенное увеличение размера полиароматических фрагментов сначала приводит к появлению структурных искажений, тогда как классические состав и структура бис-циклометаллированных димеров с мостиковыми атомами хлора при этом сохраняются. Дальнейшее увеличение размера *п*-сопряженных фрагментов приводит систему в «пограничное» состояние, где наблюдаются или значительное усиление степени искажения лигандных фрагментов, или изменение типа координации С^N лиганда. При этом на примере испытанных нами лигандов показаны как возможность изменения геометрии иона (образование тригонально-пирамидального бисцентрального циклометаллированного комплекса), так и возможность изменения состава продукта (образование моно-циклометаллированного комплекса).

Реакции «стандартных» арил-замещенных 1-фенил-2-арилбензимидазолов с трихлоридом иридия на первый взгляд проходят совершенно обычным образом, характеризация продуктов реакции методом спектроскопии ЯМР ¹Н подтверждает образование бис-циклометаллированного ядра, а рентгеноструктурный анализ ряда производных подтверждает образование ожидаемой димерной структуры (рис. 46).



[lr(3cbi)₂Cl]₂ [lr(dpbi)₂Cl]₂ [lr(3mbi)₂Cl]₂ Рис.46. Молекулярные структуры [lr(3cbi)₂Cl]₂, [lr(dpbi)₂Cl]₂, [lr(3mbi)₂Cl]₂ Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

В таких димерных комплексах циклометаллированные лиганды не создают существенных пространственных затруднений, а длины связей Ir–C, Ir–N и Ir–Cl находятся в пределах известных значений и составляют 1.988(3)-2.022(6), 2.027(5)-2.070(5) и 2.493(2)-2.541(2) Å, соответственно.

Однако реакция с 3-фторзамещенным бензимидазолом приводит к получению осадка, в спектре ЯМР ¹Н которого наблюдаются нехарактерно сложные мультиплеты по сравнению с продуктами реакций с 3-хлорзамещенным и 3-метоксизамещенным бензимидазолами, даже учитывая расщепление на атоме фтора (рис. 47). Рентгеноструктурный анализ выявляет, что, хотя бис-циклометаллированный димер и образуется, полученный кристалл является сокристаллом двух изомеров, различающихся положением атома фтора по отношению к связи Ir-C (napa- и opmoположение, соответственно), в соотношении 4:1 (рис. 48). Образование такого сокристалла можно объяснить большой структурной схожестью двух изомеров, хотя их соотношение в растворе определить не представляется возможным из-за большой степени перекрывания сигналов в спектре ЯМР ¹Н. В литературе известны кристаллические структуры, в которых атом фтора в похожих металлированных фрагментах находится как в *орто*-, так и в *пара*-положении к связи Ir-C[213-215], что говорит о том, что для компактного электроноакцепторного фторного заместителя

имеют место конкурентные стерический и электронный эффекты, приводящие к образованию различных продуктов (или к смеси продуктов, как в данном случае).



2 9.1 9.0 8.9 8.8 8.7 8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0 6.9 6.8 6.7 6.6 6.5 6.4 6.3 6.2 6.1 6.0 5.9 5.8 5.7 5.6 f.1 (m)

Рис.47. Ароматическая область спектров ЯМР ¹Н димеров [Ir(3fbi)₂Cl]₂ (синяя линия) [Ir(3cbi)₂Cl]₂ (зеленая линия) и [Ir(3mbi)₂Cl]₂ (красная линия) (400 МГц, 298K, CDCl₃).



Рис.48. Молекулярная структура [Ir(3fbi)₂Cl]₂, Молекулы сольватного растворителя и атомы водорода не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

4.2. Синтез и структуры гетеролептических бис-циклометаллированных комплексов с 1,3-дикетонатами / 2,2'-бипиридинами



Рис. 49. Синтез комплексов 1 – 19, 23.



Рис. 50. Синтез комплексов 20 – 22.

Полученные циклометаллированные хлориды взаимодействовали с ßдикетонами в присутствии избытка карбоната калия в ацетонитриле (рис. 49). Интересно, что фенантроимидазольные димеры, равно как и большинство димеров с бензимидазольными лигандами вступали в реакцию сравнительно быстро (времена полного превращения димеров составляли до 12 часов), в то время как [Ir(phbi)₂Cl]₂, содержащий шестичленные металлоциклы, реагировал с 1,3-дикетоном очень медленно. Кипячение реакционной смеси в ацетонитриле в течение 72 ч не привело к конверсии исходного хлорида. Данное наблюдение полной согласуется с вышеописанным экспериментом ПО введению смеси изомеров с циклометаллированным nbi-1 в реакцию с β-дикетоном. По-видимому, именно образование шестичленного металлоцикла приводит к резкому падению реакционной способности соответствующего хлоридного димера. В связи с этим было осуществлено изменение методики: $[Ir(phbi)_2Cl]_2$ первоначально вводили В реакцию с трифторметансульфонатом серебра(I) в ацетонитриле для эффективного удаления хлоридов из координационной сферы иридия и получения лабильного комплекса предположительного состава [Ir(phbi)₂(CH₃CN)₂]⁺(CF₃SO₃)⁻. Данный интермедиат не охарактеризовывали, и уже его реакция с β-дикетоном в присутствии карбоната калия проходила быстро (в течение 4 ч) с получением продукта с высоким (71%) выходом. Схожее изменение методики произвели для синтеза комплексов, содержащих трифторметил и гексилоксизаместители, в этих случаях изменения были вызваны тем, что при проведении реакции непосредственно с хлоридным димером очистка целевого соединения была затруднена, и выход реакции стремился к нулю.

Комплексы 20 – 22 были синтезированы реакцией димеров с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином (dcbpy) в присутствии небольшого избытка трифлата серебра. В реакционной смеси таким образом одновременно происходит отщепление хлоридных лигандов солью серебра и координация дополнительного лиганда, что позволяет проводить реакцию в мягких условиях (кипячение в смеси хлороформ : метанол).

Целевые комплексы 1 – 23 были охарактеризованы спектроскопией ЯМР ¹Н, (частично) ¹H,¹H-COSY и ¹³C, масс-спектрометрией высокого разрешения, а также (частично) РСА и РФА.

Для комплексов 6 – 8, 10 в масс-спектрах, независимо от метода ионизации (ESI или APPI), наблюдалось перекрывание пиков [M]⁺ и [M+H]⁺. Во всех масс-спектрах

дикетонатных комплексов наблюдался также довольно интенсивный пик, который можно отнести к фрагменту [Ir(C^N)₂]⁺, что указывает на явно меньшую прочность связи иридия с дикетонатным лигандом по сравнению таковой для связи с циклометаллированными лигандами.

В спектрах ЯМР ¹Н дикетонатных комплексов наблюдали наличие характерного сигнала от β -дикетонатного фрагмента в области 5.5-6.6 м.д., при этом, поскольку дикетоны mtpd и pcmd несимметричны, комплексы, в отличие от димерных хлоридов, теряют C₂ симметрию, и C^N лиганды становятся неэквивалентными, что усложняет интерпретацию спектров. Визуально это также выражается в спектрах ЯМР ¹³С комплексов 6 – 9; для одинаковых атомов углерода, соответствующих различным бензимидазолам, иногда (но не всегда) удается разрешить разные сигналы в спектре. При этом комплексы с симметричным дикетоном pcmd и дикарбоксибипиридином dcbpy сохраняют симметрию C₂, и вид спектров ЯМР ¹Н и ЯМР ¹³С сильно упрощается.



Рис.51. Молекулярные структуры комплексов 1 – 10. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

В структурах комплексов 1 – 10 ион иридия находится в геометрии искаженного октаэдра C₂N₂O₂ с характерным *транс*-расположением атомов азота (рис. 51). Длины

связей Ir-C варьируются в пределах 1.972(9)-2.020(10) Å, длины связей Ir-N и Ir-O лежат в диапазонах 2.015(4)-2.091(8) Å и 2.114(3)-2.173(2) Å, соответственно, что не пределы значений для аналогичных бис-циклометаллированных выходит за дикетонатных комплексов иридия(III) по данным Кембриджской базы структурных данных (вер. 5.43). При этом характер геометрических искажений лигандов определяется исключительно типом сопряженной системы бензимидазола, ароматические фрагменты дикетоната в большинстве структур оказываются неупорядоченными, и во всех структурах в разной степени повернутыми относительно металлоцикла, образованного дикетоном; по-видимому, их положение определяется исключительно особенностями упаковки.

В структурах фенантроимидазольных комплексов происходит одинаковое перераспределение структурных напряжений при переходе от димерных хлоридов к дикетонатным комплексам. Так, степень изгиба фенантренового фрагмента относительно циклометаллированного кольца уменьшается, однако при этом наблюдаются его значительные искривления (угол скручивания достигает 14.3° при медианном значении в $\sim 10^{\circ}$). В свою очередь, сравнительно компактные лиганды btbi, nbi-2 и bni в структурах комплексов 6, 8 и 10 остаются практически плоскими (двугранный угол между наиболее удаленными плоскостями бензольных колец не превышает 15°). В структуре комплекса 7 циклометалированный лиганд nbi-1, образующий 5-членный металлоцикл, уже не является плоским, и его нафталиновая часть наклонена относительно бензимидазольной части на 26.5(3)° из-за стерического отталкивания между нафталиновым фрагментом и N-фенильным кольцом. Аналогичное искривление, но большей величины $(32.8(3)^\circ)$, наблюдается в комплексе 9, что объясняется образованием шестичленного металлоцикла и максимальной стерической загруженностью в С-фрагменте.

При этом стоит отметить, что во всех фенантроимидазольных комплексах 1 – 5 наблюдаются значительные искажения иридиевого октаэдра и искривление фенантренового фрагмента. В свою очередь, «перемещение» фенантренового фрагмента в циклометаллированную часть молекулы приводит к его повороту, за счет чего октаэдр становится сильно более «правильным» (валентные углы C-Ir-N и C-Ir-C приближаются к 90°).







Рис.52. Молекулярные структуры комплексов 11, 12, 15, 17 – 19, 20, 22, 23. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

РСА комплексов с арил-замещенными бензимидазолами и различными дополнительными лигандами также демонстрирует образование ожидаемых *транс*-N,N' структур гетеролептических бис-циклометаллированных комплексов (рис. 52), в которых длины связей Ir–C, Ir–N и Ir–O варьируются в пределах 1.970(2)-2.042(11), 2.023(4)-2.054(4) и 2.108(3)-2.176(12) Å, соответственно, что также согласуется с данными КБСД (версия 5.44, июнь 2023). В структурах комплексов 20 и 22 расстояния Ir–N_{dcbpy} лежат в диапазоне 2.102(3)-2.141(6) Å, что также характерно для комплексов со вспомогательными лигандами бипиридиновой природы.

4.3. Синтез нестандартных комплексов иридия(III)

Вышеописанные наблюдения указывают на то, что варьирование размера сопряженной системы лигандов можно рассматривать не только как инструмент для модулирования фотофизических свойств, но и как подход к получению комплексов нетривиального состава и структуры. Для достижения этой цели необходимо обеспечить дополнительную жесткость циклометалированного фрагмента. Этого можно добиться на базе все того же бензимидазольного каркаса путем замены фенантренового фрагмента на антраценовый, в принципе исключая образование «классических» пятичленных металлоциклов.

1-фенил-2-(9-Первоначальная проверенная реакция 2-х эквивалентов антраценил)-бензимидазола (anbi) с IrCl₃·3H₂O в стандартных условиях (кипячение в атмосфере аргона в смеси 2-этоксиэтанол/вода 3/1 об.) привела к образованию черного осадка, спектр ЯМР ¹Н которого не поддавался интерпретации. В свою очередь, использование свежеперегнанного 2-этоксиэтанола и насыщение реакционной смеси аргоном позволили получить фиолетовый осадок, в спектре ЯМР ¹Н которого можно было сигналы. Полученное соединение различить отдельные содержало незначительную примесь лиганда anbi и полимерной фракции, но спектр в основном состоял из четких сигналов, вероятно, соответствующих циклометаллированному продукту. К сожалению, соединение разлагается на диоксиде кремния, что делает очистку методом колоночной хроматографии неосуществимой. Однако нам удалось выделить монокристаллы этого соединения из растворов в дихлорметане и хлороформе, что позволило провести рентгеноструктурные эксперименты.

Во всех случаях по данным РСА наблюдается один и тот же моноциклометалированный комплекс 24 (рис. 53). Координационная сфера иона иридия(III) в данном соединении формируется из одного циклометалированного хелатирующего лиганда, одного Hanbi, координированного атомом азота, и двух хлоридов, образующих беспрецедентную для этой степени окисления иридия квадратнопирамидальное окружение (структур аналогичных соединений в КБСД найти не удалось). Апикальная связь Ir–C составляет 1.988 Å, что сопоставимо с таким расстоянием для классических димеров в бис-циклометалированных хлоридах. Связь Ir–N для циклометалированного лиганда немного короче, чем эта связь для монодентатного имидазола (2.016 Å и 2.060 Å, соответственно), что может быть

объяснено ее усилением за счет хелатного эффекта. Связи Ir–Cl лежат в пределах диапазона таких связей в структурах мономолекулярных хлоридов иридия (2.33 – 2.36 Å).



Рис.53. Схема синтеза и молекулярная структура комплекса 24. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Кристаллическая упаковка комплексов одинакова независимо от растворителя в пустотах и образуется в основном за счет С-Н… взаимодействий между атомами водорода обоих фрагментов антрацена и N-фенильных колец (2.898 и 3.234 Å в кристалле, содержащем хлороформ). Внутримолекулярное π-стэкинговое взаимодействие между неметаллированным anbi и бензимидазольным фрагментом металлированного лиганда (3.716 Å), вероятно, стабилизирует саму молекулярную структуру и препятствует координации любого другого лиганда на вакантное место. По принципу организации структура похожа на моно-циклометаллированный дихлорид, синтезированный в работе[216], в котором также наблюдаются апикальная связь Ir-С и практически квадратно-пирамидальная геометрия. В описанном случае π-расширенный фрагмент изохинолина наряду с объемным P(*i*-Pr)₃-лигандом предотвращают координацию 6-го лиганда, приводя к образованию координационно ненасыщенной молекулы.

Попытки ввести соединение 24 в характерные для циклометаллированных комплексов иридия(III) реакции (замена хлоридных лигандов на хелатирующие бипиридиновые или дикетонатные лиганды или на координирующие растворители (CH₃CN, ДМСО), селективное отделение N-координированного лиганда) не привели к

успеху – комплекс подвергался разложению с образованием полимерных продуктов. В этой связи нами были совершены попытки синтезировать циклометаллированные комплексы с антраценил-бензимидазолом, стабильность которых обеспечивалась бы дополнительной координацией других хелатирующих лигандов. Для этой цели была проведена серия one-pot реакций с anbi и различными компактными производными 2-фенилпиридина или 2,2'-бипиридина (рис. 54).



Рис. 54. Синтез комплексов 25 – 28, а также молекулярные формулы продуктов, наблюдаемых в реакции с anbi и другими дополнительными лигандами.

Нагревание трихлорида иридия с эквимолярной смесью anbi и 2-фенилпиридина (ppy) в 2-этоксиэтаноле привело к выпадению в осадок хорошо известного хлоридного димера [Ir(ppy)₂Cl]₂, в то время как в растворе наблюдался только непрореагировавший anbi. В реакции anbi, 2,2'-бипиридина (2,2'-bpy) и трихлорида иридия в тех же условия

была получена сложная смесь продуктов, из которой путем перекристаллизации осадка удалось выделить лишь одиночные кристаллы, пригодные для РСА, ни один из которых не содержал частицы с координированным к иону Ir(III) anbi. Один из кристаллов представлял собой соль состава $[Ir(bpy^{N'N})(bpyH^{C'N})Cl_2]^+$ $[Ir(bpy)Cl_4]^-$. При В катионе данной соли один 2,2'-бипиридинов этом ИЗ является циклометаллированным и при этом протонированным по атому азота, что структурно схоже с одними из первых изученных комплексов иридия(III) с 2,2'-бипиридиновыми исторически являлось едва ЛИ не лигандами И первым свидетельством циклометаллирования иона Ir(III) (rollover cyclometalation)[217]. Второй кристалл является сокристаллом октаэдрического комплекса oc-[Ir(2,2'-bpy)(CH₃OH)Cl₃] и anbi, связанных водородной связью между координированным метанолом и атомом азота anbi (рис. 55).



Рис. 55. Молекулярная структура [Ir(bpy^{N'N})(bpyH^{C'N})Cl₂]⁺ [Ir(bpy)Cl₄]⁻ (слева) и ос-[Ir(2,2'-bpy)(CH₃OH)Cl₃] · anbi (справа). Молекулы сольватного растворителя и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Таким образом, наличие в реакционной смеси лигандов, которые могут быть легко металлированы, приводит к тому, что объемный anbi не может прочно связаться с ионом иридия(III) по стерическим причинам. Следовательно, anbi не может конкурировать с рру, 2,2'-bpy и, вероятно, даже с хлоридом за место в координационной сфере иридия, что приводит к легкому осаждению циклометаллированных продуктов с этими более компактными лигандами.

Участие 2,2'-бипиримидина (bmpy) в реакции с трихлоридом иридия в присутствии эквимолярного количества anbi также не привело к координации антраценил-замещенного лиганда к иридию. РСА кристаллов, полученных после перекристаллизации продукта из смеси дихлорметана и 0.01M CF₃SO₃H в метаноле показывает, что продукт 28 является солью состава ([anbiH]⁺)₂[Ir₂(bmpy)Cl₈]²⁻ (рис. 56). В данном соединении 2,2'-бипиримидин действует как тетрадентатный лиганд, соединяющий два иона иридия, каждый из которых дополнительно окружен четырьмя хлоридами. В кристалле катионы [anbiH]⁺ и иридиевые дианионы связаны друг с другом водородными связями через молекулы метанола. При этом спектр ЯМР ¹Н изначально полученного вещества не претерпевает изменений при добавлении трифторуксусной кислоты, что позволяет предположить, что перекристаллизация из раствора с кислотой не изменяет состав и структуру полученного соединения.



Рис.56. Молекулярная структура соли 28 (слева) Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Спектры ЯМР ¹Н (400 МГц, CD₃CN, 298 K) комплекса 28 до (снизу) и после (сверху) добавления избытка CF₃COOH.



Рис.57. Молекулярные структуры комплексов 25-27 и основные геометрические параметры, связанные с расположением ароматических фрагментов.

В свою очередь, при кипячении эквимолярной смеси $IrCl_3 \cdot xH_2O$, anbi и 4,4'дизамещенных-2,2'-бипиридинов была выделена серия кристаллических осадков, структуры которых приведены на рис. 57. По данным PCA, во всех случаях образуются нециклометаллированные комплексы состава *гран*-[IrCl₃(bpy-R,R)(anbi)]. Октаэдрическая геометрия комплекса формируется тремя приблизительно равными связями Ir–Cl (2.341(4) – 2.376(4) Å) с *гран*-расположением хлоридов и тремя связями Ir–N с хелатирующим замещенным 2,2'-бипиридином и азот-координированным anbi (2.028(3) – 2.039(3) Å для связей с Ir-N^{bpy} и 2.0935(18) - 2.102(4) Å для связи с Ir-N^{anbi}).

В структурах комплексов 25 – 27 антраценовый фрагмент находится в непосредственной близости к бипиридиновым лигандам (d_{π-π} – 3.24-3.27 Å). Такое сэндвич-подобное расположение, на первый взгляд, должно стабилизировать структуру. Однако тщательное изучение геометрии соединений позволяет предположить, что силы между этими фрагментами по своей природе скорее

отталкивающие, нежели притягивающие. Связь Ir-Nanbi не перпендикулярна плоскости N^N металлоцикла (углы 100-101°), а угол C^C^N у атома C2 имидазола (128-133°) заметно больше ожидаемого значения около 120°. Такие геометрические искажения явно указывают на отталкивающие взаимодействия в структуре. При этом вращение антраценил-бензимидазольного лиганда относительно связи Ir-N_{anbi} не представляется возможным из-за наличия хлоридных заместителей напротив N^N металлоцикла. Тем повернут не антраценовый фрагмент оказывается менее, относительно бипиридинового, и в комплексе 27 с донорными метильными группами угол такого поворота больше, чем в комплексах 25 и 26, что говорит о меньшем отталкивании в структурах с плоскими электроноакцепторными карбоксилатными заместителями.

Планарность этих фрагментов также определяет характерный мотив кристаллической упаковки в комплексах 25 – 27. В структуре наблюдаются стопки молекул, образующиеся посредством С-Н… взаимодействий. Наличие свободных карбоксильных групп в dcbpy предопределяет образование водородных связей, и комплекс 25 кристаллизуется в виде гидрата (с водой из иридиевого прекурсора), причем независимая часть содержит 2 молекулы комплекса с 5 молекулами воды. Молекулы образуют слои водородных связей, а вышеупомянутые стопки объединяют их в трехмерную структуру. Кристаллическая упаковка соединения 26 похожа на таковую для 25, но стопки объединяются только С–Н…π контактами. В соединении 27 упаковка более рыхлая, так как межмолекулярные π - π взаимодействия между N^N лигандами оказываются невозможными из-за стерического эффекта метильных групп.

Тем не менее, кристаллы комплексов 25 – 27 оказываются устойчивыми при высушивании и перетирании, так что РФА порошков выделенных соединений полностью соответствуют монокристаллам и не содержат примесных пиков, чем подтверждается однофазность образцов.

Для комплекса 25 были проведены предварительные исследования реакционной способности, и оказалось, что он обладает высокой устойчивостью к реакциям лигандного обмена. Ни нагревание с трис-пиразолилборатом натрия, ни кипячение с различными N-донорными лигандами (2,2'-бипиридин, 2,2'-бипиридин-4,4'- дикарбоновой кислотой, 2,2'-бипиримидином) в обычных органических растворителях не приводили к получению чего-то отличного от исходных веществ.



Рис.58. Молекулярная структура комплекса [Ir(*N*-anbi)(dcbpy)Cl₃)-µ-Cl₃-Ag-µ-Cl₃-Ir(*N*-anbi)(dcbpy)Cl₃)]. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода (кроме карбоксильных) и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

Более того, даже попытка провести реакцию удаления хлорида ИЗ координационной сферы иридия с участием трифлата серебра не увенчалась успехом. Помимо исходного комплекса 25, в реакционной смеси было обнаружено небольшое количество кристаллического осадка, РСА которого показал, что это трехъядерный комплекс Ir-Ag-Ir, в котором ближайшее координационное окружение иридия сохраняется, а ион серебра оказывается в окружении треугольной антипризмы из хлоридов с расстояниями Ag-Cl 2.6862(13)-2.7988(13) Å (рис. 58). Положительный заряд иона серебра (I) компенсируется депротонированием одной из карбоксильных групп, о чем свидетельствуют приблизительно равные длины связей С-О и геометрия водородных связей с участием этой группы. По данным КБСД, в литературе существует только одна подобная структура Ir-Ag-Ir, однако окружение иридия в этом случае состоит из трех хлоридов и трех молекул ацетонитрила[218]. Таким образом, вышеописанные эксперименты продемонстрировали исключительную инертность комплекса 25 по отношению к лигандному обмену.
4.4. Синтез бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с органическими хромофорными фрагментами



Рис.59. (а) Схема синтеза и заместители комплексов 29 – 34. (б) Молекулярные структуры комплексов 29 – 31, 33, 34. Молекулы сольватного растворителя, атомы водорода и минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. (в) длины связей в фрагменте Ir – дополнительный лиганд в комплексах 29 (слева) и 30 (справа). (г) Экспериментальный (черный) и расчетный (зеленый) спектры ЭПР комплекса 34 (T = 150 K, толуол:CH₂Cl₂ (1:1).

Для изучения влияния органических хромофорных фрагментов на оптические свойства циклометаллированных комплексов иридия(III) были синтезированы соединения с редокс-активными дополнительными лигандами на базе *о*-катехола и *о*-аминофенола. По данным литературы, в металлокомплексах такие фрагменты могут существовать в «промежуточной» семихиноновой/иминосемихиноновой радикальной форме с характерными максимумами светопоглощения в длинноволновой области[219].

Взаимодействие бис-циклометаллированных димерных хлоридов [Ir(btbi)₂Cl]₂ и [Ir(pbi)₂Cl]₂ с 3,5-ди-*трет*-бутилкатехолом или 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-аминофенолом в инертной атмосфере в присутствии стехиометрического количества триэтиламина в качестве основания приводит к постепенному образованию новых соединений (по данных TCX) в течение 12 - 48 ч (рис. 59а). Последующее перемешивание реакционной смеси на воздухе сопровождается значительным ее потемнением, что свидетельствует об окислении лигандной системы. Комплексы с карбоксиметил-замещенными аминофенольными лигандами были успешно получены схожим образом.

Состав и структуры комплексов 29 – 34 были определены с помощью спектроскопии ЯМР, ЭПР, РСА и РФА, а также масс-спектрометрии высокого разрешения. В спектрах ЯМР ¹Н всех комплексов в данной серии наблюдаются только уширенные неинтерпретируемые сигналы, что косвенно подтверждает парамагнитную природу синтезированных соединений.

РСА показывает, что синтезированные комплексы обладают ожидаемой бисциклометаллированной структурой с *транс*-N,N' расположением металлированных лигандов (рис. 59б). В о-семихиноновых комплексах 29 и 33 наблюдается слегка асимметричное связывание дополнительного лиганда с атомом иридия – одна более длинная связь (2.155(6) Å в 29 и 2.158(2) Å в 33) и одна более короткая связь (2.114(7) Å в 29 и 2.131(2) Å на рис. 59в). Длины связей С–О находятся в диапазоне 1.292(4) – 1.316(11) Å, что согласуется с литературными данными для структуры [Ir(nтолилпиридин)₂(cat)][119] (в которой лиганд находится в семихиноновой форме) и значительно короче, чем в анионном бензол-1,2-диолатном комплексе, описанном в работе[220], что однозначно указывает на радикальную природу семихинолята как в 29, так и в 33. В структурах о-иминосемихиноновых комплексов 30, 31, 34 наблюдается аналогичная особенность – длины связей С-О и С-N находятся в диапазоне между двойной и одинарной. Кроме того, распределение длин связей в шестичленном цикле является характерным для семихинолятов [221-223], при котором две связи С-С значительно короче остальных. Таким образом, структурные данные подтверждают радикальный характер лигандной системы координированных аминофенолов.

Все комплексы 29 – 34 являются парамагнитными и демонстрируют интенсивный ЭПР-сигнал в растворах. Значения g_i находятся в диапазоне 1.987-1.992, что согласуется с литературными данными для известных иридиевых *о*-

семихиноновых комплексов[119,220,224]. Низкотемпературные спектры (T = 150 K) являются анизотропными и обладают ромбической симметрией с небольшим разбросом значений g-фактора. В свою очередь, спектры ЭПР низкоспиновых комплексов иридия с неспаренным электроном, центрированным на атоме металла, как правило, характеризуются гораздо большей анизотропией[225]. Спектры ЭПР соединений с *о*-иминосемихиноновыми лигандами (30 – 32, 34), в отличие от спектров их семихиноновых аналогов (29, 33), обладают сверхтонкой структурой, обусловленной взаимодействием неспаренного электрона с магнитным ядром ¹⁴N (пример представлен на рис. 59г).

Данные спектроскопии ЭПР говорят о том, что во всех синтезированных в данной серии комплексов неспаренный электрон находится преимущественно на дополнительном лиганде с небольшим вкладом *d*-орбиталей иридия.

4.5. Оптические и окислительно-восстановительные свойства

Таблица 1. С	Эптические и	окислительно	-восстанов	ительные	характери	істики
комплексов	1 - 23.					

Комплекс	Еокисл/В[а,b]	Eao/ 3B	$E(Ir^{4+}/Ir^{3+*})/B^{[d]}$ отн.	$\lambda_{\rm M}^{\rm morm}$ / HM (e:10 ⁻³ / M ⁻¹ ·cm ⁻¹) ^[e]	λ ^{люм} / нм
110111110110	отн. Fc ⁺ /Fc	20:07 32	Fc ⁺ /Fc		(Кв. вых. / %, т / нс) ^[f]
1	0.51	2.25	-1.79	323 (46.8), 360 (29.7), 384 (22.8), 405 (22.1),	600 (0.5, 150)
2	0.55	2.22	-1.73	334 (62.0), 363 (50.5), 378(37.5), 418 (20.8),	617 (1.5, 72)
3	0.37	2.16	-1.85	335 (42.5), 365 (27.3), 399 (15.7), 426 (14.7),	630 (2, 62)
4	$0.34, 0.90^{[c]}$	2.10	-1.83	330 (40.4), 357 (30.9), 380 (21.6), 410 (17.8),	643 (1.5, 41)
5	$0.12, 0.70^{[c]}$	2.12	-2.03	342 (30.1), 369 (21.6), 411 (13.5), 437 (12.9),	674 (<<1, -) ^[f]
6	0.39	2.12	-1.73	340 (46.4), 396 (19.8), 436 (13.4), 467 (11.3)	671, 736 (0.4, 31)
7	0.42	2.12	-1.7	337 (37.0), 370 (21.9), 421 (12.4), 496 (6.1)	665, 740 (0.3, 25)
8	0.35	2.11	-1.75	335 (49.8), 358 (24.4), 398 (12.5), 464 (4.9)	672 (0.6, 21)
9	0.2	1.99	-1.78	338 (48.7), 374 (23.6), 441 (16.0), 498 (13.5)	692, 750 (0.1, 54)
10	0.44	2.18	-1.73	342 (40.6), 385 (20.5), 409 (15.5), 465 (9.5)	639, 687 (0.2, 27)
11	0.54	2.52	-1.98	308 (44.5), 345 (25.2), 390 (16.2), 420 (10.2),	531 (0.7, -)
12	0.49	2.60	-2.11	304 (36.5), 317 (33.6), 351 (19.5), 422 (9.2),	534 (3.2, -)
13	$0.22^{[c]}, 0.56^{[c]}$	2.47	-2.25	305 (38.8), 356 (22.6), 391 (14.4), 482 (5.8),	538 (0.1, -)
14	0.42	2.40	-1.98	314 (54.7), 324 (52.1), 359 (20.8), 397 (12.9),	554. 591 (4.5, -)
15	0.68	2.46	-1.78	304 (63.7), 316 (56.8), 353 (32.6), 471 (6.3),	552 (4.2, -)
16	0.38	2.72	-2.34	305 (54.5), 313 (55.1), 372 (23.4), 461 (4.6),	502. 530 (1.0, -)
17	0.27	2.42	-2.15	306 (72.8), 395 (22.1), 473 (12.1),	598 (0.3, -)
18	0.59	2.56	-1.97	302 (66.7), 314 (62.2), 347.8 (30.5), 460 (8.7),	552 (0.9, -)
19	0.42	2.38	-1.96	338 (35.9), 397 (14.0), 443 (9.8),	597 (0.8, -)
20	$0.07, 0.69^{[c]}$	2.46	-2.39	307 (44.8), 397 (12.1), 480 (1.5),	540. 604 (0.2, -)
21	$0.31^{[c]}, 0.52^{[c]},$	2.19	-1.88	306 (56.2), 385 (15.3), 495 (1.6),	633 (24.3, -)
	0.60 ^[c]				
22	$0.30^{[c]}, 0.62^{[c]}$	2.28	-1.98	327 (40.0), 384 (24.1), 425 (15.5), 486 (1.4),	620 (0.8, -)
23	$0.64^{[c]}, 0.76^{[c]}$	2.67	-2.03	302 (90.5), 315 (83.3), 390 (54.2), 470 (10.8).	521 (0.4, -)
a	1 5	0.1 M (D)	NDE	A 1	50 D -1 T

^а комплексы 1 – 5 измерены в 0,1 М (*n*-Bu₄N)PF₆ в насыщенном Аг диметилформамиде с при скорости сканирования 50 мВ с⁻¹. Перед измерениями в качестве внешнего стандарта использовали ферроцен. Расчетная погрешность: ±20 мВ.

^b комплексы 6 – 10 измерены в 0,1 М (*n*-Bu₄N)ClO₄ в насыщенном Аг ацетонитриле с при скорости сканирования 100 мВ с⁻¹. Перед измерениями в качестве внешнего стандарта использовали ферроцен. Расчетная погрешность: ±20 мВ.

^с необратимое окисление

^d Рассчитано как E(Ir⁴⁺/Ir^{3+*}) = E_{окисл} – E₀₋₀, где E₀₋₀ оценивался по началу спектра излучения при интенсивности ~10%.

^е измеряется в CH₂Cl₂.

^f Кв.вых. – квантовый выход фотолюминесценции, τ – время жизни в возбужденном состоянии. Для комплексов 1 – 10 спектры и кинетики люминесценции были зарегистрированы в твердом виде. Абсолютный квантовый выход был измерен для твердых образцов, помещенных в герметичные капилляры, заполненные N₂. Погрешность: ±15% для кв.вых и ±5% для τ. Для комплексов 11 – 23 спектры люминесценции были зарегистрированы в дегазированном дихлорметане, квантовый выход определяли относительно Ru(bpy)₃. Погрешность: ±15% для кв.вых.

Электронные спектры поглощения комплексов измеряли в CH₂Cl₂ при комнатной температуре. В спектрах комплексов 1 – 23 можно выделить несколько характерных типов полос поглощения (рис. 60). Так, интенсивное поглощение в УФ области (достигающее для некоторых соединений экстинкции в 10^5 M⁻¹cm⁻¹) обусловлено в основном лиганд-центрированными $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами. В свою очередь, полосы поглощения в видимой области в основном соответствуют MLCT и LLCT переходам.

Сравнительное исследование поглощения серий комплексов демонстрирует эффект типа, размера и положения сопряженной системы. Комплексы 1 – 5 демонстрируют интенсивное поглощение до ~430-460 нм, с дальнейшим резким падением коэффициентов экстинкции. В свою очередь, соединения 6 – 10 демонстрируют гораздо более протяженное интенсивное светопоглощение до 500-530 нм. Такое значительное различие может быть объяснено разной степенью сопряжения

в координированных лигандах, что видно по результатам рентгеноструктурного анализа – в структурах 6–10 искривления лигандов или не столь велики, или находят отражение в поворотах вдоль одинарных С–С связей, в то время как образование комплексов 1–5 сопряжено со значительным изгибом жестких структурных фрагментов.



Рис.60. Спектры поглощения комплексов 1 – 5 (слева) и 6 – 10 (справа) в CH₂Cl₂ при комнатной температуре. Pbi – 1,2-дифенилбензимидазол, спектр [Ir(pbi)₂mtpd] был измерен в работе[196].

Анализ спектров поглощения внутри серий также позволяет выявить ряд зависимостей. Галоген-содержащие соединения 1 и 2 демонстрируют гипсохромный сдвиг максимумов поглощения в видимой области на ~20 нм по сравнению с незамещенным комплексом 3, а в спектре комплекса 5, содержащего четыре донорные метокси-группы, наблюдается батохромный сдвиг сходного порядка. При этом комплекс 4 с метокси-группами обладает поглощением, сходным с галоген-содержащими комплексами. Это можно объяснить двойственной природой алкокси-фрагмента – положительный мезомерный эффект в нем дополняется отрицательным индуктивным. В комплексе метокси-фрагмент находится в *мета*-положении к связи иридий-углерод, и, вероятно, последний эффект превалирует, приводя к суммарному гипсохромному сдвигу максимума поглощения.

Спектры поглощения комплексов 6–10 интересно сравнить со спектрами их бензимидазольных аналогов без расширения сопряженной системы. В целом, 6–10 обладают значительно увеличенным светопоглощением по сравнению с ранее опубликованным комплексом с 1,2-дифенилбензимидазолом, однако есть ряд нюансов.

Лобавление бензольного кольца 4,5-положения металлированного В 2-тиенильного кольца (комплекс 6) вызывает батохромный сдвиг максимумов поглощения на 20-30 нм и увеличение є в области 320-500 нм в 1.2 – 1.8 раза. Добавление бензольного кольца в 2,3-положения металлированного фенильного кольца (комплекс 7) вызывает увеличение поглощения при 450-550 нм в 2-4 раза, в то время как то же самое бензольное кольцо, внедренное в 3,4-положения (комплекс 8), оказывает аналогичный, но заметно меньший эффект. Более выраженное увеличение є для комплекса 7 по сравнению с комплексом 8 хорошо согласуется с наблюдаемыми эффектами в нафтил-бензимидазольных и нафтил-тиазольных комплексах иридия(III), изученных в литературе[226,227]. Это может указывать на то, что такие переходы определяются главным образом внедренным дополнительным фенильным фрагментом. Комплекс 9 с наиболее расширенной в циклометаллированном фрагменте сопряженной системой демонстрирует наибольшее светопоглощение в видимой области (~10⁴ М⁻¹см⁻¹ до 530 нм), что соизмеримо с величинами, полученными для аналогичных комплексов с другими электронодонорными β-дикетонатами[43]. Стоит отметить, что по сравнению с изомерным комплексом 3 достигнут батохромный сдвиг максимумов поглощения на 100 нм, что вызвано в том числе уменьшением стерического воздействия фенантренового фрагмента на соседние лиганды за счет его поворота и циклометаллирования с образованием шестичленного металлоцикла. Комплекс 10 демонстрирует более длинноволновое светопоглощение, чем его литературные аналоги с дополнительными лигандами дииминовой природы[228], что свидетельствует об участии орбиталей 1,3-дикетоната в формировании части низкоэнергетических электронных переходов.



Рис.61. Спектры люминесценции комплексов 1 – 5 (слева) и 6 – 10 (справа) в твердом виде при комнатной температуре.

Комплексы 1 – 10 демонстрируют слабо структурированную фосфоресценцию с невысокими (до 2%) квантовыми выходами в твердом состоянии (рис. 61)¹. В соединениях 1 – 5 наблюдается постепенный батохромный сдвиг длины волны максимума люминесценции при повышении электронодонорности заместителей в арильном фрагменте (от 600 нм для комплекса 1 до 674 нм для комплекса 5). В серии 6 – 10 соединения с нафталиновыми и бензотиофеновым фрагментами демонстрируют практически одинаковую энергию испускания, для комплекса 9 с наиболее расширенной системой она немного уменьшается, а для комплекса 10 с нафтимидазольным фрагментом увеличивается на схожую величину. Времена жизни возбужденного состояния для всех комплексов лежат в пределах 21-150 нс, что согласуется с ранее полученными значениями для бензимидазольных дикетонатных комплексов[196].

На всех циклических вольтамперограммах наблюдается одна обратимая анодная волна, связанная с окислительно-восстановительным процессом $Ir(IV) \rightleftharpoons Ir(III)$, при этом потенциал этого процесса находится в диапазоне от 0.12 до 0.55 В относительно потенциала пары Fc⁺/Fc (таблица 1), что сопоставимо с потенциалами окисления циклометалированных других комплексов иридия с ароматическими β-дикетонами[73]. Введение двух метокси-групп в *мета*- и *пара*-положения к металлированному углероду приводит к значительному снижению потенциала окисления комплекса 5 по сравнению с комплексом 3 (0.12 против 0.37 В, соответственно). В свою очередь, введение галогенов приводит к обратному эффекту, увеличивая потенциал процесса на ~0.2 В. В случае комплекса 4 одна метокси-группа в мета-положении к металлированному атому углерода за счет разных по знаку мезомерного и индуктивного эффектов практически не влияет на редокс-потенциал. Стоит также отметить, что для комплексов 4 и 5 наблюдается второй необратимый процесс в области более высоких потенциалов, который можно отнести к окислению ароматического фрагмента с алкокси-группами.

¹ Комплексы 1 – 10 обладают едва заметной люминесценцией даже в насыщенных аргоном растворах, поэтому спектры люминесценции в растворе не регистрировались и квантовые выходы не определялись.

В свою очередь, для комплексов 6 – 8, 10 потенциалы окисления близки и соизмеримы с таковым для комплекса 3; разница между ними составляет меньше 0.1 В. Из общей канвы выбивается лишь комплекс 9, обладающий на ~0.2 В более низким потенциалом окисления. Аналогичные потенциалы окисления наблюдались в литературе при изучении фенантрен-бензимидазольных комплексов[43], что позволяет утверждать, что этот эффект в значительной степени обусловлен координацией лиганда с образованием шестичленного металлоцикла.

Таким образом, можно сказать, что использование заместителей различной природы в циклометаллированном фрагменте лигандов позволяет осуществлять тонкую настройку значений потенциала окисления комплексов. В свою очередь, тип сопряженной системы не оказывает значительного влияния на процесс окисления комплексов, и лишь фундаментальная перестройка комплексов с изменением типа металлоцикла приводит к качественному снижению E_[Ir(IV) ≠ Ir(III)].

Вариация структур циклометаллированных и дополнительного лигандов в комплексах 11 – 23 позволяет различить влияние (i) заместителей в циклометаллированных лигандах и (ii) заместителей и типа дополнительного лиганда на оптические свойства комплексов.

В дикетонатных комплексах 11-16 с тиенил-замещенным дополнительным лигандом изменение заместителей в бензимидазольных циклометаллированных лигандах приводит к тонкой настройке положения максимумов поглощения и коэффициентов экстинкции (рис. 62), в основном в длинноволновой области. Введение электроноакцепторного фторидного или хлоридного заместителя В циклометаллированное кольцо приводит к сдвигу низкоэнергетических полос поглощения в синюю область. Эффект π-донорных и σ-акцепторных заместителей -ОМе и -OHex явно зависит от их положения. В *мета*-положении к связи Ir-C (комплекс 6) наличие -OHex фрагмента вызывает незначительный гипсохромный сдвиг максимумов поглощения, в то время как в *пара*-положении к связи Ir-C (комплекс 3) присутствие -ОМе группы приводит к батохромному сдвигу длинноволновых максимумов, что согласуется как с литературными данными[95,96], так и с наблюдаемыми закономерностями В спектрах поглощения комплексов с фенантроимидазолами. Сравнение спектров поглощения комплексов 11–16 со спектром поглощения комплекса 6, а также спектра комплекса 22 со спектрами

комплексов 20 и 21 (рис. 62) еще раз подтверждает, что расширение сопряженной системы в циклометаллированных лигандах вызывает батохромный сдвиг максимума поглощения при ~300 нм, а также сопровождается увеличением общего светопоглощения в видимой области.

Интересным примером является комплекс 14, содержащий дополнительное фенильное кольцо в *мета*-положении к связи Ir–C. Хотя данный комплекс не был охарактеризован методом PCA, структурное исследование его димерного прекурсора выявило значительный межплоскостной угол между двумя кольцами (39.9(2)–44.8(2)°). Предполагается, что аналогичное взаимное расположение арильных фрагментов сохраняется и в комплексе 14. Отсутствие значительного сопряжения между этими кольцами приводит к тому, что оптические свойства комплекса близки к свойствам незамещенного аналога[196], но при этом значительно отличаются от свойств комплексов 7 и 8, в которых дополнительное фенильное кольцо сопряжено с металлированным [55].



Рис.62. Спектры поглощения и люминесценции комплексов 11 – 22 в CH₂Cl₂ при

комнатной температуре.



Рис.63. Спектры поглощения и люминесценции комплексов 12, 18, 21, 23 в CH₂Cl₂ при комнатной температуре.

Замена дополнительного лиганда mtpd на симметричный дикетон dcmd или на замещенный 2,2'-бипиридин dcbpy не влияет на те тенденции в спектрах поглощения, которые задаются заместителями в металлированных фрагментах. При этом непосредственно изменение типа дополнительного лиганда воздействует на относительную интенсивность основных спектральных полос. Дикетонатные комплексы демонстрируют плавное уменьшение поглощения от синей к красной области спектра, тогда как спектры комплексов с дииминовым лигандом dcbpy формально можно разделить на две части: сравнительно интенсивные полосы (>10⁴ моль⁻¹ см⁻¹) в области ~420–440 нм и широкие полосы низкой интенсивности (≈10² моль⁻¹ см⁻¹) в области до 550–600 нм. Одновременное наличие электроноакцепторного карбоксиметильного и электронодонорного пиперидинового фрагментов в лиганде pcmd приводит к значительному увеличению светопоглощения комплекса 23 в видимой области и появлению дополнительных полос при 350-450 нм, вероятно, имеющих характер переходов с внутрилигандным переносом заряда (рис. 63).

Все комплексы в данной серии демонстрируют оранжевую или красную эмиссию с максимумами в диапазоне от 502 нм (комплекс 16) до 633 нм (комплекс 21). Следует отметить, что комплексы, содержащие циклометаллированные лиганды с электроноакцепторными заместителями, демонстрируют гипсохромные сдвиги максимумов люминесценции по сравнению с комплексом 14 с «нейтральным» фенильным заместителем. Наибольшая энергия излучения наблюдается для комплекса 16 (с гексилокси-заместителем в *мета*-положении относительно металлированного углерода), что согласуется с литературными данными о смещении максимума излучения в синюю область без использования фтора [56, 57].

Влияние дополнительного лиганда на люминесцентные свойства комплексов показано на рис. 63. Увеличение электроноакцепторных свойств дикетоната (от pcmd к mtpd и dcmd) приводит к последовательному снижению энергии эмиссии, тогда как введение сильно более электроноакцепторного бипиридинового лиганда dcbpy приводит к заметно более батохромному сдвигу излучения. Все комплексы в серии демонстрируют сравнительно низкий квантовый выход (0,1–4,5%), за исключением

комплекса 21, который проявляет относительно высокую эффективность излучения (24,3%).

Окислительно-восстановительные свойства комплексов 11-23 были также циклической вольтамперометрии (таблица 1). исследованы методом Первые окисления комплексов соответствуют паре Ir³⁺/Ir⁴⁺. Большинство потенциалы комплексов с mtpd и все комплексы с dcmd (11, 12 и 14-19) демонстрируют обратимое окислительно-восстановительное поведение, тогда как для остальных комплексов в серии первый процесс окисления является необратимым. В общем тенденция такова, что потенциал окисления комплексов увеличивается с ростом электроноакцепторных свойств соответствующих циклометаллированных бензимидазолов (3mbi < 3cbi; hbi < tfbi).

Таблица 2. Оптические и окислительно-восстановительные характеристики комплексов 24 – 34.

Комплекс	$E_{\text{bocct}}/B^{[a,b]}$ oth. Fc ⁺ /Fc	Е _{окисл} /В ^[a,b] отн. Fc ⁺ /Fc	$\lambda^{\text{norm}} \ / \ \text{hm} \ (\epsilon \cdot 10^{-3} \ / \ M^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})^{[e]}$
24	$-0.8^{[c]}$	0.37 ^[c] , 0.49	258 (84), 372 (10), 390 (8), 495 (5), 550 (3.5)
25	$-0.88, -1.23^{[c]}, -2.01^{[c]}, -2.16^{[c]},$	0.57 ^[c]	317 (11), 336 (9), 380 (8.5), 511 (0.8)
26	_[d]	_[d]	321 (8), 378 (6), 397 (5), 522 (0.6)
27	_[d]	_[d]	302 (13), 372 (6), 392 (4.5), 470 (0.6)
29	-1.00	$0.11, 0.75^{[c]}$	308 (34.7), 336 (36.5), 453 (11.6), 581 (1.7), 677 (1.1)
30	-1.35	-0.32, 0.78	337 (32.8), 453 (10.9), 586 (1.7), 785 (1.0), 950 (0.6)
31	-1.18	-0.25, 0.81	337 (40.0), 433 (18.0), 565 (2.9), 821 (0.8), 970 (0.2)
32	-1.28	-0.32, 0.79	337 (31.0), 453 (10.6), 582 (1.3), 798 (0.4), 964 (0.2)
33	-1.07	0.01, 0.93 ^[c]	299 (31.7), 311 (30.8), 346 (10.7), 411 (5.9), 668 (2.2)
34	-1.46	-0.44, 1.04 ^[c]	311 (29.2), 399 (10.8), 577 (2.9), 724 (1.2), 912 (1.0)

^а комплексы 24, 29 – 34 измерены в 0,1 М (*n*-Bu₄N) ClO₄ в насыщенном Аг дихлорметане при скорости сканирования 200 мВ с⁻¹. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен. Расчетная погрешность: ±20 мВ.

^b комплекс 25 измерен в 0,1 М (*n*-Bu₄N)ClO₄ в насыщенном Аг диметилформамиде при скорости сканирования 200 мВ с⁻¹. В качестве внутреннего стандарта использовали ферроцен. Расчетная погрешность: ±20 мВ.

^с необратимое окисление.

^d Вольтамперометрические измерения не проводили из-за недостаточной растворимости соединений. ^e измеряется в CH₂Cl₂.

> 30 20 26 25 10. M cm 15 20 c 10 . M cm 10, Mcm 10 15 10 500 600 2. nm 700 500 5 5 0+ 400 500 400 300 600 500 600 700



Моно-циклометаллированный комплекс 24 демонстрирует несколько менее интенсивное светопоглощение, чем вышеописанные бис-циклометаллированные соединения, однако самые низкоэнергетические полосы поглощения сдвинуты в более длинноволновую область – в диапазоне 500-600 нм є составляет 2000-4000 М⁻¹см⁻¹ (рис. 64). Интересно, что нециклометаллированное соединение 25 также демонстрирует поглощение в регионе 500-580 нм, однако коэффициент экстинкции для этой полосы еще меньше и не превышает 1000 М⁻¹см⁻¹.

Сравнение спектров поглощения комплекса 24 и нециклометаллированных комплексов 25 – 27 показывает, что они в целом схожи в УФ-области (до ~420 нм), где характер поглощения определяется преимущественно лиганд-центрированными переходами, но значительно различаются в видимой области, где комплексы 25 – 27 демонстрируют менее интенсивную абсорбцию с коэффициентами экстинкции, не превышающими 1000 M^{-1} см⁻¹. Более широкий спектр поглощения комплекса 24, можно связать с увеличением числа возможных электронных переходов вследствие снижения симметрии (квадратная пирамида) по сравнению с октаэдрическими комплексами 25 – 27, а более высокие коэффициенты поглощения – с наличием связи Ir–C, которая обеспечивает лучшее перекрывание *d*-орбиталей металла с π -орбиталями антраценового фрагмента, что способствует переходам с переносом заряда. При этом все такие комплексы 24 – 27 не проявляют люминесценции как в твёрдом состоянии, так и в тщательно дегазированных растворах.



Рис.65. А – Г). Спектры поглощения комплексов 29 – 34 в дихлорметане при комнатной температуре Д) Спектр поглощения комплекса 24 спустя определенное время облучения. Е) Циклические вольтамперограммы комплексов 29 – 34 (CH₂Cl₂, комнатная температура).

Комплексы 29 – 34 поглощают свет в более широком диапазоне, чем ранее изученные соединения. Ультрафиолетовая часть спектров (приблизительно 300–350 нм) все так же преимущественно состоит из высокоинтенсивных полос (ε > 29000 M^{-1} см⁻¹), связанных с переходами, локализованными на бензимидазольных лигандах. Это отражается в сходстве таких полос поглощения в сериях 29–32 и 33–34. В области более низких энергий (400–600 нм) также наблюдаются характерные для комплексов иридия(III) полосы, связанные с переходами с переносом заряда. Вид и интенсивность этих полос зависят как от циклометаллированного, так и от дополнительного фрагментов. В частности, интегральное светопоглощение комплексов 29–32 несколько превосходит таковое для комплексов 33–34, что может быть связано с расширенной сопряженной системой бензотиофенового циклометаллированного лиганда, что согласуется с вышеописанными сериями комплексов.

Введение электроноакцепторной карбоксиметильной группы в арильный фрагмент *о*-иминосемихинонового лиганда в различные положения по-разному влияет на максимумы поглощения. Наличие эфирной группы в *пара*-положении к амину приводит к увеличению є на ~50% и небольшому гипсохромному сдвигу максимума

поглощения в области 400-500 нм, тогда как наличие эфирной группы в *мета*-положении к амину не оказывает значительного влияния на эти максимумы.

Наконец, в поглощении этих комплексов наблюдаются выраженные полосы, простирающиеся в ближнюю инфракрасную область (до 800 нм для комплексов 29, 33 и до 1100 нм для комплексов 30 – 32, 34, соответственно). Эти максимумы в основном зависят от структуры дополнительного редокс-активного лиганда. Введение N-Ar фрагмента значительно смещает длинноволновые переходы в область низких энергий по сравнению с соответствующими комплексами на основе катехолатов ($29 \rightarrow 30$ и 33 → 34). Это можно объяснить не только электронодонорностью атома азота, но и расширением π-системы за счёт введения дополнительного арильного кольца. В свою наличие сложноэфирной группы не так значительно очередь, влияет на длинноволновое поглощение, лишь слегка изменяя положение и интенсивность максимумов.

Следует отметить, что общая картина поглощения напоминает таковую для одноэлектронно-восстановленных радикальных комплексов с лигандами на основе 2,2'-бипиридина[229]. Однако, В отличие ОТ крайне реакционноспособных вышеупомянутых соединений, исследуемые в нашей работе комплексы оказываются стабильными на воздухе как в растворе, так и в твёрдом состоянии в условиях окружающей среды, что наглядно показывает спектроскопия поглощения с течением времени (рис. 65д). Хотя длинноволновые переходы в изученных соединениях не очень интенсивны (є < 2000 М⁻¹см⁻¹), совокупность максимумов поглощения различной природы обеспечивает панхроматическое поглощение, охватывая всю видимую и даже часть ближней инфракрасной области спектра. Таким образом, разработанная система бензимидазол-Ir-(имино)семихинон представляет собой стабильную платформу, для которой успешно реализуется практически независимая настройка оптических свойств в УФ-видимой и видимой-ближней ИК областях.

По данным циклической вольтамперометрии для каждого комплекса наблюдаются три редокс-процесса (рис. 65е). Первое окисление, соответствующее образованию хиноновой формы дополнительного лиганда, является обратимым для всех комплексов. Этот процесс происходит при значительно более высоких потенциалах для комплексов с *о*-семихиноном 29 и 33 по сравнению с комплексами с *о*-иминосемихиноном 30 и 34 (0,11 и 0,01 В относительно E(Fc⁺/Fc) по сравнению с –

0,32 и -0,44 В относительно E(Fc⁺/Fc), соответственно), что также объясняется более сильными электронодонорными свойствами N-Ar фрагмента. Второе окисление (преимущественно иридий-центрированный процесс) при более высоких потенциалах зависит как от циклометаллированного, так и от вспомогательного фрагментов. Этот процесс необратим для комплексов с о-семихиноном 29 и 33, а также для комплекса 34, тогда как комплексы, сочетающие бензотиофеновый бензимидазол и оиминосемихиноны, демонстрируют обратимое второе окисление. Восстановительный процесс предположительно также центрирован на дополнительном редокс-активном лиганде. Комплексы на основе катехолата 29 и 33 восстанавливаются при значительно более высоких потенциалах по сравнению с комплексами на основе аминофенолята 30 и 34 (-1,00 и -1,07 В относительно E(Fc⁺/Fc) по сравнению с -1,35 и -1,46 В относительно E(Fc⁺/Fc), соответственно). Введение эфирной группы делает вспомогательный лиганд менее электронодонорным, что приводит к небольшому увеличению лиганд-центрированных потенциалов окисления и восстановления, для комплексов 31 и 32. При этом, в отличие от литературных данных[119], большинство редокс-процессов, локализованных на редокс-активных лигандах. являются обратимыми, что свидетельствует о высокой стабильности синтезированных соединений при приложении потенциала, повышая их потенциальную применимость в процессах преобразования энергии. Такая стабильность, особенно ДЛЯ иминосемихиноновых соединений, может быть объяснена эффективной стерической защитой, обеспечиваемой объёмными фенильными И бензимидазольными фрагментами.

Подводя итог, можно сказать, что настройка редокс-свойств комплексов в рамках данной платформы достигается за счёт пошагового изменения: а) типа донорного атома во вспомогательном лиганде, б) заместителей во вспомогательном лиганде, в) заместителей в бензимидазольном каркасе.

4.6. Квантово-химические расчеты



Рис.66. Диаграмма молекулярных орбиталей и энергетический зазор ВЗМО-НСМО для комплексов 1 – 5 (слева) и 6 – 10 (справа).

Диаграммы молекулярных орбиталей для комплексов 1 - 5 и 6 - 10 представлены на рис. 66. При переходе от фторзамещенного комплекса 1 к диметоксизамещенному комплексу 5 с увеличением электронодонорности лигандов происходит постепенное увеличение энергии ВЗМО, согласующееся с уменьшением вклада в нее *d*-орбиталей иридия. При этом НСМО данных комплексов локализована в основном (на 84%) на дикетонате и ее структура практически не изменяется при изменении заместителей в фенантроимидазоле.

на Несмотря то, что расчеты проводились В газовой фазе, циклометаллированные лиганды в оптимизированных структурах комплексов 1 – 5 все еще являются слегка искаженными, двугранные углы между бензольными кольцами 6° , а средний составляют около фенантренового фрагмента угол между металлированным арильным кольцом и фенантреновым фрагментом составляет 18°. Исходя из этого можно предположить, что искажения, обнаруженные в молекулярных структурах данных комплексов, не могут быть объяснены только эффектами упаковки в кристаллах и существуют внутримолекулярные деформации, вызванные именно наличием двух фенантреновых фрагментов в имидазольной части молекулы.

В комплексах 6 – 10 ВЗМО и ВЗМО-1 также в основном делокализованы на циклометаллированном фрагменте с доминирующим вкладом π-орбиталей бензимидазолов (48-91%) и небольшим вкладом π-орбиталей дикетона (2-15%). Вклад *d*-орбиталей иридия в ВЗМО, в свою очередь, лежит в диапазоне от 28% (комплекс 1)

до 43% (комплекс 5). ВЗМО комплексов 6, 7 и 9 находится немного выше по энергии, что согласуется с их более низкими окислительно-восстановительными потенциалами в серии (таблица 1), но экспериментально наблюдаемая тенденция не находит полного отражения в этих расчетах, вероятно, из-за неучтенного эффекта сольватации. В свою очередь, НСМО для данных соединений также расположена в основном на дикетонатном лиганде.



Рис.67. Энергетический зазор ВЗМО-НСМО для комплексов 11 – 23.

Хотя набор лигандов в серии комплексов 11 - 23 относительно разнообразен, можно выделить несколько основных тенденций в энергиях молекулярных орбиталей (рис. 67). Использование электронодонорного -OMe фрагмента в *пара*-положении к связи Ir–C обеспечивает значительное увеличение энергии B3MO и уменьшение зазора B3MO–HCMO (2.76 эВ в комплексе 13 против 3.04 эВ в комплексе 12 и против 3.14 эВ в комплексе с незамещенным 1,2-дифенилбензимидазолом и mtpd[196]; 2.62 эВ в комплексе 17 против 3.00 эВ в комплексе 18), что хорошо коррелирует с наиболее низкими потенциалами окисления для комплексов 13 и 17. Использование электроноакцепторных -F и -CF₃ заместителей в комплексах 11 и 15 ожидаемо снижает уровень B3MO и увеличивает зазор B3MO–HCMO (3.22 и 3.20 эВ соответственно),что согласуется с увеличением их окислительных потенциалов по сравнению с другими комплексами с тем же 1,3-дикетоном. В свою очередь, влияние дикетонатного фрагмента на энергии граничных молекулярных орбиталей имеет противоложный

характер. Повышение электронодонорной способности 1,3-дикетоната (dcmd → mtpd приводит постепенному увеличению зазора B3MO-HCMO pcmd) к В \rightarrow соответствующих 3cbi комплексах (для комплексов с В качестве циклометаллированных лигандов они составляют 3.00, 3.04 и 3.26 эВ, соответственно), что сообразно отражается в повышении их потенциалов окисления. Комплексы с dcbpy демонстрируют меньшие зазоры ВЗМО-НСМО, что отражает более выраженный электроноакцепторный характер дииминового лиганда по сравнению 1.3-С дикетонатами.

В то время как B3MO распределена по d(Ir) и $\pi(C^N)$ орбиталям для всех комплексов в данной серии, за исключением 19 и 22, в комплексах с mtpd в B3MO-1 значительный вклад вносят орбитали дикетоната (от 44% в комплексе 15 до 26% в комплексе 13). Использование dcmd, обладающего значительно более электроноакцепторным характером, чем mtpd, приводит к уменьшению этого вклада (с 31% до 25% для комплексов с 3cbi и с 26% до 11% для комплексов с 3mbi, соответственно). Напротив, увеличение электронодонорности дикетоната (рсmd в комплексе 23) приводит к почти исключительной локализации B3MO-1 на дополнительном лиганде.

НСМО всех комплексов (за исключением 22) преимущественно локализована на дополнительном лиганде, а характер НСМО +1 в значительной степени зависит от заместителей в циклометаллированных и дополнительных лигандах. В комплексах 11, 14 и 15 HCMO+1 локализована исключительно на С^N лигандах, тогда как введение -Cl (комплекс 12) или -OMe-группы (комплекс 13) в *пара*-положение к связи Ir-C приводит к изменению ее состава. В комплексе 12 эта орбиталь имеет почти равный вклад от $\pi(C^{\wedge}N)$ и $\pi(O^{\wedge}O)$ орбиталей, в то время как в комплексе 13 она локализована основном на 1,3-дикетонате. Использование более электроноакцепторного В дикетоната pcmd приводит к тому, что HCMO+1 полностью локализована на нем независимо OT циклометаллированных лигандов, тогда как использование электронодонорного pcmd (в комплексе 23) приводит к прямо противоположному эффекту, и HCMO+1 становится локализованной на циклометаллированном ядре. Во всех комплексах, содержащих бензотиофеновый фрагмент (6, 19 и 22), НСМО и НСМО+1 полностью локализованы на циклометаллированном фрагменте.

Таким образом, расчеты демонстрируют, что в рамках вышеописанного бензимидазольно-дикетонатного набора лигандов модификации (расширение сопряженной системы различной степени, внедрение заместителей В циклометаллированные фрагменты) при условии сохранения состава комплексов не приводят к фундаментальному перераспределению электронной плотности в молекулах. При этом подбор заместителей, типа и характера сопряженной системы позволяет обеспечить более тонкую настройку локализации занятых орбиталей, приводя к небольшим изменениям в относительных вкладах орбиталей различных фрагментов комплекса. В свою очередь, НСМО таких соединений преимущественно локализована на дикетонатном лиганде и не зависит от типа используемого циклометаллированного лиганда.



Рис.68. Наложение геометрий комплексов 24 (а) и 25 (б) из результатов рентгеноструктурного анализа (зеленый) и DFT расчетов (красный).





Говоря о соединениях 24 и 25, важно в том числе оценить их термодинамические характеристики. Оптимизированная геометрия комплекса 24 в основном состоянии обладает большим сходством с его геометрией в кристалле, что говорит о минимальном влиянии упаковки в кристалле на структуру и состав получаемого продукта (рис. 68). В свою очередь, в оптимизированной структуре гипотетического бис-циклометаллированного димерного комплекса (аналогичного обычным продуктам реакции циклометаллирования) наблюдаются значительные искривления лигандов наряду с чрезмерно длинными связями Ir-Cl (~2.65Å по сравнению со средним значением в таких структурах 2.40-2.50Å), что, по-видимому, необходимо для предотвращения стерических столкновений. Такие геометрические ограничения приводят к увеличению энергии димерного комплекса, что делает его на 12 ккал моль⁻¹ менее стабильным, чем экспериментально синтезированный комплекс 24. Другими потенциальными структурами, которые могли бы образоваться в данной реакции, являются моноядерные бис-циклометаллированные дихлориды, обладающие ранее описанной *транс*-N'N[8,9] или менее предпочтительной *транс*-С'С тригональнобипирамидальной геометрией. Однако такие структуры оказываются на 25 и 58

ккал·моль⁻¹, соответственно, менее энергетически выгодными, чем комплекс 24 (рис. 69).



Рис.70. Оптимизированные геометрии комплекса 25 и других потенциально возможных в системе Ir-anbi-dcbpy структур с их относительными энергиями. В скобках приведены значения, рассчитанные с учетом растворителя (CH₂Cl₂, PCM).

Аналогичные расчеты были произведены для комплекса 25 и первоначально желаемых (но не достигнутых) продуктов моно-циклометаллирования в системе Iranbi-dcbpy (рис. 70). В оптимизированной геометрии комплекса 25 расстояние между антраценовым и бипиридиновым фрагментами значительно возрастает в сравнении с кристаллической структурой (увеличивается на ~0.5Å), что свидетельствует о значительной стабилизации молекул в кристалле по сравнению с газовой фазой, в согласии со «стопочной» их упаковкой. Тем не менее, циклометаллирование такой молекулы (независимо от образующегося изомера) должно сопровождаться энергетическими потерями ~20 ккал·моль⁻¹, что объясняет факт образования и устойчивости комплекса 25. Стоит отметить, что изомерные комплексу 25 гипотетические молекулы состава [Ir(N^N)(N^{anbi})Cl₃] имеют схожие энергии, отличающиеся на ~3 ккал·моль⁻¹, что позволяет предполагать их существование в растворе. Однако низкая растворимость и плотная упаковка в кристалле соединений 25

 – 27 приводят к их выпадению в осадок и простому выделению из реакционной смеси (хотя и с низкими выходами).

Соответственно, в обоих случаях получаемые продукты оказываются термодинамически наиболее выгодными, что и объясняет их существование и успешное выделение.



Рис.71. Диаграмма молекулярных орбиталей и энергетический зазор ВЗМО-НСМО для комплексов 24 и 25.

Исследование электронного строения комплексов с anbi показывает (рис. 71), что в моно-циклометаллированном комплексе 24 ВЗМО и ВЗМО-1 локализованы преимущественно на атоме иридия и циклометаллированном фрагменте бензимидазола (ВЗМО) или хлоридах (ВЗМО-1). НСМО и НСМО+1 при этом практически не содержат вклада *d*-орбиталей иридия; первая локализована преимущественно на антраценовом фрагменте нециклометаллированного лиганда, вторая на антраценовом фрагменте его циклометаллированного аналога. В соединении 25 ВЗМО и ВЗМО-1 состоят в основном из орбиталей иридия и координированных хлоридов, НСМО расположена на акцепторном бипиридиновом лиганде, а НСМО+1 на некоординированном антраценовом фрагменте. Таким образом, несмотря на нестандартный состав комплексов, основные электронные переходы в длинноволновой области все так же носят характер переходов с переносом заряда, при этом циклометаллированные фрагменты и хлориды участвуют в этой системе в качестве электрон-доноров, а азот-координированные лиганды – в качестве электронакцепторов.



Рис.72. Распределение спиновой плотности в основном состоянии для комплексов 29 – 34.

Оптимизированные методом DFT газофазные геометрии радикальных комплексов 29 – 34 в целом согласуются с данными, полученными методом рентгеноструктурного анализа. Наиболее заметное искажение в рассчитанных структурах связано с удлинением связи Ir–N в комплексах с иминосемихинонами и одной из связей Ir–O в комплексах с семихинонами (2.19 Å в сравнении с 2.11 Å в комплексе 29 и 2.19 Å в сравнении с 2.10 Å в комплексе 30, соответственно). Тем не менее, все длины связей в фрагментах O–C–C–O и O–C–C–N металлоцикла, находятся между типичными значениями для одинарных и двойных связей, что соответствует их семихиноновым/иминосемихиноновым электронным состояниям.

Анализ распределения спиновой плотности в основном состоянии показывает, что она преимущественно делокализована на дополнительном лиганде (94–97% от общей спиновой плотности), тогда как оставшиеся 3–6% сосредоточены на атоме иридия (рис. 72), что согласуется с данными ЭПР. Таким образом, орбитали иона иридия, по крайней мере частично, вовлечены в радикальный фрагмент, что объясняет изменения в низкоэнергетической части спектров поглощения при замене циклометаллированного каркаса. В комплексах с иминосемихиноновым

вспомогательным лигандом N-арильный фрагмент также участвует в сопряжении, что приводит к более делокализованному характеру неспаренного электрона в этих комплексах. Это отражается в их спектрах поглощения, поскольку такая делокализация вызывает выраженный батохромный сдвиг максимумов поглощения в красной и ближней инфракрасной областях по сравнению с их семихиноновыми аналогами, хотя интенсивность таких полос при этом несколько снижается.

Обобщая все экспериментальные и расчётные данные, комплексы 29 - 34 лучше всего можно описать как нейтральные соединения [Ir^{III}(C^N)₂(O^X^{•-})] с электронной конфигурацией основного состояния (5d⁶+O^X^{•-},19e⁻⁻, S=1/2), что хорошо согласуется с литературными данными для одноэлектронно-восстановленных комплексов с производными 2,2'-бипиридина[229].





Рис.73. Энергетическая диаграмма для комплексов 1 – 10.

Окислительные потенциалы комплексов 1 – 10 в основном состоянии сравнимы с таковым для коммерческого рутениевого красителя N719 и превышают потенциал редокс-пары I₃⁻/I⁻ (рис. 73), что должно обеспечивать самопроизвольную регенерацию комплексов в цикле работы ячейки. В свою очередь, окислительные потенциалы комплексов в возбужденном состоянии отрицательны в достаточной степени для самопроизвольной инжекции электрона в зону проводимости TiO₂. Таким образом, с

энергетической точки зрения, комплексы 1 – 10 могут выполнять роль красителей в солнечных элементах Гретцеля.

Так как комплекс с 1,2-дифенилбензимидазолом и ароматическим дикетоном уже был успешно испытан в качестве красителя в солнечных элементах[196], сначала была предпринята попытка исследовать фотовольтаическую активность комплексов 1 – 5. Для этого сложноэфирную группу β-дикетона подвергли гидролизу, чтобы обеспечить связывание комплексов с диоксидом титана. Обработка комплексов избытком гидроксида тетра-*н*-бутиламмония в ацетонитриле позволила выделить соответствующие соли комплексов 1H – 5H. Однако если спектр ЯМР комплекса 3H в ацетонитриле имел ожидаемый набор сигналов, то из ЯМР-ампулы в хлороформе были получены кристаллы, рентгеноструктурное исследование которых показало образование димерной структуры, приведенной на рис. 74.



Рис.74. Кристаллы, выпавшие на поверхности фотоанода(слева) и кристаллическая структура биядерного продукта разложения комплекса 3H (справа). Минорные компоненты неупорядоченных групп не показаны, эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью.

По-видимому, в растворе произошло частичное отщепление дикетоната, сопровождаемое координацией свободного карбоксилата к освободившемуся фрагменту $Ir(C^N)_2^+$. Стоит отметить, что оба фенантроимидазольных лиганда, соединенных с ионом иридия, все еще координированным к дикетонату, остаются искривленными, в то время как аналогичные фрагменты в карбоксилатной части структуры становятся гораздо более плоскими. Карбоксилат занимает значительно меньше места в координационной сфере иридия (угол O-Ir-O 58.4(3)°) по сравнению с дикетонатом (угол O-Ir-O 86.7(3)°), что приводит к снятию напряжения в

фенантреновых фрагментах. Это наводит на мысль, что вышеупомянутые структурные искажения приводят к резкому увеличению реакционной способности комплекса, и в слабокислой среде (следовые количества соляной кислоты в хлороформе) происходит разложение. Более того, совершенно удивительным оказался тот факт, что для замещенных комплексов на поверхности фотоанодов из мезопористого TiO₂ вместо ожидаемой сорбции комплексов наблюдалось выпадение кристаллов, рентгеноструктурный анализ которых подтвердил аналогичную биядерную структуру. Соответственно, даже слабая кислотность поверхности диоксида титана приводит к разложению комплексов.

Такая лабильность гидролизованных комплексов привела к мысли о необходимости дополнительного спектроскопического исследования исходных соединений 1 – 5. Так, добавление к раствору комплекса 3 разбавленной трифторуксусной кислоты в присутствии хлорид-ионов привело к образованию спектра, похожего на спектр исходного циклометаллированного хлорида [Ir(phi)₂Cl]. Однако даже без добавления кислоты спектры растворов комплекса в дихлорметане или метаноле претерпевали постепенные изменения в течение 20-30 минут (рис. 75), в то время как спектр раствора в хлороформе изменялся практически мгновенно. Для остальных комплексов 1, 2, 4, 5 наблюдался схожий общий характер изменений.



Рис.75. Изменение спектра поглощения комплекса 3 в дихлорметане с течением времени.

Такое поведение вышеописанной серии комплексов несколько контрастирует с литературными данными о реакционной способности бис-циклометаллированных дикетонатных комплексов иридия(III) – для их разрушения используют 0.2 М HCl[49],

в то время как комплексы 1 – 5 разлагаются в присутствии следовой кислотности, что однозначно свидетельствует об их повышенной реакционной способности.

Аналогичную реакцию гидролиза сложноэфирной группы провели с наиболее светопоглощающими комплексами 6, 7, 9. Были успешно получены соли 6H, 7H, 9H, спектры поглощения данных соединений практически не отличались от их сложноэфирных аналогов (рис. 76). Сенсибилизация поверхности TiO₂ осуществлялась посредством вымачивания электродов в ацетонитрильном растворе солей в течение 24 часов, при этом следов разложения и/или выпадения осадка обнаружено не было. Эксперименты по изучению фотостабильности данных комплексов показали отсутствие изменений в спектрах поглощения растворов солей на протяжении 8 часов облучения ультрафиолетом (рис. 76), что подтверждает их инертность на контрасте с соединениями 1 – 5.



Рис.76. Спектры поглощения комплексов 6, 7, 9 с их гидролизованными аналогами 6Н, 7Н, 9Н(сверху). Спектры поглощения комплексов 6Н, 7Н, 9Н спустя 2 часа и 8

часов облучения (снизу).

сенсибилизированных комплексами 6H, 7H, 9H и N719 в								
растворах 0.5 M LiI + 0.05 M I ₂ в ацетонитриле.								
Фотоанод	<i>V_{OC}</i> , B	<i>J_{SC}</i> , мА см ⁻²	FF	η, %	τ _{tr} , MC	τ _{rec} , MC	h _{cc}	
6H	0.715	2.60	0.64	1.2	20.4	53	0.62	
7H	0.604	1.25	0.61	0.46	20.4	40.8	0.5	
9H	0.667	2.45	0.64	1.05	14.6	40.8	0.64	
N719	0.775	5	0.55	2.15	-	-	-	

Таблица 3. Фотовольтаические характеристики фотоанодов,

Вольтамперные характеристики фотоанодов, сенсибилизированных комплексами 6H, 7H, 9H, в симулированном солнечном свете AM 1.5G и в темноте представлены на рис. 77. Токи короткого замыкания варьируются от 1.25 до 2.60 мА/см², что значительно ниже, чем аналогичная величина для коммерческого рутениевого красителя N719 (5 мА/см²). В свою очередь, значения напряжения разомкнутой цепи близки для всех фотоанодов и находятся в пределах 0.604 – 0.775 В. Несколько меньший КПД иридиевых комплексов в качестве фотосенсибилизаторов неудивителен; его можно объяснить не только все еще недостаточно высоким светопоглощением в области 500+ нм, но и тем фактом, что все остальные компоненты ячейки (полупроводник, редокс-медиатор, электролит) оптимизированы для работы с рутениевым красителем.



Рис. 77. Вольтамперная характеристика фотоанодов, сенсибилизированных комплексом 6H (1), комплексом 7H (2), комплексом 9H (3) и красителем N719 (4) под воздействием солнечного света AM 1.5G (100 мBт см²) в ацетонитрильном растворе 0,5 M LiI + 0,05 M I₂. Вольтамперные характеристики фотоанодов, сенсибилизированных

комплексами 6H (1'), 7H (2'), 9H (3') и красителем N719 (4') в темноте (слева). Характеристики IPCE% фотоанодов, сенсибилизированных комплексом 1H (1), комплексом 2H (2) и комплексом 4H (3) (справа).

Для более детального исследования процессов на фотоаноде были проведены импедансные Они позволяют оценить временные измерения. константы, соответствующие процессам переноса электрона на полупроводник и рекомбинации электронов. Время жизни электронов (τ_{rec}) варьируется от 40.8 до 53 мс, что в 2-3 раза больше времени их инжекции (т_{tr}; 14.6 – 20.4 мс). Это указывает на то, что перенос электронов в зону проводимости полупроводника кинетически более вероятен. При этом эмпирический коэффициент эффективности сбора заряда (h_{cc}=1-τ_{tr}/τ_{rec}) все еще недостаточно высок по сравнению с исследованными бензимидазольными комплексами рутения(II)[165], что позволяет предполагать значительный вклад «паразитных» процессов, негативно влияющих на общую эффективность.

Максимумы в спектрах эффективности преобразования фотонов в ток (IPCE) для фотоанодов хорошо согласуются с таковыми в спектрах поглощения комплексов, что указывает на эффективный перенос заряда в зону проводимости полупроводника большинством полос поглощения. Стоит отметить, что эффективность ячеек при этом хорошо коррелирует с данными спектрами. Наибольшая площадь IPCE спектра для фотоанода, сенсибилизированного комплексом 6H согласуется с максимальной достигнутой эффективностью в 1.25%, что соизмеримо с показателями для литературных аналогов [171].



Рис.78. Спектры поглощения комплексов 17 и 19 до (серая линия) и после (красная

пиния)	4-часового	облучени	ія УФ-свет	ΌΜ.

M LiI + 0.05 М I ₂ в ацетонитриле.								
Фотоанод	V_{OC}, B	J_{SC} , MA cm ⁻²	FF	η, %	τ_{tr} , MC	τ_{rec} , MC	h_{cc}	
17H	0.73	5	0.59	2.15	10.9	88	0.87	
19H	0.67	1.9	0.61	0.8	20.4	88	0.77	
20	0.57	1.1	0.57	0.36	17.1	40.8	0.58	
22	0.54	0.68	0.46	0.17	20.4	40.8	0.5	

Таблица 4. Фотовольтаические характеристики фотоанодов, сенсибилизированных комплексами 17H, 19H, 20 и 22 в растворах 0.5

В серии комплексов 11 – 23 для тестирования в фотовольтаике были выбраны наиболее светопоглощающие и обратимо окисляющиеся комплексы 17 и 19, а также их дикарбоксибипиридиновые аналоги 20 и 22. Спектроскопическое исследование продемонстрировало устойчивость дикетонатных комплексов при облучении УФсветом в течение 4 ч (рис. 78), а их гидролиз был успешно осуществлен с получением соответствующих солей тетра-*н*-бутиламмония, при этом гидролизу подверглись обе сложноэфирные группы.



Рис. 79. Вольтамперная характеристика фотоанодов, сенсибилизированных комплексом 17H (1), комплексом 19H (2), комплексом 20 (3) и комплексом 22 (4) под воздействием солнечного света AM 1.5G (100 мВт см²) в ацетонитрильном растворе 0,5 M LiI + 0,05 M I₂. Вольтамперные характеристики фотоанодов, сенсибилизированных комплексами 17H (1'), 19H (2'), 20 (3') и комплексом 22 (4') в темноте (слева). Характеристики IPCE% фотоанодов, сенсибилизированных комплексом 19H, комплексом 20 и комплексом 22.

Полученные вольтамперные характеристики представлены на рис. 79. Фотоаноды, сенсибилизированные дикетонатными комплексами, демонстрируют схожие значения напряжения холостого хода (0.73 В для комплекса 17Н и 0,67 В для комплекса 19Н), тогда как ток короткого замыкания и общая эффективность фотоанода на основе 17Н более чем в 2 раза превышают аналогичные показатели для фотоанода на основе 19Н (5 мА ⋅ см⁻² и 2.15%), соответственно, достигая при этом максимального значения среди всех фотоанодов на основе комплексов иридия, полученных в настоящей работе. Фотоэлектрические характеристики фотоанодов, сенсибилизированных комплексами с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином, заметно ниже, хотя комплекс 20, содержащий метокси-замещённые лиганды, всё же оказывается более эффективным, чем комплекс 22, содержащий бензотиофеновый фрагмент.

Фотоаноды, покрытые комплексами 17Н и 20, демонстрируют более широкое поглощение в спектрах эффективности преобразования фотонов в ток (до 560–570 нм) по сравнению с фотоанодами, сенсибилизированными комплексами 19Н и 22, что хорошо коррелирует с более высокой эффективностью красителей, содержащих метокси-замещённые циклометаллированные лиганды.

Время жизни электронов (τ_{rec}) для обоих фотоанодов с дикетонатными комплексами одинаково при почти в два раза меньшем времени их инжекции (τ_{tr}) для фотоанода, сенсибилизированного 17H. Учитывая практически идентичные коэффициенты заполнения этих фотоанодов, а также соизмеримое светопоглощение комплексов, более быстрая инжекция заряда, вероятно, является основной причиной более высокой общей эффективности фотоанода на основе 17Н. На молекулярном уровне это может быть объяснено анализом распределения спиновой плотности (SDD) в триплетном состоянии комплексов. В случае комплекса 17 SDD преимущественно локализована на дикетонатном фрагменте, тогда как для комплекса 19 она в основном сосредоточена на циклометаллированном фрагменте (рис. 80). Более близкое пространственное расположение электронов В возбужденном состоянии к карбоксилатному фрагменту, вероятно, определяет более быструю инжекцию электронов и, таким образом, лучшую общую производительность фотоанода, сенсибилизированного 17Н, по сравнению с фотоанодом, сенсибилизированным 19Н,

что приводит, таким образом, к одному из лучших показателей эффективности в том числе в сравнении с литературными данными.

Время жизни электронов (τ_{rec}) в фотоанодах, сенсибилизированных комплексами 20 и 22, более чем в 2 раза меньше, чем в фотоанодах с комплексами 17Н и 19Н, что указывает на более существенный вклад «паразитных» процессов в случае комплексов с 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином.



Рис.80. Распределение спиновой плотности в T1 состоянии для комплексов 17H, 19H (сверху), 20 и 22 (снизу).

Таким образом, общая эффективность солнечных элементов оказывается в прямой зависимости от целого комплекса факторов, в числе которых важными оказываются локализация возбужденного состояния и общая поглощающая способность целевых соединений. При этом стоит отметить, что эффективность референсных фотоанодов, сенсибилизированных коммерческим рутениевым красителем N719, оказывается также невысокой (до 2.15%), что говорит о неидеальной обработке фотоанодов и указывает на потенциальную бо́льшую эффективность солнечных панелей, которую можно достичь при должной инженерной доработке.

5. Выводы

1. Ha основе детального структурного, спектроскопического И вольтамперометрического исследования нескольких серий новых октаэдрических $[Ir(C^N)_2Cl]_2,$ комплексов иридия(III) состава $[Ir(C^N)_2(O^X)],$ $[Ir(C^N)_2(N^N)]^+CF_3SO_3^-$, а также ряда комплексов нестандартного строения (C^N – циклометаллированный бензимидазольный лиганд, О^Х – анионный, N^N – нейтральный дополнительные лиганды, всего 49 соединений) установлен характер влияния стерических и электронных факторов на состав, геометрию и фотофизические свойства полученных соединений.

2. Показано, что расширение сопряженной системы бензимидазольного фрагмента (использование 2-арилфенантроимидазолов) приводит к значительным искажениям в структурах комплексов, что обуславливает отсутствие прироста светопоглощения в видимой области и нехарактерную для циклометаллированных комплексов иридия(III) повышенную реакционную способность.

3. Увеличение размера сопряженной системы металлированного фрагмента бензимидазола приводит к батохромным сдвигам максимумов поглощения комплексов в видимой области спектра до 550 нм и повышению молярных коэффициентов поглощения до ~10000 M⁻¹см⁻¹. Продукты гидролиза сложноэфирных групп в данных комплексах успешно применены в качестве фотосенсибилизаторов в солнечных В случае нафталинового И более крупного элементах. фенантренового металлированных фрагментов возможны два способа координации С^N лиганда (с образованием пятичленных шестичленных металлоциклов), И ЧТО можно контролировать выбором растворителя в реакции циклометаллирования.

4. Использование жесткого 2-(9-антраценил)-N-фенилбензимидазола (anbi) в химии иридия(III) (с соответствующей оптимизацией условий реакции и изменением дополнительного лигандного окружения) приводит к получению как моноциклометаллированного комплекса *цис*-[Ir(*C*,*N*-anbi)(*N*-anbi)Cl₂] с центральным ионом в крайне редкой геометрии квадратной пирамиды, так и инертного к реакциям лигандного обмена нециклометаллированного комплекса *гран*-[Ir(*N*-anbi)(N^N)Cl₃)] с внутримолекулярным π -стэкингом. Таким образом, впервые продемонстрировано, что варьирование стерической загруженности С^N лигандов может быть инструментом управления составом продуктов реакции циклоиридирования.

5. Усиление электронодонорных свойств при переходе от галоген-замещенных к метокси-замещенным бензимидазолам приводит к батохромным сдвигам максимумов поглощения В видимой области спектра. Увеличение электронодонорности заместителей (от -СООСН₃ до пиперидила) в дополнительном дикетонатном лиганде приводит к гипсохромным сдвигам максимумов люминесценции и появлению полос поглощения с внутрилигандным дополнительных переносом заряда. металлированном Использование донорных метокси-групп В фрагменте карбоксиметильными бензимидазолов наряду с акцепторными группами В дополнительном дикетонате позволяет добиться желаемого смещения локализации триплетного возбужденного состояния на дикетонатный фрагмент, что приводит к увеличению эффективности фотоанодов на основе соответствующего комплекса.

6. Комплексы с хромофорными редокс-активными семихинонами и иминосемихинонами в качестве дополнительного лиганда имеют радикальную природу и обладают панхроматическим поглощением до 1000 нм, а также преимущественно обратимым окислительно-восстановительным поведением. При этом различные регионы поглощения можно варьировать практически независимо – изменение бис-циклометаллированного ядра определяет характерные фотофизические свойства в ультрафиолетовой и видимой областях, тогда как модификация вспомогательных *о*-семихиноновых/*о*-иминосемихиноновых лигандов регулирует поглощение света в ближней инфракрасной области.

6. Список литературы

- 1. Jayabharathi J., Thanikachalam V., Thilagavathy S. Phosphorescent organic lightemitting devices: Iridium based emitter materials – An overview // Coord. Chem. Rev. 2023. Vol. 483. P. 215100.
- 2. Ho P.-Y., Ho C.-L., Wong W.-Y. Recent advances of iridium(III) metallophosphors for health-related applications // Coord. Chem. Rev. 2020. Vol. 413. P. 213267.
- 3. Prier C.K., Rankic D.A., MacMillan D.W.C. Visible Light Photoredox Catalysis with Transition Metal Complexes: Applications in Organic Synthesis // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 7. P. 5322–5363.
- 4. Bodedla G.B. et al. Small Molecules Containing Amphoteric Imidazole Motifs as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: An Overview // Top. Curr. Chem. 2022. Vol. 380, № 6. P. 49.
- Deaton J.C., Castellano F.N. Archetypal Iridium(III) Compounds for Optoelectronic and Photonic Applications: Photophysical Properties and Synthetic Methods // Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications / ed. Zysman-Colman E. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 1–69.
- Henwood A.F., Zysman-Colman E. Lessons learned in tuning the optoelectronic properties of phosphorescent iridium(III) complexes // Chem Commun. 2017. Vol. 53, № 5. P. 807–826.
- 7. Xu C. et al. Synthesis, structures and properties of new cyclometalated iridium(III) complexes of 3-methoxy-6-methyl-2-(naphthalen-2-yl)pyridine // Inorganica Chim. Acta. 2011. Vol. 373, № 1. P. 306–310.
- 8. Bezzubov S.I. et al. Overcoming the Inertness of Iridium(III) in a Facile Single-Crystal to Single-Crystal Reaction of Iodine Vapor with a Cyclometalated Chloride Monomer // Chem. - Eur. J. 2018. Vol. 24, № 49. P. 12779–12783.
- 9. Takimoto K. et al. Five-coordinate iridium(III) complex with ΔΛ chirality // Dalton Trans. 2021. Vol. 50, № 38. P. 13256–13263.
- Bilyalova A.A. et al. Synthesis, Structure, Optical, and Electrochemical Properties of Iridium(III) Complexes with 2-Arylphenantroimidazoles and Dibenzoylmethane // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 64, № 2. P. 207–215.
- 11. Vigueras G., Gasser G., Ruiz J. Breaking the deep-red light absorption barrier of iridium(III)-based photosensitizers // Dalton Trans. 2025. Vol. 54, № 4. P. 1320–1328.
- Li T.-Y. et al. Rational design of phosphorescent iridium(III) complexes for emission color tunability and their applications in OLEDs // Coord. Chem. Rev. 2018. Vol. 374. P. 55–92.
- 13. Lamansky S. et al. Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40, № 7. P. 1704–1711.
- 14. Wu Y. et al. Phosphorescent [3 + 2 + 1] coordinated Ir(III) cyano complexes for achieving efficient phosphors and their application in OLED devices // Chem. Sci. 2021. Vol. 12, № 30. P. 10165–10178.
- Wu C. et al. Design strategies of iridium(III) complexes for highly efficient saturated blue phosphorescent OLEDs with improved lifetime // EnergyChem. 2024. Vol. 6, № 2. P. 100120.
- Schmid L. et al. High Triplet Energy Iridium(III) Isocyanoborato Complex for Photochemical Upconversion, Photoredox and Energy Transfer Catalysis // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144, № 2. P. 963–976.

- 17. Huo H. et al. Asymmetric photoredox transition-metal catalysis activated by visible light // Nature. 2014. Vol. 515, № 7525. P. 100–103.
- He L. et al. Cyclometalated iridium(III) complexes as lysosome-targeted photodynamic anticancer and real-time tracking agents // Chem. Sci. 2015. Vol. 6, № 10. P. 5409–5418.
- Huang H., Banerjee S., Sadler P.J. Recent Advances in the Design of Targeted Iridium(III) Photosensitizers for Photodynamic Therapy // ChemBioChem. 2018. Vol. 19, № 15. P. 1574–1589.
- 20. Kuang S. et al. Photodecaging of a Mitochondria-Localized Iridium(III) Endoperoxide Complex for Two-Photon Photoactivated Therapy under Hypoxia // J. Am. Chem. Soc. 2022. Vol. 144, № 9. P. 4091–4101.
- Sumit et al. Rational Molecular Designing of Aggregation-Enhanced Emission (AEE) Active Red-Emitting Iridium(III) Complexes: Effect of Lipophilicity and Nanoparticle Encapsulation on Photodynamic Therapy Efficacy // ACS Appl. Bio Mater. 2023. Vol. 6, № 4. P. 1445–1459.
- 22. Wu H. et al. A cyclometalated iridium(iii) complex with enhanced phosphorescence emission in the solid state (EPESS): synthesis, characterization and its application in bioimaging // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, № 9. P. 1969.
- 23. Kritchenkov I.S. et al. Biocompatible Ir(III) Complexes as Oxygen Sensors for Phosphorescence Lifetime Imaging // Molecules. 2021. Vol. 26, № 10. P. 2898.
- 24. Dragonetti C. et al. Simple novel cyclometallated iridium complexes for potential application in dye-sensitized solar cells // Inorganica Chim. Acta. 2012. Vol. 388. P. 163–167.
- 25. Bezzubov S.I. et al. Iridium(III) 2-Phenylbenzimidazole Complexes: Synthesis, Structure, Optical Properties, and Applications in Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 3. P. 347–354.
- 26. Bobo M.V. et al. Bis-Cyclometalated Iridium Complexes Containing 4,4'-Bis(phosphonomethyl)-2,2'-bipyridine Ligands: Photophysics, Electrochemistry, and High-Voltage Dye-Sensitized Solar Cells // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 9. P. 6351– 6358.
- 27. Sinopoli A. et al. New cyclometalated iridium(III) dye chromophore complexes for n-type dye-sensitised solar cells // Inorganica Chim. Acta. 2017. Vol. 457. P. 81–89.
- Eremina A.A. et al. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Acyclic Diaminocarbene Ligands as Chemosensors for Mercury // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 4. P. 2209–2222.
- 29. Yu J. et al. Benzotriazole-containing donor–acceptor–acceptor type cyclometalated iridium(III) complex for solution-processed near-infrared polymer light emitting diodes // Dyes Pigments. 2016. Vol. 131. P. 231–238.
- Stonelake T.M. et al. Spectroscopic and Theoretical Investigation of Color Tuning in Deep-Red Luminescent Iridium(III) Complexes // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 4. P. 2266–2277.
- 31. Nozaki K. Theoretical Studies on Photophysical Properties and Mechanism of Phosphorescence in [*fac* -Ir(2-phenylpyridine) ₃] // J. Chin. Chem. Soc. 2006. Vol. 53, № 1. P. 101–112.
- 32. King K.A., Spellane P.J., Watts R.J. Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium(III) complex // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107, № 5. P. 1431–1432.
- 33. Sajoto T. et al. Temperature Dependence of Blue Phosphorescent Cyclometalated Ir(III) Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 28. P. 9813–9822.
- 34. Kim K.-H. et al. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with Phosphorescent Emitters Having High Quantum Yield and Horizontal Orientation of Transition Dipole Moments // Adv. Mater. 2014. Vol. 26, № 23. P. 3844–3847.
- 35. Kim S.-Y. et al. Organic Light-Emitting Diodes with 30% External Quantum Efficiency Based on a Horizontally Oriented Emitter // Adv. Funct. Mater. 2013. Vol. 23, № 31. P. 3896–3900.
- Kim M., Lee J.Y. Engineering the Substitution Position of Diphenylphosphine Oxide at Carbazole for Thermal Stability and High External Quantum Efficiency Above 30% in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // Adv. Funct. Mater. 2014. Vol. 24, № 26. P. 4164–4169.
- 37. Nonoyama M. Benzo[*h*]quinolin-10-yl- *N* Iridium(III) Complexes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1974. Vol. 47, № 3. P. 767–768.
- Sprouse S. et al. Photophysical effects of metal-carbon .sigma. bonds in orthometalated complexes of iridium(III) and rhodium(III) // J. Am. Chem. Soc. 1984. Vol. 106, № 22. P. 6647–6653.
- 39. Orwat B. et al. Microwave-Accelerated C,N-Cyclometalation as a Route to Chloro-Bridged Iridium(III) Binuclear Precursors of Phosphorescent Materials: Optimization, Synthesis, and Studies of the Iridium(III) Dimer Behavior in Coordinating Solvents // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 13. P. 9163–9176.
- 40. McGee K.A., Mann K.R. Selective Low-Temperature Syntheses of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 19. P. 7800–7809.
- Cao H.-T. et al. Manipulating phosphorescence efficiencies of orange iridium(III) complexes through ancillary ligand control // Dyes Pigments. 2019. Vol. 160. P. 119– 127.
- 42. Bezzubov S. et al. Inherently dinuclear iridium(III) *meso* architectures accessed by cyclometalation of calix[4]arene-based bis(aryltriazoles) // Dalton Trans. 2021. Vol. 50, № 45. P. 16765–16769.
- 43. Yamada K. et al. Synthesis, X-ray structure, photophysical properties, and theoretical studies of six-membered cyclometalated iridium(III) complexes: revisiting Ir(pnbi) ² (acac) // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, № 40. P. 15212–15219.
- 44. Chang C.-H. et al. Blue-emitting Ir(iii) phosphors with 2-pyridyl triazolate chromophores and fabrication of sky blue- and white-emitting OLEDs // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1, № 15. P. 2639.
- 45. Lin C.-H. et al. Heteroleptic Ir(III) complexes containing both azolate chromophoric chelate and diphenylphosphinoaryl cyclometalates; Reactivities, electronic properties and applications // Dalton Trans. 2011. Vol. 40, № 5. P. 1132–1143.
- 46. Lin C.-H. et al. Mechanistic Investigation of Improved Syntheses of Iridium(III)-Based OLED Phosphors // Organometallics. 2012. Vol. 31, № 11. P. 4349–4355.
- 47. You C. et al. Iridium(III) phosphors with rigid fused-heterocyclic chelating architectures for efficient deep-red/near-infrared emissions in polymer light-emitting diodes // J. Mater. Chem. C. 2019. Vol. 7, № 35. P. 10961–10971.
- 48. Böttcher H.-C. et al. [Ir(acac)(η2-C8H14)2]: A precursor in the synthesis of cyclometalated iridium(III) complexes // Inorganica Chim. Acta. 2011. Vol. 365, № 1. P. 103–107.
- 49. Baranoff E. et al. 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. Vol. 51, № 1. P. 215–224.

- 50. Adamovich V. et al. Preparation of Tris-Heteroleptic Iridium(III) Complexes Containing a Cyclometalated Aryl-N-Heterocyclic Carbene Ligand // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 17. P. 10744–10760.
- 51. You C. et al. Boosting Efficiency of Near-Infrared Emitting Iridium(III) Phosphors by Administrating Their π–π Conjugation Effect of Core–Shell Structure in Solution-Processed OLEDs // Adv. Opt. Mater. 2020. Vol. 8, № 18. P. 2000154.
- Lu Z. et al. Geometrically Distorted and Redox-Active Organometallic Iridium Complexes Containing Biphenyl-S,2'-diyl // Organometallics. 1995. Vol. 14, № 3. P. 1168–1175.
- 53. Shi C. et al. Three Types of Charged-Ligand-Based Blue–Green to Near-Infrared Emitting Iridium Complexes: Synthesis, Structures, and Organic Light-Emitting Diode Application // Adv. Opt. Mater. 2021. Vol. 9, № 8. P. 2002060.
- 54. Kuznetsov K.M. et al. Red-to-NIR Iridium(III) Emitters: Synthesis, Photophysical and Computational Study, the Effects of Cyclometallating and β-Diketonate Ligands // Eur. J. Inorg. Chem. 2021. Vol. 2021, № 22. P. 2163–2170.
- 55. Deligonul N. et al. Cyclometalated Iridium(III) Complexes of Azadipyrromethene Chromophores // Organometallics. 2014. Vol. 33, № 3. P. 637–643.
- Laha P., Husain A., Patra S. Tuning the emission maxima of iridium systems using benzimidazole-based cyclometallating framework // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 349. P. 118446.
- 57. Wang F.-X. et al. Ester-Modified Cyclometalated Iridium(III) Complexes as Mitochondria-Targeting Anticancer Agents // Sci. Rep. 2016. Vol. 6, № 1. P. 38954.
- 58. Martìnez-Vollbert E. et al. Bis-Heteroleptic Cationic Iridium(III) Complexes Featuring Cyclometalating 2-Phenylbenzimidazole Ligands: A Combined Experimental and Theoretical Study // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 7. P. 3033–3049.
- 59. Wang L. et al. Heteroleptic cationic iridium(III) complexes bearing phenanthroline derivatives with extended π-conjugation as potential broadband reverse saturable absorbers // New J. Chem. 2020. Vol. 44, № 2. P. 456–465.
- 60. Solomatina A.I. et al. Water-soluble cyclometalated platinum(II) and iridium(III) complexes: synthesis, tuning of the photophysical properties, and *in vitro* and *in vivo* phosphorescence lifetime imaging // RSC Adv. 2018. Vol. 8, № 31. P. 17224–17236.
- 61. Park Y. et al. Thienothiophenyl-Isoquinoline Iridium Complex-Based Deep Red to Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes with Low Driving Voltage and High Radiant Emittance for Practical Biomedical Applications // Adv. Photonics Res. 2021. Vol. 2, № 10. P. 2100121.
- 62. Ramlot D. et al. An Experimental and Theoretical Approach to the Photophysical Properties of Some Rh and Ir Complexes Incorporating the Dipyrromethene Ligand // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. Vol. 2013, № 12. P. 2031–2040.
- 63. Hohlfeld B.F. et al. Dipyrrinato-Iridium(III) Complexes for Application in Photodynamic Therapy and Antimicrobial Photodynamic Inactivation // Chem. – Eur. J. 2021. Vol. 27, № 21. P. 6440–6459.
- 64. Dang W. et al. Asymmetric tris-heteroleptic iridium(III) complexes containing three different 2-phenylpyridine-type ligands: a new strategy for improving the electroluminescence ability of phosphorescent emitters // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6, № 35. P. 9453–9464.
- 65. Zhang Z. et al. Efficient solution-processed NIR-PLEDs doped with one [Ir(C^N)(C'^N')(N''^O)-tris-heteroleptic Ir(III)-complex NIR-phosphor // J. Lumin. 2024. Vol. 276. P. 120852.

- 66. Wang B. et al. Geometrically isomeric [Ir(C^N)(C'^N')(N''^N'')]-tris-heteroleptic [Ir(iqbt)(ppy)(fprpz)] iridium(III)-complexes for efficient near-infrared (NIR) polymer light-emitting diodes (PLEDs) // J. Lumin. 2024. Vol. 273. P. 120693.
- Zhang P. et al. Nucleus-Targeted Organoiridium–Albumin Conjugate for Photodynamic Cancer Therapy // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 8. P. 2350– 2354.
- 68. Yip A.M. et al. Phosphorogenic Iridium(III) bis -Tetrazine Complexes for Bioorthogonal Peptide Stapling, Bioimaging, Photocytotoxic Applications, and the Construction of Nanosized Hydrogels // Angew. Chem. Int. Ed. 2022. Vol. 61, № 16. P. e202116078.
- 69. Tso K.K.-S. et al. Photoactivatable cytotoxic agents derived from mitochondriatargeting luminescent iridium(III) poly(ethylene glycol) complexes modified with a nitrobenzyl linkage // Chem. Commun. 2016. Vol. 52, № 24. P. 4557–4560.
- Duan J.P., Sun P.P., Cheng C.H. New Iridium Complexes as Highly Efficient Orange– Red Emitters in Organic Light-Emitting Diodes // Adv. Mater. 2003. Vol. 15, № 3. P. 224–228.
- Huang W.-S. et al. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes Containing Benzoimidazole-Based Ligands // Chem. Mater. 2004. Vol. 16, № 12. P. 2480–2488.
- 72. Beyer B. et al. Phenyl-1 *H* -[1,2,3]triazoles as New Cyclometalating Ligands for Iridium(III) Complexes // Organometallics. 2009. Vol. 28, № 18. P. 5478–5488.
- 73. Kesarkar S. et al. Near-IR Emitting Iridium(III) Complexes with Heteroaromatic β-Diketonate Ancillary Ligands for Efficient Solution-Processed OLEDs: Structure-Property Correlations // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55, № 8. P. 2714–2718.
- 74. Penconi M. et al. β-Diketonate ancillary ligands in heteroleptic iridium complexes: a balance between synthetic advantages and photophysical troubles // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. Vol. 17, № 9. P. 1169–1178.
- 75. Lamansky S. et al. Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, and Use in Organic Light Emitting Diodes // J. Am. Chem. Soc. 2001. Vol. 123, № 18. P. 4304–4312.
- 76. Lai P.-N. et al. Highly Efficient Red-Emitting Bis-Cyclometalated Iridium Complexes // J. Am. Chem. Soc. 2018. Vol. 140, № 32. P. 10198–10207.
- 77. Zhang Y., Qiao J. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications // iScience. 2021. Vol. 24, № 8. P. 102858.
- 78. Hanson K. et al. A Paradigm for Blue- or Red-Shifted Absorption of Small Molecules Depending on the Site of π-Extension // J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132, № 45. P. 16247–16255.
- 79. Liu B. et al. Effects of Varying the Benzannulation Site and π Conjugation of the Cyclometalating Ligand on the Photophysics and Reverse Saturable Absorption of Monocationic Iridium(III) Complexes // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 1. P. 476–488.
- Bevernaegie R. et al. A Roadmap Towards Visible Light Mediated Electron Transfer Chemistry with Iridium(III) Complexes // ChemPhotoChem. 2021. Vol. 5, № 3. P. 217–234.
- Henwood A.F. et al. Conjugated, rigidified bibenzimidazole ancillary ligands for enhanced photoluminescence quantum yields of orange/red-emitting iridium(III) complexes // Dalton Trans. 2019. Vol. 48, № 26. P. 9639–9653.

- Bevernaegie R. et al. Improved Visible Light Absorption of Potent Iridium(III) Photooxidants for Excited-State Electron Transfer Chemistry // J. Am. Chem. Soc. 2020. Vol. 142, № 6. P. 2732–2737.
- 83. Liu B. et al. Monocationic Iridium(III) Complexes with Far-Red Charge-Transfer Absorption and Near-IR Emission: Synthesis, Photophysics, and Reverse Saturable Absorption // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. Vol. 2019, № 16. P. 2208–2215.
- 84. Lai P.-N., Yoon S., Teets T.S. Efficient near-infrared luminescence from biscyclometalated iridium(III) complexes with rigid quinoline-derived ancillary ligands // Chem. Commun. 2020. Vol. 56, № 62. P. 8754–8757.
- 85. Song Y.-H. et al. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with Nonconjugated Cyclometalated Ligands // Chem. Eur. J. 2008. Vol. 14, № 18. P. 5423–5434.
- 86. Zhang F. et al. Synthesis, Characterization, and Photophysical and Electroluminescent Properties of Blue-Emitting Cationic Iridium(III) Complexes Bearing Nonconjugated Ligands // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53, № 13. P. 6596–6606.
- 87. Hierlinger C. et al. An Unprecedented Family of Luminescent Iridium(III) Complexes Bearing a Six-Membered Chelated Tridentate C^N^C Ligand // Inorg. Chem. 2017. Vol. 56, № 9. P. 5182–5188.
- Hierlinger C. et al. Synthesis, Characterization, and Optoelectronic Properties of Iridium Complexes Bearing Nonconjugated Six-Membered Chelating Ligands // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57, № 4. P. 2023–2034.
- 89. Benavent L. et al. Phosphorescent Iridium(III) Complexes with a Dianionic C,C',N,N'-Tetradentate Ligand // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 17. P. 12286–12294.
- 90. Hallett A.J. et al. Enhanced photooxidation sensitizers: the first examples of cyclometalated pyrene complexes of iridium(III) // Chem. Commun. 2012. Vol. 48, № 88. P. 10838–10840.
- 91. Gao T.-B. et al. Coordination mode-induced isomeric cyclometalated [Ir(tpy)(nbi)Cl](PF6) complexes: distinct luminescence, self-assembly and cellular imaging behaviors // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, № 48. P. 16787–16791.
- 92. Liu S. et al. Unprecedented hetero-coordinated Ir(C^N)2tmd complexes containing both five- and six-membered Ir-(C^N) rings based on phenanthrylpyridine ligands: Syntheses, crystal structures and photophysical properties // Dalton Trans. 2023. Vol. 52, № 32. P. 11120–11129.
- 93. Ota S. et al. π-Extended ligands with dual-binding behavior: hindered rotation unlocks unexpected reactivity in cyclometalated Pt complexes // Chem. Sci. 2024. Vol. 15, № 36. P. 14644–14650.
- 94. Frey J. et al. Structure–property relationships based on Hammett constants in cyclometalated iridium(III) complexes: their application to the design of a fluorine-free FIrPic-like emitter // Dalton Trans. 2014. Vol. 43, № 15. P. 5667–5679.
- 95. Hasan K. et al. Tuning the Emission of Cationic Iridium (III) Complexes Towards the Red Through Methoxy Substitution of the Cyclometalating Ligand // Sci. Rep. 2015. Vol. 5, № 1. P. 12325.
- 96. Wen L.-L. et al. Rational Design of Ir(III) Phosphors to Strategically Manage Charge Recombination for High-Performance White Organic Light-Emitting Diodes // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 8. P. 3736–3745.
- 97. Kim H.U. et al. Aggregation-induced phosphorescence enhancement in deep-red and near-infrared emissive iridium(III) complexes for solution-processable OLEDs // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, № 14. P. 4789–4800.

- 98. Liu B. et al. Neutral Cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing Substituted N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands for High-Performance Yellow OLED Application // Inorg. Chem. 2019. Vol. 58, № 21. P. 14377–14388.
- 99. Lu Y. et al. Highly Efficient Triplet Photosensitizers: A Systematic Approach to the Application of Ir ^{III} Complexes containing Extended Phenanthrolines // Chem. Eur. J. 2016. Vol. 22, № 32. P. 11349–11356.
- 100. Li X. et al. A novel phosphorescent iridium(III) complex bearing a donor–acceptortype o-carboranylated ligand for endocellular hypoxia imaging // Dalton Trans. 2017. Vol. 46, № 40. P. 13802–13810.
- 101. Zhao J. et al. An Iridium (III) Complex Bearing a Donor–Acceptor–Donor Type Ligand for NIR-Triggered Dual Phototherapy // Adv. Funct. Mater. 2021. Vol. 31, № 11. P. 2008325.
- 102. Turner E.E. et al. Manipulating Excited State Properties of Iridium Phenylpyridine Complexes with "Push–Pull" Substituents // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 47. P. 18842–18849.
- 103. Renault J. et al. 2-Thiophenyl–Isoquinoline Ir(III) Complex: A Promising Tool in Antipseudomonal Photodynamic Therapy under Red Irradiation // Eur. J. Inorg. Chem. 2024. Vol. 27, № 14. P. e202300767.
- 104. Takizawa S. et al. Cationic Iridium Complexes Coordinated with Coumarin Dyes Sensitizers for Visible-Light-Driven Hydrogen Generation // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 2012, № 25. P. 3975–3979.
- 105. Sinopoli A. et al. Hybrid Cyclometalated Iridium Coumarin Complex as a Sensitiser of Both n- and p-Type DSSCs // Eur. J. Inorg. Chem. 2016. Vol. 2016, № 18. P. 2887–2890.
- 106. Wang Y. et al. Construction of Robust Iridium(III) Complex-Based Photosensitizer for Boosting Hydrogen Evolution // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62, № 19. P. 7212–7219.
- 107. Li C. et al. A coumarin-appended cyclometalated iridium(III) complex for visible light driven photoelectrochemical bioanalysis // Biosens. Bioelectron. 2020. Vol. 147. P. 111779.
- 108. Novohradsky V. et al. Towards Novel Photodynamic Anticancer Agents Generating Superoxide Anion Radicals: A Cyclometalated Ir ^{III} Complex Conjugated to a Far-Red Emitting Coumarin // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. Vol. 58, № 19. P. 6311–6315.
- 109. Sun J., Wu W., Zhao J. Long-Lived Room-Temperature Deep-Red-Emissive Intraligand Triplet Excited State of Naphthalimide in Cyclometalated IrIII Complexes and its Application in Triplet-Triplet Annihilation-Based Upconversion // Chem. - Eur. J. 2012. Vol. 18, № 26. P. 8100–8112.
- 110. Yang W. et al. Ultrafast Excited-State Dynamics in Cyclometalated Ir(III) Complexes Coordinated with Perylenebisimide and Its π-Radical Anion Ligands // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121, № 39. P. 21184–21198.
- 111. Zhao J. et al. Enhancing Photodynamic Therapy Efficacy of Upconversion-Based Nanoparticles Conjugated with a Long-Lived Triplet Excited State Iridium(III)-Naphthalimide Complex: Toward Highly Enhanced Hypoxia-Inducible Factor-1 // ACS Appl. Bio Mater. 2020. Vol. 3, № 1. P. 252–262.
- 112. Lanoë P.-H. et al. Cyclometalated N-heterocyclic carbene iridium(III) complexes with naphthalimide chromophores: a novel class of phosphorescent heteroleptic compounds // Dalton Trans. 2018. Vol. 47, № 10. P. 3440–3451.

- 113. Shi J. et al. Solution concentration-dependent tunable emission in cyclometalated iridium complex bearing perylene diimide (PDI) ligand: From visible to near-infrared emission // Dyes Pigments. 2018. Vol. 154. P. 263–268.
- 114. Palao E. et al. AcetylacetonateBODIPY-Biscyclometalated Iridium(III) Complexes: Effective Strategy towards Smarter Fluorescent Photosensitizer Agents // Chem. - Eur. J. 2017. Vol. 23, № 42. P. 10139–10147.
- 115. Sutton G.D. et al. Bimetallic cyclometalated iridium complexes bridged by a BODIPY linker // Dalton Trans. 2020. Vol. 49, № 39. P. 13854–13861.
- 116. Choung K.S., Marroquin K., Teets T.S. Cyclometalated iridium–BODIPY ratiometric O 2 sensors // Chem. Sci. 2019. Vol. 10, № 19. P. 5124–5132.
- 117. Hanson K. et al. Efficient Dipyrrin-Centered Phosphorescence at Room Temperature from Bis-Cyclometalated Iridium(III) Dipyrrinato Complexes // Inorg. Chem. 2010. Vol. 49, № 13. P. 6077–6084.
- 118. Prieto-Castañeda A. et al. Phosphorogenic dipyrrinato-iridium(III) complexes as photosensitizers for photodynamic therapy // Dyes Pigments. 2022. Vol. 197. P. 109886.
- 119. Hirani B. et al. Cyclometallated Iridium and Platinum Complexes with Noninnocent Ligands // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 10. P. 3865–3875.
- 120. Damas A. et al. Ester-substituted cyclometallated rhodium and iridium coordination assemblies with π-bonded dioxolene ligand: synthesis, structures and luminescent properties // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 45. P. 23740–23748.
- 121. Groué A. et al. Cyclometalated Rhodium and Iridium Complexes Containing Masked Catecholates: Synthesis, Structure, Electrochemistry, and Luminescence Properties // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 12. P. 4909–4918.
- 122. Szerb E.I. et al. Anionic cyclometallated iridium(III) complexes containing substituted bivalent ortho-hydroquinones // Inorg. Chem. Commun. 2013. Vol. 37. P. 80–83.
- 123. Do T.H., Brown S.N. Mono- and Bis(iminoxolene)iridium Complexes: Synthesis and Covalency in π Bonding // Inorg. Chem. 2022. Vol. 61, № 14. P. 5547–5562.
- 124. Longhi E., De Cola L. Iridium(III) Complexes for OLED Application // Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications / ed. Zysman-Colman E. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2017. P. 205–274.
- 125. Tang C.W., VanSlyke S.A. Organic electroluminescent diodes // Appl. Phys. Lett. 1987. Vol. 51, № 12. P. 913–915.
- 126. Adamovich V.I. et al. New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs // Org. Electron. 2003. Vol. 4, № 2–3. P. 77–87.
- 127. Kim S.H. et al. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes using a Si based wide bandgap host and an Ir dopant with electron withdrawing substituents // Thin Solid Films. 2008. Vol. 517, № 2. P. 722–726.
- 128. Jeon S.O. et al. External Quantum Efficiency Above 20% in Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // Adv. Mater. 2011. Vol. 23, № 12. P. 1436–1441.
- 129. Yang C.-H. et al. Deep-Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suited for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs // Chem. Mater. 2012. Vol. 24, № 19. P. 3684–3695.
- 130. Sarma M. et al. Anomalously Long-Lasting Blue PhOLED Featuring Phenyl-Pyrimidine Cyclometalated Iridium Emitter // Chem. 2017. Vol. 3, № 3. P. 461–476.
- 131. Sivasubramaniam V. et al. Fluorine cleavage of the light blue heteroleptic triplet emitter FIrpic // J. Fluor. Chem. 2009. Vol. 130, № 7. P. 640–649.

- 132. Lee J. et al. Deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes with very high brightness and efficiency // Nat. Mater. 2016. Vol. 15, № 1. P. 92–98.
- 133. Park H. et al. External Quantum Efficiency Exceeding 24% with CIE y Value of 0.08 using a Novel Carbene-Based Iridium Complex in Deep-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes // Adv. Mater. 2020. Vol. 32, № 29. P. 2002120.
- 134. Kim J.-H. et al. Peripheral Ligand Effect on the Photophysical Property of Octahedral Iridium Complex: *o* -Aryl Substitution on the Phenyl Units of Homoleptic Ir ^{III} (C ^ C) ₃ Complexes (C ^ C = 1-Phenyl-3-methylimidazolin-2-ylidene- *C*, *C*² ') for Deep Blue Phosphorescence // Inorg. Chem. 2021. Vol. 60, № 1. P. 246–262.
- 135. Yan J. et al. Blue Electrophosphorescence from Iridium(III) Phosphors Bearing Asymmetric Di- *N* -aryl 6-(trifluoromethyl)-2 *H* -imidazo[4,5-b]pyridin-2-ylidene Chelates // Adv. Mater. 2024. Vol. 36, № 17. P. 2305273.
- 136. Yan J. et al. Electroluminescence and hyperphosphorescence from stable blue Ir(III) carbene complexes with suppressed efficiency roll-off // Nat. Commun. 2023. Vol. 14, № 1. P. 6419.
- 137. Qiao J. et al. High-efficiency orange to near-infrared emissions from biscyclometalated iridium complexes with phenyl-benzoquinoline isomers as ligands // J. Mater. Chem. 2009. Vol. 19, № 36. P. 6573–6580.
- 138. Tao R. et al. High-efficiency near-infrared organic light-emitting devices based on an iridium complex with negligible efficiency roll-off // J. Mater. Chem. C. 2013. Vol. 1, № 39. P. 6446–6454.
- 139. Xue J. et al. Homoleptic Facial Ir(III) Complexes via Facile Synthesis for High-Efficiency and Low-Roll-Off Near-Infrared Organic Light-Emitting Diodes over 750 nm // Chem. Mater. 2017. Vol. 29, № 11. P. 4775–4782.
- 140. Zhang Y. et al. An 850 nm pure near-infrared emitting iridium complex for solutionprocessed organic light-emitting diodes // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, № 25. P. 8484–8492.
- 141. Chen Z. et al. A simple and efficient approach toward deep-red to near-infraredemitting iridium(III) complexes for organic light-emitting diodes with external quantum efficiencies of over 10% // Chem. Sci. 2020. Vol. 11, № 9. P. 2342–2349.
- 142. Zhang H. et al. Iridium(III) complexes with 1-phenylisoquinoline-4-carbonitrile units for efficient NIR organic light-emitting diodes // iScience. 2021. Vol. 24, № 8. P. 102911.
- 143. Fu G. et al. Efficient near-infrared (NIR) polymer light-emitting diodes (PLEDs) based on heteroleptic iridium(III) complexes with post-modification effects of intramolecular hydrogen bonding or BF 2 -chelation // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6, № 39. P. 10589–10596.
- 144. Li G.-N. et al. Deep-Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Containing 1-(Benzo[b] Thiophen-2-yl) Isoquinoline Ligand: Synthesis, Photophysical and Electrochemical Properties and DFT Calculations // J. Fluoresc. 2014. Vol. 24, № 5. P. 1545–1552.
- 145. Kim H.U. et al. Substituents engineered deep-red to near-infrared phosphorescence from tris-heteroleptic iridium(III) complexes for solution processable red-NIR organic light-emitting diodes // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6, № 39. P. 10640–10658.
- 146. Li S. et al. High-Efficiency Near-Infrared Iridium(III) Complexes with Tailored Ligands for Solution-Processed OLEDs with Maximum EQE of 3.75% at 830 nm // Adv. Opt. Mater. 2024. Vol. 13, № 3. P. 2402178.

- 147. Liu Y. et al. Efficient near-infrared emission of π -extended cyclometalated iridium complexes based on pyrene in solution-processed polymer light-emitting diode // Chem. Phys. Lett. 2018. Vol. 699. P. 99–106.
- 148. Cao X. et al. Near-Infrared Polymer Light-Emitting Diodes with High Efficiency and Low Efficiency Roll-off by Using Solution-Processed Iridium(III) Phosphors // Chem. Mater. 2015. Vol. 27, № 1. P. 96–104.
- 149. You C. et al. $\sigma-\pi$ and $p-\pi$ conjugation induced NIR-emitting iridium(III) complexes anchored by flexible side chains in a rigid dibenzo[*a*, *c*]phenazine moiety and their application in highly efficient solution-processable NIR-emitting devices // J. Mater. Chem. C. 2020. Vol. 8, No 21. P. 7079–7088.
- 150. Wang L. et al. 852 nm near-infrared emission from iridium (III) complex based on an enlarging rigid coordinated core of Tribenzo[a,c]phenazine // Dyes Pigments. 2022. Vol. 207. P. 110733.
- 151. Yang D. et al. Synthesis, characterization and color-purity near-infrared (NIR; λem = 780 nm) phosphorescence of one C1-symmetric [Ir(C^N)2(N^O)]-bis-heteroleptic Ir(III)-complex // Inorg. Chem. Commun. 2024. Vol. 165. P. 112509.
- 152. Yan Z. et al. A Steric Interlocked Phosphorescent Iridium(III) Complex Toward Ultrapure Green Electroluminescence // Adv. Opt. Mater. 2024. Vol. 12, № 18. P. 2303214.
- 153. Yan Z. et al. Rigidity-Enhanced Narrowband Iridium(III) Complexes with Finely-Optimized Emission Spectra for Efficient Pure-Red Electroluminescence // Adv. Funct. Mater. 2024. Vol. 34, № 38. P. 2402906.
- 154. Kabir E. et al. Improved deep-red phosphorescence in cyclometalated iridium complexes *via* ancillary ligand modification // Inorg. Chem. Front. 2020. Vol. 7, № 6. P. 1362–1373.
- 155. Lai P., Teets T.S. Ancillary Ligand Effects on Red-Emitting Cyclometalated Iridium Complexes // Chem. Eur. J. 2019. Vol. 25, № 23. P. 6026–6037.
- 156. Lai P. et al. Effects of Ancillary Ligands on Deep Red to Near-Infrared Cyclometalated Iridium Complexes // ACS Org. Inorg. Au. 2022. Vol. 2, № 3. P. 236–244.
- 157. Yoon S., Teets T.S. Enhanced deep red to near-infrared (DR-NIR) phosphorescence in cyclometalated iridium(III) complexes // Inorg. Chem. Front. 2022. Vol. 9, № 24. P. 6544–6553.
- 158. Muñoz-García A.B. et al. Dye-sensitized solar cells strike back // Chem. Soc. Rev. 2021. Vol. 50, № 22. P. 12450–12550.
- 159. Ren Y. et al. Hydroxamic acid preadsorption raises efficiency of cosensitized solar cells // Nature. 2023. Vol. 613. P. 60–65.
- 160. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films // Nature. 1991. Vol. 353, № 6346. P. 737–740.
- 161. Nazeeruddin M.K. et al. Combined Experimental and DFT-TDDFT Computational Study of Photoelectrochemical Cell Ruthenium Sensitizers // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127, № 48. P. 16835–16847.
- 162. Ito S. et al. Fabrication of thin film dye sensitized solar cells with solar to electric power conversion efficiency over 10% // Thin Solid Films. 2008. Vol. 516, № 14. P. 4613–4619.
- 163. Ozawa H., Okuyama Y., Arakawa H. Effective enhancement of the performance of black dye based dye-sensitized solar cells by metal oxide surface modification of the TiO2 photoelectrode // Dalton Trans. 2012. Vol. 41, № 17. P. 5137–5139.

- 164. Aghazada S. et al. Ligand Engineering for the Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with Ruthenium Sensitizers and Cobalt Electrolytes // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55, № 13. P. 6653–6659.
- 165. Lavrova M.A. et al. Cyclometalated Ru(II) complexes with tunable redox and optical properties for dye-sensitized solar cells // Dalton Trans. 2020. Vol. 49, № 46. P. 16935–16945.
- 166. Yamaguchi T. et al. Synthesis of novel β-diketonate bis(bipyridyl) Os(ii) dyes for utilization of infrared light in dye-sensitized solar cells // Chem. Commun. 2010. Vol. 46, № 31. P. 5802–5804.
- 167. Lindh L. et al. Dye-sensitized solar cells based on Fe N-heterocyclic carbene photosensitizers with improved rod-like push-pull functionality // Chem. Sci. 2021. Vol. 12, № 48. P. 16035–16053.
- 168. Kakiage K. et al. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes // Chem. Commun. 2015. Vol. 51, № 88. P. 15894–15897.
- 169. Becker M. et al. How Reproducible are Electrochemical Impedance Spectroscopic Data for Dye-Sensitized Solar Cells? // Materials. 2020. Vol. 13, № 7. P. 1547.
- 170. Mayo E.I. et al. Cyclometalated iridium(iii)-sensitized titanium dioxide solar cells // Photochem. Photobiol. Sci. 2006. Vol. 5, № 10. P. 871–873.
- 171. Baranoff E. et al. Cyclometallated Iridium Complexes as Sensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Asian J. 2010. Vol. 5, № 3. P. 496–499.
- 172. Wang D. et al. Dicyanovinyl-unit-induced absorption enhancement of iridium(III) complexes in long-wavelength range and potential application in dye-sensitized solar cells // Sci. China Chem. 2015. Vol. 58, № 4. P. 658–665.
- 173. Lee M., Kwon T.-H., Kim T. Synergetic Effect of the Iridium Complex for Morphology Optimization in Efficient and Thermally Stable Polymer Solar Cells // J. Phys. Chem. C. 2023. Vol. 127, № 20. P. 9522–9528.
- 174. Xia H. et al. Leveraging Compatible Iridium(III) Complexes to Boost Performance of Green Solvent-Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells // Adv. Funct. Mater. 2024. Vol. 34, № 52. P. 2411058.
- 175. Zhou H. et al. Over 18.2% efficiency of layer–by–layer all–polymer solar cells enabled by homoleptic iridium(III) carbene complex as solid additive // Sci. Bull. 2024. Vol. 69, № 18. P. 2862–2869.
- 176. Zhang M. et al. Metallated terpolymer donors with strongly absorbing iridium complex enables polymer solar cells with 16.71% efficiency // Chem. Eng. J. 2022. Vol. 430. P. 132832.
- 177. Yang T. et al. Triplet Homoleptic Iridium(III) Complex as a Potential Donor Material for Organic Solar Cells // Inorg. Chem. 2023. Vol. 62, № 15. P. 5920–5930.
- 178. Schultz D.M., Yoon T.P. Solar Synthesis: Prospects in Visible Light Photocatalysis // Science. 2014. Vol. 343, № 6174. P. 1239176.
- 179. Teegardin K. et al. Advances in Photocatalysis: A Microreview of Visible Light Mediated Ruthenium and Iridium Catalyzed Organic Transformations // Org. Process Res. Dev. 2016. Vol. 20, № 7. P. 1156–1163.
- 180. McNally A., Prier C.K., MacMillan D.W.C. Discovery of an α-Amino C–H Arylation Reaction Using the Strategy of Accelerated Serendipity // Science. 2011. Vol. 334, № 6059. P. 1114–1117.
- 181. Qin Q., Yu S. Visible-Light-Promoted Redox Neutral C–H Amidation of Heteroarenes with Hydroxylamine Derivatives // Org. Lett. 2014. Vol. 16, № 13. P. 3504–3507.

- 182. Kim H. et al. Nitrogen-centered radical-mediated C–H imidation of arenes and heteroarenes *via* visible light induced photocatalysis // Chem. Commun. 2014. Vol. 50, № 66. P. 9273–9276.
- 183. Shon J.-H., Sittel S., Teets T.S. Synthesis and Characterization of Strong Cyclometalated Iridium Photoreductants for Application in Photocatalytic Aryl Bromide Hydrodebromination // ACS Catal. 2019. Vol. 9, № 9. P. 8646–8658.
- 184. Zhelavskyi O. et al. Green Light Promoted Iridium(III)/Copper(I)-Catalyzed Addition of Alkynes to Aziridinoquinoxalines Through the Intermediacy of Azomethine Ylides // Angew. Chem. Int. Ed. 2024. Vol. 63, № 12. P. e202318876.
- 185. Elistratova A.A. et al. Lifetime oxygen sensors based on block copolymer micelles and non-covalent human serum albumin adducts bearing phosphorescent near-infrared iridium(III) complex // Eur. Polym. J. 2021. Vol. 159. P. 110761.
- 186. Chen Z. et al. A Dual-Emissive Phosphorescent Polymeric Probe for Exploring Drug-Induced Liver Injury via Imaging of Peroxynitrite Elevation In Vivo // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2020. Vol. 12, № 11. P. 12383–12394.
- 187. Wu W. et al. Bimodal Visualization of Endogenous Nitric Oxide in Lysosomes with a Two-Photon Iridium(III) Phosphorescent Probe // Anal. Chem. 2019. Vol. 91, № 15. P. 10266–10272.
- 188. Nam J.S. et al. Endoplasmic Reticulum-Localized Iridium(III) Complexes as Efficient Photodynamic Therapy Agents via Protein Modifications // J. Am. Chem. Soc. 2016. Vol. 138, № 34. P. 10968–10977.
- 189. Li S.P.-Y. et al. Mitochondria-targeting cyclometalated iridium(III)–PEG complexes with tunable photodynamic activity // Biomaterials. 2013. Vol. 34, № 30. P. 7519–7532.
- 190. Novohradsky V. et al. Molecular superoxide radical photogeneration in cancer cells by dipyridophenazine iridium(III) complexes // Inorg. Chem. Front. 2019. Vol. 6, № 9. P. 2500–2513.
- 191. Kuang S. et al. FerriIridium: A Lysosome-Targeting Iron(III)-Activated Iridium(III) Prodrug for Chemotherapy in Gastric Cancer Cells // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. Vol. 59, № 8. P. 3315–3321.
- 192. Zhang S. et al. Novel [3+2+1] Coordinated Iridium (III) Complexes for Hyperefficient Photodynamic Therapy // Aggregate. 2025. Vol. 6, № 4. P. e710.
- 193. You C. et al. The Midas Touch by Iridium: A Second Near-Infrared Aggregation-Induced Emission-Active Metallo-Agent for Exceptional Phototheranostics of Breast Cancer // J. Am. Chem. Soc. 2025. Vol. 147. P. 2010–2020.
- 194. Zeng L.-Z. et al. Dinuclear Dicationic Iridium Complexes for Highly Synergistic Photodynamic and Photothermal Therapy to Chemoresistant Cancer // Inorg. Chem. 2025. Vol. 64, № 2. P. 967–977.
- 195. Oki A.R., Morgan R.J. An Efficient Preparation of 4, 4'-Dicarboxy-2, 2'-Bipyridine // Synth. Commun. 1995. Vol. 25, № 24. P. 4093–4097.
- 196. Bezzubov S.I. et al. Aromatic β-Diketone as a Novel Anchoring Ligand in Iridium(III) Complexes for Dye-Sensitized Solar Cells // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. Vol. 2020, № 34. P. 3277–3286.
- 197. Kiseleva M.A. et al. Methyl-3-(3-hydroxy-3-(4-(piperidin-1-yl)phenyl)-prop-2enoyl)benzoate // Molbank. 2022. Vol. 2022, № 4. P. M1449.
- 198. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of laboratory chemicals. 6th ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2009. 743 p.

- 199. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // Acta Crystallogr. A. 2008. Vol. 64, № 1. P. 112–122.
- 200. Dolomanov O.V. et al. *OLEX2* : a complete structure solution, refinement and analysis program // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42, № 2. P. 339–341.
- 201. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON* // J. Appl. Crystallogr. 2003. Vol. 36, № 1. P. 7–13.
- 202. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Z. Für Krist. - Cryst. Mater. 2014. Vol. 229, № 5. P. 345–352.
- 203. Kohn W., Becke A.D., Parr R.G. Density Functional Theory of Electronic Structure // J. Phys. Chem. 1996. Vol. 100, № 31. P. 12974–12980.
- 204. Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37, № 2. P. 785–789.
- 205. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // Phys. Rev. A. 1988. Vol. 38, № 6. P. 3098–3100.
- 206. Weigend F., Ahlrichs R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7, № 18. P. 3297–3305.
- 207. Neese F. The ORCA program system // WIREs Comput. Mol. Sci. 2012. Vol. 2, № 1. P. 73–78.
- 208. Neese F. et al. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree–Fock exchange // Chem. Phys. 2009. Vol. 356, № 1–3. P. 98–109.
- 209. Pantazis D.A. et al. All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms // J. Chem. Theory Comput. 2008. Vol. 4, № 6. P. 908–919.
- 210. Van Lenthe E., Van Der Avoird A., Wormer P.E.S. Density functional calculations of molecular hyperfine interactions in the zero order regular approximation for relativistic effects // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108, № 12. P. 4783–4796.
- 211. Nykhrikova E.V. et al. Stimuli-Responsive Multifunctional Iridium(III) Complex Exhibiting Thermo-, Vapochromism, and Double Catalytic Activity // Inorg. Chem. 2025. Vol. 64, № 10. P. 5210–5220.
- 212. Ohsawa Y. et al. Electrochemistry and spectroscopy of ortho-metalated complexes of iridium(III) and rhodium(III) // J. Phys. Chem. 1987. Vol. 91, № 5. P. 1047–1054.
- 213. Yang C.-H. et al. Studies of the 5'-Substituted Phenylisoquinoline-Based Iridium Complexes Using Density Functional Theory // Organometallics. 2006. Vol. 25, № 19. P. 4514–4519.
- 214. Wu L.-L. et al. Photophysical and Electrochemical Properties of Blue Phosphorescent Iridium(III) Complexes // Organometallics. 2007. Vol. 26, № 8. P. 2017–2023.
- 215. Cole J.M. et al. Material Profiling for Photocrystallography: Relating Single-Crystal Photophysical and Structural Properties of Luminescent Bis-Cyclometalated Iridium-Based Complexes // Cryst. Growth Des. 2013. Vol. 13, № 5. P. 1826–1837.
- 216. Esteruelas M.A., Oñate E., Palacios A.U. Selective Synthesis and Photophysical Properties of Phosphorescent Heteroleptic Iridium(III) Complexes with Two Different Bidentate Groups and Two Different Monodentate Ligands // Organometallics. 2017. Vol. 36, № 9. P. 1743–1755.
- 217. Cole-Hamilton D.J. Rhodium and Iridium // Coord. Chem. Rev. 1981. Vol. 35. P. 113–142.

- 218. Morsing T.J., Simonsen K.P., Bendix J. Outer sphere coordination chemistry: Unusual six-coordinate silver(I) complexes with tri-halide–iridium(III) complexes as ligands // Inorg. Chem. Commun. 2015. Vol. 60. P. 61–64.
- 219. Ershova I.V. et al. Pentacoordinated manganese(III) bis-o-iminobenzosemiquinonates: Looking for spin-crossover phenomenon // J. Mol. Struct. 2021. Vol. 1225. P. 129092.
- 220. Morris C.D. et al. Redox cycling of iridium(III) complexes gives versatile materials for photonics applications // Polyhedron. 2016. Vol. 106. P. 51–57.
- 221. Brown S.N. Metrical Oxidation States of 2-Amidophenoxide and Catecholate Ligands: Structural Signatures of Metal–Ligand π Bonding in Potentially Noninnocent Ligands // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51, № 3. P. 1251–1260.
- 222. Mukherjee R. Assigning Ligand Redox Levels in Complexes of 2-Aminophenolates: Structural Signatures // Inorg. Chem. 2020. Vol. 59, № 18. P. 12961–12977.
- 223. Pashanova K.I., Poddel'sky A.I., Piskunov A.V. Complexes of "late" transition metals of the 3d row based on functionalized o-iminobenzoquinone type ligands: Interrelation of molecular and electronic structure, magnetic behaviour // Coord. Chem. Rev. 2022. Vol. 459. P. 214399.
- 224. Barbaro P. et al. Dioxygen uptake and transfer by Co(III), Rh(III) and Ir(III) catecholate complexes // Inorganica Chim. Acta. 1992. Vol. 198–200. P. 31–56.
- 225. Goodman B.A., Raynor J.B. Electron Spin Resonance of Transition Metal Complexes // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Elsevier, 1970. Vol. 13. P. 135–362.
- 226. Liao H.-S. et al. Tailoring optoelectronic properties of benzimidazole-based iridium(III) complexes through rational isomer engineering // Synth. Met. 2022. Vol. 291. P. 117195.
- 227. Xu X. et al. Simple Tuning of the Optoelectronic Properties of Ir ^{III} and Pt ^{II} Electrophosphors Based on Linkage Isomer Formation with a Naphthylthiazolyl Moiety // Eur. J. Inorg. Chem. 2012. Vol. 2012, № 13. P. 2278–2288.
- 228. Laha P., Bhunia S., Patra S. Dual emissive cyclometallated iridium complexes: Synthesis, structure and photophysical properties // Dyes Pigments. 2023. Vol. 210. P. 110939.
- 229. Baek Y. et al. Singly Reduced Iridium Chromophores: Synthesis, Characterization, and Photochemistry // J. Am. Chem. Soc. 2023. Vol. 145, № 23. P. 12499–12508.