

УДК 546.93;547.781.2;547.828.1

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С N-БЕНЗИЛБЕНЗИМИДАЗОЛАМИ

© 2023 г. Д. Е. Смирнов^a, С. В. Татарин^a, М. А. Киселева^{a, b},
И. В. Тайдаков^{c, d}, М. Т. Метлин^c, С. И. Беззубов^{a, *}

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

^cФизический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский пр-т, 53, Москва, 119991 Россия

^dИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991 Россия

*e-mail: bezzubov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 03.06.2023 г.

Принята к публикации 06.06.2023 г.

Получена серия бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными 2-арил-1-бензилбензимидазолами (арил = 4-хлорфенил, 4-*трет*-бутилфенил, 3,4-диметоксифенил) и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином. Синтезированные комплексы изучены методами спектроскопии ЯМР ¹H, масс-спектрометрии высокого разрешения, рентгеноструктурного анализа, спектрофотометрии, люминесцентной спектроскопии и циклической вольтамперометрии. В электронных спектрах комплексов полосы поглощения претерпевают заметный батохромный сдвиг при увеличении электронодонорных свойств бензимидазольного лиганда. В растворе комплексы обладают фотолюминесценцией в желто-красной области спектра с квантовым выходом в интервале 0.4–7.7% и временем жизни возбужденного состояния в диапазоне 71–408 нс. По данным циклической вольтамперометрии, в растворах изученных комплексов наблюдаются квазиобратимые редокс-переходы ($E_{ox} = 1.16–1.57$ В отн. СВЭ, ацетонитрил).

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, люминесценция, электронные спектры

DOI: 10.31857/S0044457X23601049, **EDN:** YFVIQG

ВВЕДЕНИЕ

Высокая устойчивость октаэдрических циклометаллированных комплексов иридия(III) и их уникальные оптические свойства, которые можно изменять в широких пределах путем варьирования лигандов, обеспечивают большой интерес исследователей к таким соединениям [1]. Яркая люминесценция, тонко “настраиваемое” время жизни триплетного возбужденного состояния и высокие молярные коэффициенты поглощения определяют применение комплексов иридия(III) в фосфоресцентных светоизлучающих диодах [2–4] и (фото)катализаторах [5, 6] и делают их перспективными агентами для биологического применения и сенсорики [7–10] и интересными в качестве сенсбилизирующих красителей [11–17]. Обычно для подобных задач комплексы конструируют, комбинируя вокруг иона металла три или два циклометаллированных лиганда. Во втором случае координационное окружение иона ири-

дия(III), находящегося в бис-циклометаллированном фрагменте, дополняют до октаэдрического за счет одного бидентатного или двух монодентатных вспомогательных лигандов [1].

С технологической точки зрения удобно создавать комплексы иридия(III) под конкретное практическое применение на базе одного класса лигандов, изменяя лишь заместители и/или размер сопряженной π -системы. Анализ литературных данных показывает, что 2-арилбензимидазолы, получаемые в одну–две стадии из простых и доступных реагентов, допускают широкое варьирование электронных свойств заместителей и протяженности π -системы [18–27], чем выгодно отличаются от прочих потенциальных кандидатов для циклометаллирования. В частности, изучено много бис-циклометаллированных комплексов иридия(III) с различными 2-арилбензимидазолами, на основе этого установлен ряд корреляций структура–свойство и направленно синтезирован-

ны комплексы, показавшие достаточно эффективное преобразование электричества в свет и наоборот в соответствующих устройствах [28–33]. Тем не менее существуют проблемы дизайна и синтеза иридиевых эмиттеров для диодов, излучающих в синем и ближнем ИК-диапазоне спектра [34–37], а также при конструировании сенсibiliзирующих красителей, интенсивно поглощающих свет при длинах волн >500 нм [38–40]. Для их решения требуются дальнейшие фундаментальные исследования влияния строения лигандов на свойства иридиевых комплексов.

В связи с этим в данной работе получены 2-арил-1-бензилбензимидазолы и новые бис-циклометаллированные комплексы иридия(III) на их основе со вспомогательным лигандом 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином. Последний выбран из-за своей способности обеспечивать связь с поверхностью оксидных полупроводников, что важно для эффективной работы сенсibiliзирующего красителя [13]. Изучена зависимость оптических и окислительно-восстановительных свойств комплексов от заместителей в арильном фрагменте лигандов, а также влияние N-бензильного заместителя по результатам сравнения свойств новых комплексов и полученных ранее соединений на основе N-фенилбензимидазолов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерчески доступные реагенты марки “х. ч.” и выше, которые дополнительно не очищали. Растворители перего-

няли и высушивали согласно стандартным методикам. 4,4'-Дикарбокси-2,2'-бипиридин (H₂dcby) получали по методике [41]. Синтез проводили в атмосфере аргона. Очистку веществ и другие манипуляции выполняли на воздухе.

Синтез лигандов и комплексов. Бензимидазолы L₁–L₄ получали по однотипной двухстадийной схеме (схема 1). К раствору соответствующего альдегида (5 ммоль) в 20 мл этилового спирта прибавляли насыщенный водный раствор Na₂S₂O₅ (0.95 г, 5 ммоль). К полученной суспензии спустя 10 мин добавляли 1,2-диаминобензол (0.54 г, 5 ммоль) и реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. Полученный раствор отфильтровывали через бумажный фильтр и удаляли растворитель при пониженном давлении. Полученный осадок промывали водой, хлористым метиленом и высушивали при пониженном давлении и 50°C. Твердое вещество суспендировали в 20 мл ацетонитрила, добавляли 1.5 эквивалента Cs₂CO₃ и 1.05 эквивалента бензилбромида. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 8 ч, затем упаривали досуха, добавляли 50 мл хлористого метилена и 50 мл насыщенного раствора NaHCO₃. Органический слой отделяли, а водный слой 2 раза промывали CH₂Cl₂ (по 50 мл). Органические фракции объединяли и упаривали досуха. Далее полученное вещество перекристаллизовывали из смеси EtOH/CH₂Cl₂, отфильтровывали, промывали ледяным спиртом и высушивали при пониженном давлении и 50°C.

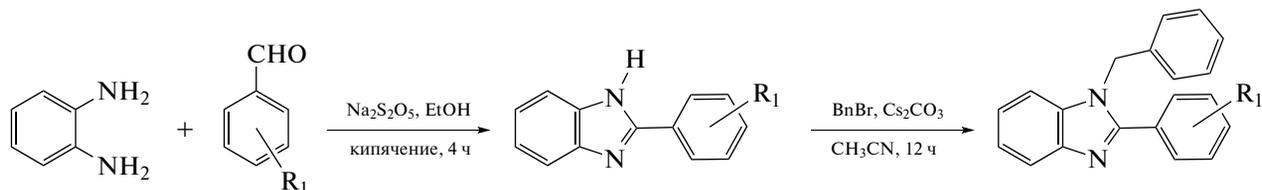


Схема 1. Синтез 2-арил-1-бензилбензимидазолов L₁–L₄ (арил = 4-фенил (L₁, 52%), 4-хлорфенил (L₂, 82%), 4-*трет*-бутилфенил (L₃, 63%), 3,4-диметоксифенил (L₄, 78%).

1-Бензил-2-фенилбензимидазол (L₁) представляет собой бледно-желтый порошок, выход составляет 52%.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.46 (с, 2H), 7.08–7.15 (м, 2H), 7.18–7.28 (м, 2H), 7.28–7.38 (м, 4H), 7.41–7.53 (м, 3H), 7.67–7.75 (м, 2H), 7.90 (д, J = 8.0 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 47.96, 110.15, 119.59, 122.28, 122.65, 125.56, 127.38, 128.37, 128.67, 128.86, 129.52, 129.68, 135.67, 136.00, 142.79, 153.77.

1-Бензил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол (L₂), бежевые кристаллы, выход 82%.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 5.43 (с, 2H), 7.06–7.12 (м, 2H), 7.19–7.28 (м, 2H), 7.29–7.38 (м, 4H), 7.39–7.46 (м, 2H), 7.59–7.67 (м, 2H), 7.85–7.92 (м, 1H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 47.94, 110.12, 119.65, 122.48, 122.92, 125.45, 127.52, 128.13, 128.67, 128.76, 130.11, 135.76, 135.78, 142.69, 152.55.

1-Бензил-2-(4-*трет*-бутилфенил)бензимидазол (L₃), белый порошок, выход 63%.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.35 (с, 9H), 5.48 (с, 2H), 7.10–7.16 (м, 2H), 7.16–7.26 (м, 2H), 7.28–7.39 (м, 4H), 7.44–7.51 (м, 2H), 7.62–7.70 (м, 2H), 7.90 (д, J = 8.0 Гц, 1H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 30.81, 34.46, 48.01, 110.10, 119.41,

122.26, 122.53, 125.37, 125.53, 126.51, 127.34, 128.55, 128.67, 135.63, 136.07, 142.63, 152.86, 153.83.

1-Бензил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол (**L**₄), бесцветные кристаллы, выход 78%.

Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 3.71 (с, 3H), 3.90 (с, 3H), 5.45 (с, 2H), 6.86–6.93 (м, 1H), 7.09–7.16 (м, 2H), 7.18–7.25 (м, 4H), 7.27–7.37 (м, 4H), 7.84–7.91 (м, 1H). Спектр ЯМР ¹³C{¹H} (CDCl₃), δ, м.д.: 47.99, 55.31, 55.54, 109.86, 110.54, 111.78, 119.26, 121.45, 121.84, 122.35, 122.58, 125.38, 127.35, 128.72, 135.81, 136.22, 142.38, 148.59, 150.05, 153.67.

Комплексы **1–4** получали одинаково по следующей методике. На первой стадии 50 мг (0.142 ммоль) гидрата трихлорида иридия и 0.355 ммоль соответствующего лиганда суспендировали в смеси 2-этоксиэтанола (10 мл) и воды (3 мл). Реакционную

смесь кипятили в течение 12 ч в атмосфере аргона (схема 2). Выделившийся осадок отфильтровывали, промывали эфиром и высушивали при пониженном давлении и 50°C. Продукты обладали крайне низкой растворимостью в большинстве доступных растворителей, поэтому их не исследовали и использовали далее без дополнительной очистки. На второй стадии 0.04 ммоль полученного димера смешивали с 22 мг (0.09 ммоль) 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина в смеси метанол/хлороформ (1 : 1 по объему) и кипятили в атмосфере аргона в течение 5 ч. К полученному раствору добавляли 33 мг (0.2 ммоль) NH₄PF₆ и растворитель удаляли. Осадок перекристаллизовывали из смеси хлористого метилена и гексана, отфильтровывали, промывали водой и высушивали в вакууме при 50°C.

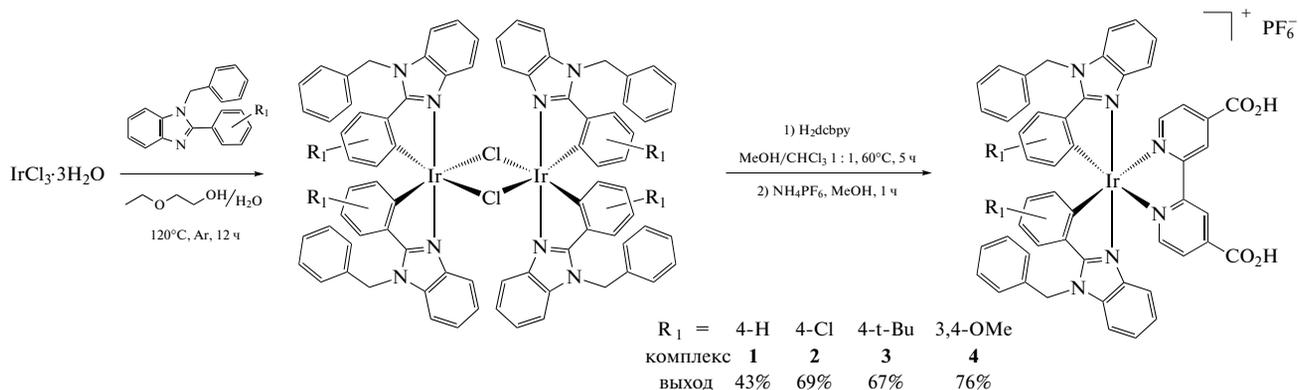


Схема 2. Синтез комплексов **1–4** состава [Ir(L)₂(H₂dcbpy)](PF₆).

[Ir(L₁)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**1**), вещество подвергли дополнительной очистке колоночной хроматографией (SiO₂, CH₂Cl₂ → MeOH), оранжевый порошок, выход 43%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃OD, 25°C), δ, м.д.: 5.89 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 6.00–6.23 (м, 2H), 6.41 (д, *J* = 7.6 Гц, 1H), 6.81 (т, *J* = 7.5 Гц, 1H), 6.92–7.00 (м, 2H), 7.11 (д, *J* = 6.5 Гц, 2H), 7.26–7.36 (м, 4H), 7.61 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.80 (д, *J* = 7.8 Гц, 1H), 8.11 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 1H), 8.39 (д, *J* = 5.7 Гц, 1H), 9.19 (д, *J* = 0.8 Гц, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺. Для C₅₂H₃₈IrN₆O₄ вычислено, %: 1003.2588. Найдено, %: 1003.2585.

[Ir(L₂)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**2**), оранжевый порошок, выход 69%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CD₃OD, 25°C), δ, м.д.: 5.87 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 6.05–6.20 (м, 2H), 6.31 (д, *J* = 2.1 Гц, 1H), 6.98–7.06 (м, 2H), 7.08 (д, *J* = 7.0 Гц, 2H), 7.28–7.38 (м, 4H), 7.64 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.76 (д, *J* = 8.6 Гц, 1H), 8.16 (дд, *J* = 5.6, 1.5 Гц, 1H), 8.44 (д, *J* = 5.7 Гц, 1H), 9.22 (д, *J* = 0.9 Гц, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺.

Для C₅₆H₄₆IrN₆O₈⁺ вычислено, %: 1123.3006. Найдено, %: 1123.3003.

[Ir(L₃)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**3**), темно-красный порошок, выход 67%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, (CD₃)₂SO, 25°C), δ, м.д.: 0.84 (с, 9H), 5.80 (д, *J* = 8.2 Гц, 1H), 5.98–6.21 (м, 2H), 6.35 (д, *J* = 1.9 Гц, 1H), 6.93–7.01 (м, 2H), 7.14–7.19 (м, 2H), 7.22–7.30 (м, 4H), 7.70 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 7.77 (д, *J* = 8.3 Гц, 1H), 7.99–8.14 (м, 2H), 9.17 (с, 1H). Масс-спектр высокого разрешения (ESI) *m/z*: [M]⁺. Для C₆₀H₅₄IrN₆O₄⁺ вычислено, %: 1115.3836. Найдено, %: 1115.3832.

[Ir(L₄)₂(H₂dcbpy)](PF₆) (**4**), коричневый порошок, выход 76%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, (CD₃)₂SO, 25°C), δ, м.д.: 3.08 (с, 3H), 3.53 (с, 3H), 5.73 (с, 1H), 5.76 (д, *J* = 8.4 Гц, 1H), 6.03–6.24 (м, 2H), 6.97 (т, *J* = 7.8 Гц, 1H), 7.10–7.14 (м, 2H), 7.19–7.24 (м, 2H), 7.27–7.33 (м, 3H), 7.81 (д, *J* = 8.5 Гц, 1H), 7.93 (д, *J* = 5.9 Гц, 1H), 8.04 (д, *J* = 5.4 Гц, 1H), 8.83 (с, 1H).

Масс-спектр высокого разрешения (ESI) m/z : [M]⁺. Для C₅₂H₃₆IrN₆O₄Cl₂⁺, вычислено %: 1071.1788. Найдено, %: 1071.1791.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали при 25°C на спектрометре Bruker Avance 400, химсдвиги приведены в миллионных долях (м.д.) относительно сигналов остатков растворителя. Масс-спектры высокого разрешения измеряли на масс-спектрометре Bruker microTOF-QTM ESI-TOF (электроспрей ионизация/времяпролетный детектор). Электронные спектры поглощения растворов комплексов измеряли на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах (1 см) при комнатной температуре. Для регистрации спектров фотолуминесценции использовали спектрофлуориметр Horiba Jobin-Yvon Fluorolog QM-75-22-С с установленным ФЭУ-детектором Hamamatsu R13456 (200–950 нм). В качестве источника возбуждения применяли ксенонную дуговую лампу ArcTune мощностью 75 Вт. Кинетику люминесценции регистрировали на том же приборе с использованием субнаносекундных импульсных диодных источников DeltaLed (Horiba). Квантовый выход измеряли абсолютным методом с помощью интегрирующей сферы G8 (GMP S.a.). Циклические вольтамперограммы снимали на полярографе Экотест-ВА в трехэлектродной ячейке с углесталловым рабочим электродом, платиновым вспомогательным электродом и стандартным хлорсеребряным электродом сравнения. Комплексы растворяли в 0.1 М растворе (*n*-Bu₄N)ClO₄ в ацетонитриле, насыщенном аргоном. Измерения проводили при развертке потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта. В переменноточковом режиме задавали модуляцию с амплитудой 30 мВ и частотой 20 Гц.

Кристаллы лиганда L₄ и комплексов 2–4 получены медленным упариванием растворов в смеси хлористого метилена и этанола, структура комплекса 1 получена ранее [42]. Рентгеноструктурные исследования выполнены на автоматическом дифрактометре Bruker D8 Venture при 150 К с использованием MoK_α-излучения (λ = 0.71073 Å, графитовый монохроматор). Учет поглощения введен по измерениям интенсивности эквивалентных отражений [43]. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным анизотропным МНК по F² для всех неводородных атомов [44, 45]. Атомы водорода помещены в рассчитанные позиции и уточнены с использованием модели “наездника”. В структуре 2 две сильно неупорядоченные молекулы этанола не уточняли и для удаления соответствующей электронной плотности использовали процедуру SQUEEZE [46], входящую в пакет Olex2 [47]. Кристаллографические данные, детали эксперимента и уточнения структур приведены в табл. S1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных

углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных: CCDC 2259779–2259782 (лиганд L₄, комплексы 2–4) (<http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез и строение лигандов и комплексов

Лиганды L₁–L₄ получены в две стадии конденсацией *орто*-фенилендиамина с ароматическими альдегидами [22, 26, 48] с последующим N-алкилированием N–H бензимидазолов бензилбромидом в присутствии карбоната цезия (схема 1) и исследованы методом спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C (рис. S1–S8). Строение L₄ подтверждено методом рентгеноструктурного анализа монокристалла (рис. S17).

Целевые комплексы 1–4 синтезированы в три стадии посредством циклометаллирования трихлоридом иридия бензимидазолов L₁–L₄ (с образованием димерных *bis*-циклометаллированных хлоридных комплексов), расщепления димеров под действием H₂dcbpy и обмена хлорид-аниона на электрохимически инертный PF₆[–] действием избытка NH₄PF₆ (схема 2). Соединения 1–4 охарактеризованы данными ¹H ЯМР-спектроскопии (рис. S9–S12), масс-спектрометрии высокого разрешения (рис. S13–S16) и РСА.

В спектрах ЯМР ¹H три наиболее слабopольных сигнала соответствуют протонам 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина [22, 26, 31], а остальные сигналы относятся к протонам циклометаллированных лигандов. Заслуживают внимания бензильные протоны N-CH₂-Ph, которые в спектрах свободных некоординированных лигандов проявляются в виде синглета, а в спектрах комплексов 1–4 становятся диастереотопными, давая характерный мультиплет в области 6.00–6.20 м.д.

В масс-спектрах комплексов 1–4 можно выделить сигналы, соответствующие целым положительно заряженным комплексам, с изотопным распределением, совпадающим с теоретически предсказанным, а также ряд сигналов частиц, образованных при отщеплении H₂dcbpy ([Ir(L)₂]⁺) и координации к циклометаллированному фрагменту молекулы ацетонитрила ([Ir(L)₂(CH₃CN)]⁺). Подобное поведение при ионизации многократно наблюдали ранее для сходных *bis*-циклометаллированных комплексов иридия(III) [23, 25, 32, 33], что является следствием меньшей прочности связей металла со вспомогательным лигандом по сравнению со связями иридия с циклометаллированными лигандами.

В зависимости от степени протонирования дикарбоксибипиридина комплексы с ним могут иметь следующий состав: [Ir(L)₂(H₂dcbpy)](PF₆) с полностью протонированными карбоксильными группами, [Ir(L)₂(H_{1,5}dcbpy)](PF₆)_{0,5} с одной пол-

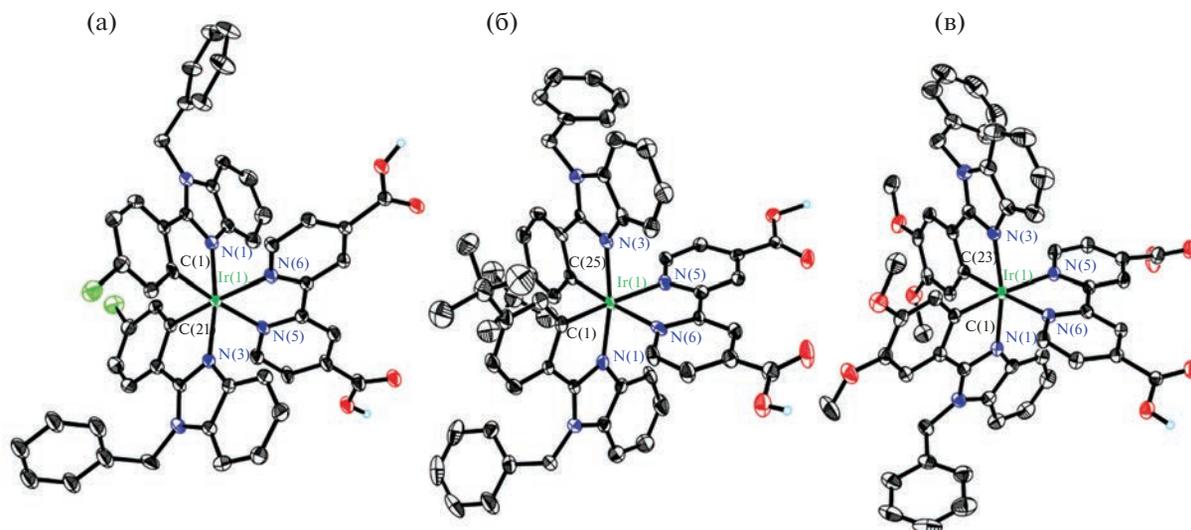


Рис. 1. Молекулярные структуры комплексов **2** (а), **3** (б) и **4** (в). Эллипсоиды тепловых колебаний приведены с 50%-ной вероятностью. Атомы водорода, за исключением принадлежащих карбоксильным группам, не приведены для ясности.

ностью, а другой наполовину протонированной карбоксильными группами и в виде цвиттер-иона $[\text{Ir}(\text{L})_2(\text{Hdc bpy})]$ с одной протонированной и одной депротонированной карбоксильными группами. В нашем случае комплексы **2** и **3** кристаллизовались по второму типу с половинными анионами, а комплекс **4** — в форме цвиттер-иона, этим он оказался схож с комплексом **1**, структура которого была изучена ранее [42].

Вне зависимости от заряда комплекса центральный ион расположен в искаженном октаэдрическом окружении, образованном парами атомов углерода и азота циклометаллированных бензимидазолов и двумя атомами азота дикарбоксибипиридина (рис. 1). Длины связей $\text{Ir}-\text{C}$ и $\text{Ir}-\text{N}_{(\text{L})}$ одинаковые в пределах погрешности (рис. S18) и не демонстрируют значимых изменений при вариации лигандов в ряду L_1-L_4 , тогда как расстояния $\text{Ir}-\text{N}_{(\text{dc bpy})}$ существенно больше из-за трансвлияния более прочных связей иридий–углерод [1, 22, 31].

Кристаллы **2** и **3** устроены сходным образом: посредством водородных связей комплексы образуют centrosymmetric димеры, которые объединены в цепи также за счет H -связей между карбоксильными группами (рис. S19, S20). 3D-упаковка формируется при участии многочисленных $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -контактов. В кристалле комплекса **4** (рис. S21) H -связанные centrosymmetric димеры образуют цепи при помощи сольватированных молекул воды, тогда как в остальном упаковке всех четырех кристаллов похожи (включая ранее описанный комплекс **1** [42]).

Оптические и электрохимические свойства

Ввиду существования нескольких кислотно-основных форм комплексов **1–4**, которые могут иметь сильно различающиеся свойства, измерения оптических характеристик комплексов проводили в растворах, подкисленных трифторметансульфоновой кислотой, чтобы зафиксировать кислотную форму с дважды протонированным дикарбоксибипиридином.

Электронные спектры поглощения комплексов имеют характерный для такого рода соединений вид [1, 22]; в них присутствует ряд перекрывающихся полос с максимумами в области 250–500 нм и молярными коэффициентами поглощения в интервале $1000-40000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, табл. 1). Поглощение в диапазоне 250–350 нм вызвано электронными переходами, локализованными на лигандах, тогда как более длинноволновые полосы отвечают переносу заряда с металла на лиганды и между лигандами [22, 31]. Усиление электронодонорных свойств заместителей металлизированного кольца мало сказывается на внутрилигандных электронных переходах, однако оно, по-видимому, приводит к повышению вероятности переходов с переносом заряда, что отражается в заметном увеличении светопоглощения в диапазоне 350–450 нм. В целом, электронные спектры комплексов **1–4** похожи на спектры аналогичных комплексов с N -фенилбензимидазолами, что, согласно [22, 31], свидетельствует о незначительном влиянии заместителя у атома азота на светопоглощение комплексов иридия(III).

Люминесцентные спектры растворов комплексов регистрировали в дегазированной смеси растворителей. Комплексы **1–3** испускают в жел-

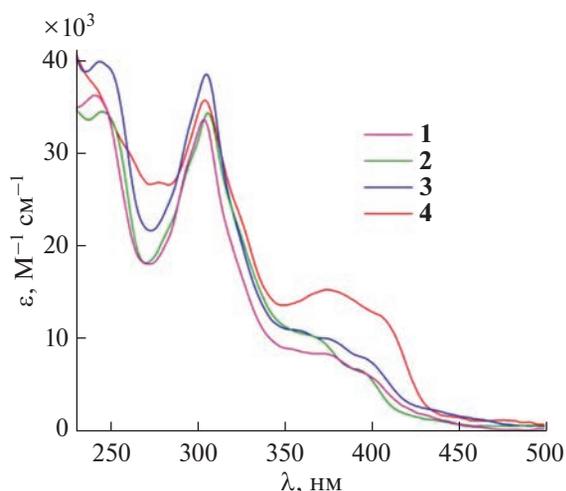


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексов **1–4**, измеренные в 0.01 М растворе трифторметансульфоновой кислоты в смеси этанола и хлористого метилена (1 : 1) при 25°C.

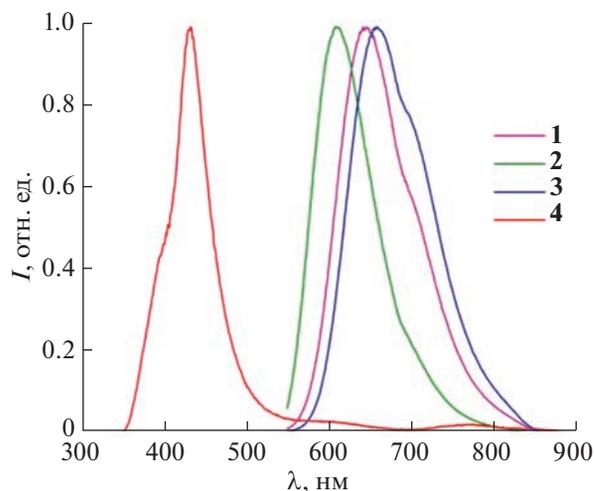


Рис. 3. Спектры люминесценции комплексов **1–4**, измеренные в 0.01 М дегазированном растворе трифторметансульфоновой кислоты в смеси этанола и хлористого метилена (1 : 1) при 25°C. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм.

то-оранжевой области спектра с квантовым выходом 3.8–7.7% и моноэкспоненциальной кинетикой затухания люминесценции (рис. 3, S22, табл. 1). Уменьшение времени жизни возбужденного состояния в ряду соединений **2–1–3** находится в согласии с увеличением электронодонорной активности лигандов и, как следствие, повышением доли орбиталей металла в триплетном излучательном состоянии комплексов [32]. Соединение **4** с наиболее электронодонорным бензимидазолом L_4 демонстрирует три полосы испускания при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм. Наиболее интенсивная из них, по всей вероятности, отвечает чисто лигандной люминесценции, тогда как оставшиеся слабые полосы возникают благодаря переходам с триплетных уровней, скорее всего, имеющих более существенный вклад орбиталей металла [22]. Испускание комплекса **4** при 600 нм, где очевидно, есть наложение хвоста более высокоэнергетической полосы, затухает по биэкспоненциальному закону с временем жизни 80 и 408 нс, где последнее, по всей ви-

димости, отвечает люминесценции лиганда при $\lambda_{\text{макс}} = 433$ нм.

Исследование комплексов **1–4** с помощью циклической вольтамперометрии в постоянно-токовом (рис. 4, табл. 1) и переменного-токовом (рис. 5, табл. 1) режимах показало, что в области положительных потенциалов комплекс **2** участвует в одном квазиобратимом одноэлектронном процессе, а комплексы **3** и **4** – в двух, причем потенциалы соответствующих редокс-процессов мало зависят от природы лигандов. Комплекс **1** претерпевает необратимое окисление, что видно по одному пику окисления и двум пикам восстановления на его переменного-токовой вольтамперограмме.

Измеренные редокс-характеристики комплексов **1–4** не согласуются с полученными ранее для аналогичных комплексов с N-фенилбензимидазолами [22]. Возможная причина заключается в том, что высшие занятые молекулярные орбитали (**ВЗМО**) комплексов **1–4** содержат значительно меньший вклад орбиталей циклометаллированных лигандов, чем их аналоги.

Таблица 1. Оптические и электрохимические характеристики комплексов **1–4**

Комплекс	$E_{1/2} (\Delta E_{\text{п}}, \text{ мВ}), \text{ В}$	$\lambda^{\text{пол}}, \text{ нм} (\epsilon \times 10^{-3}, \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1})$	$\lambda^{\text{люм}}, \text{ нм} (\text{ кв. вых.}, \%; \tau, \text{ нс})$
1	1.27 *	242 (36), 304 (34), 357 (9), 375 (9), 400 (6)	645 (3.8; 105)
2	1.16 (65)	246 (35), 306 (34), 365 (11), 392 (7)	611 (7.7; 307)
3	1.17 (110), 1.56 (15)	244 (40), 306 (39), 359 (11), 375 (10), 397 (8)	660 (6.9; 71)
4	1.20 (30), 1.58 (15)	242 (37), 278 (27), 305 (36), 375 (15), 405 (13)	433, 606 (0.4; 80/408), 775

* Необратимое окисление.

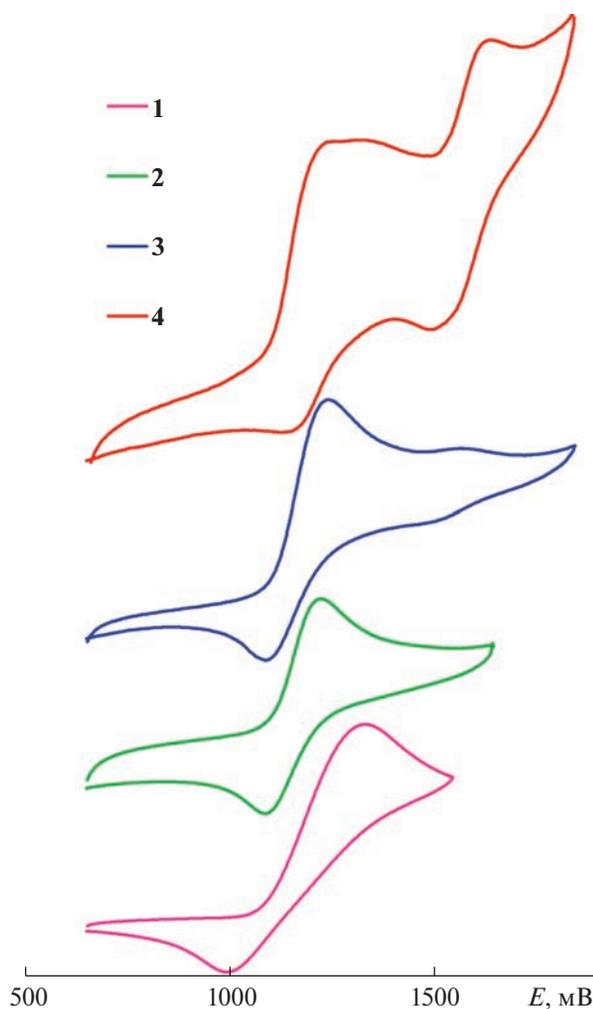


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы комплексов 1–4, измеренные в 0.1 М растворе $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ в ацетонитриле, насыщенном аргоном. Развертка потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Циклометаллирование 2-арил-1-бензилбензимидазолов с последующим введением вспомогательного 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридина приводит к ряду новых комплексов иридия(III), демонстрирующих в кристаллическом состоянии зависимость характера водородных связей от степени протонирования вспомогательного лиганда. В подкисленных растворах цвет комплексов меняется от оранжевого до красного при усилении электронодонорных свойств заместителей в циклометаллированных лигандах. В спектрах испускания растворов комплексов наблюдается схожая зависимость, однако для комплекса с наиболее электронодонорным лигандом зафиксировано несколько полос испускания, причем квантовый выход фотолуминесценции полосы при 600 нм на порядок ниже, чем у остальных ком-

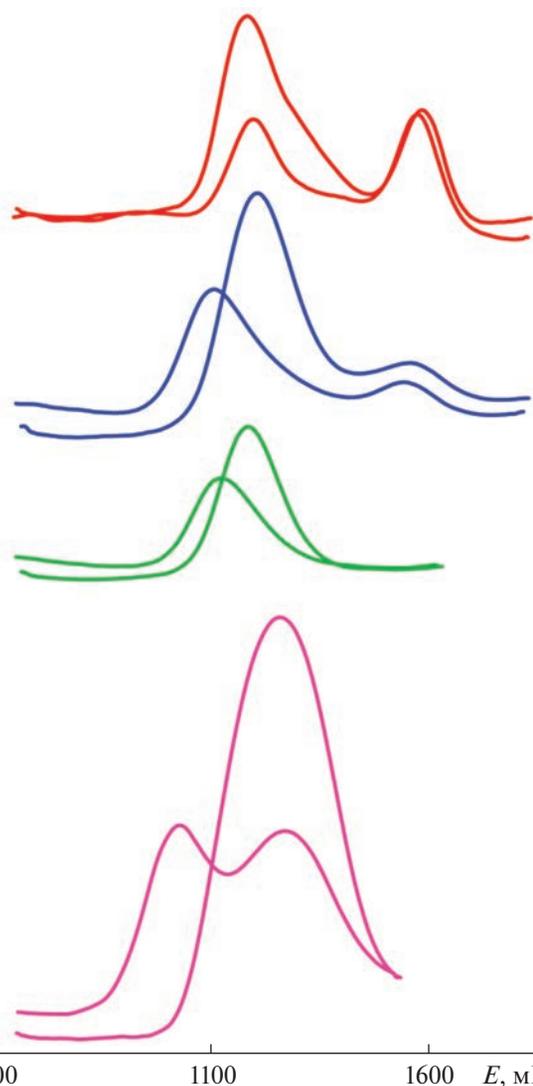


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы комплексов 1–4, измеренные в 0.1 М растворе $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{PF}_6$ в ацетонитриле, насыщенном аргоном, измеренные с модуляцией с амплитудой 30 мВ и частотой 20 Гц. Развертка потенциала 100 мВ/с, ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта.

плексов, по-видимому, за счет внутрелигандных безызлучательных переходов. В отличие от структурно близких комплексов иридия(III) с N-фенилбензимидазолами и тем же вспомогательным лигандом, полученные в работе соединения показывают квази- или необратимое редокс-поведение и незначительное изменение редокс-потенциалов при варьировании заместителей, что может свидетельствовать о большей доли орбиталей металла в ВЗМО комплексов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгеновские исследования выполнены в ЦКП ИОНХ РАН. Авторы выражают благодарность к. х. н. И.М. Вацуру за регистрацию спектров ЯМР.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-01171), <https://rscf.ru/project/22-23-01171/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Описание материалов (рис. S1–S12). Спектры ЯМР полученных соединений, рис. S13, S16. Масс-спектры высокого разрешения полученных комплексов, табл. S1. Кристаллографические параметры для структур L₄, 2–4, рис. S17. Молекулярная структура L₄, рис. S18. Длины связей металл-лиганды в структурах 1–4, рис. S19–S21. Фрагменты кристаллических упаковок кристаллов 2–4, рис. S22. Кривые затухания люминесценции комплексов 1–4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zysman-Colman E.* (ed.). Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications. Chichester: Wiley, 2017. 753 p. <https://doi.org/10.1002/9781119007166>
2. *Zhang C., Liu R., Zhang D. et al.* // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. № 33. P. 1907156. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907156>
3. *Kabir E., Wu Y., Sittel S. et al.* // *Inorg. Chem. Front.* 2020. V. 7. № 6. P. 1362. <https://doi.org/10.1039/C9QI01584A>
4. *Zhang Y., Qiao J.* // *iScience.* 2021. V. 24. № 8. P. 102858. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102858>
5. *Schreier M.R., Guo X., Pfund B. et al.* // *Acc. Chem. Res.* 2022. V. 55. № 9. P. 1290. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.2c00075>
6. *Hassan M.M., Guria S., Dey S. et al.* // *Sci. Adv.* 2023. V. 9. № 16. P. 3311. <https://doi.org/10.1126/sciadv.adg3311>
7. *Fan Z., Xie J., Sadhukhan T. et al.* // *Chem. Eur. J.* 2022. V. 28. № 3. P. e202103346. <https://doi.org/10.1002/chem.202103346>
8. *Ho P.-Y., Lee S.-Y., Kam C. et al.* // *Adv. Healthcare Mater.* 2021. V. 10. № 24. P. 2100706. <https://doi.org/10.1002/adhm.202100706>
9. *Busto N., Viguera G., Cutillas N et al.* // *Dalton Trans.* 2022. V. 51. № 25. P. 9653. <https://doi.org/10.1039/D2DT00752E>
10. *He P., Chen Y., Li X.-N. et al.* // *Chemosensors.* 2023. V. 11. № 3. P. 177. <https://doi.org/10.3390/chemosensors11030177>
11. *Legalite F., Escudero D., Pellegrin Y. et al.* // *Dyes Pigm.* 2019. V. 171. P. 107693. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107693>
12. *Cai Y., Zhang Y., Wang H. et al.* // *ACS Appl. Bio Mater.* 2021. V. 4. № 8. P. 6103. <https://doi.org/10.1021/acsabm.1c00445>
13. *Sen A., Putra M.H., Biswas A.K. et al.* // *Dyes Pigments.* 2023. V. 213. P. 111087. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2023.111087>
14. *Wahyuono R.A., Anthor S., Müller C. et al.* // *ChemPhotoChem.* 2020. V. 4. № 8. P. 618. <https://doi.org/10.1002/cptc.202000038>
15. *Bobo M.V., Paul A., Robb A.J. et al.* // *Inorg. Chem.* 2020. V. 59. № 9. P. 6351. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00456>
16. *Zhou Y., He P., Mo X.-F. et al.* // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. № 9. P. 6266. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03812>
17. *Kobayashi A., Muramatsu E., Yoshida M. et al.* // *Energies.* 2021. V. 14. № 9. P. 2425. <https://doi.org/10.3390/en14092425>
18. *Zhao J.-H., Hu Y.-X., Lu H.-Y. et al.* // *Org. Electron.* 2017. V. 41. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.11.039>
19. *Liao H.-S., Xia X., Hu Y.-X. et al.* // *Synth. Met.* 2022. V. 291. P. 117195. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2022.117195>
20. *Laha P., Husain A., Patra S.* // *J. Mol. Liq.* 2022. V. 349. P. 118446. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118446>
21. *Lavrova M.A., Mishurinskiy S.A., Smirnov D.E. et al.* // *Dalton Trans.* 2020. V. 49. № 46. P. 16935. <https://doi.org/10.1039/D0DT03564E>
22. *Bezzubov S.I., Doljenko V.D., Troyanov S.I. et al.* // *Inorg. Chim. Acta.* 2014. V. 415. P. 22. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2014.02.024>
23. *Tatarin S.V., Kalle P., Taydakov I.V. et al.* // *Dalton Trans.* 2021. V. 50. № 20. P. 6889. <https://doi.org/10.1039/D1DT00820J>
24. *Martinez-Vollbert E., Ciambone C., Lafargue-Dit-Hauret W. et al.* // *Inorg. Chem.* 2022. V. 61. № 7. P. 3033. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02968>
25. *Билялова А.А., Татарин С.В., Калле П. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 2. С. 172.
26. *Беззубов С.И., Долженко В.Д., Куселев Ю.М.* // *Журн. неорган. химии.* 2014. Т. 59. № 6. С. 749.
27. *Brunen S., Grell Y., Steinlandt P.S. et al.* // *Molecules.* 2021. V. 26. № 7. P. 1822. <https://doi.org/10.3390/molecules26071822>
28. *Fu-Quan H., Chun-Miao H., Hui X.* // *Chin. Chem. Lett.* 2016. V. 27. P. 1193. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.07.009>
29. *Martínez-Alonso M., Cerdá J., Mombona C. et al.* // *Inorg. Chem.* 2017. V. 56. № 17. P. 10298. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01167>
30. *Liao H.-S., Hu Y.-X., Xia X. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 2022. V. 957. P. 122157. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2021.122157>
31. *Bezzubov S.I., Kiselev Y.M., Churakov A.V. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016. V. 2016. № 3. P. 347. <https://doi.org/10.1002/ejic.201501068>
32. *Bezzubov S.I., Zharinova I.S., Khusyainova A.A. et al.* // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 2020. № 34. P. 3277. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000372>

33. *Tatarin S.V., Smirnov D.E., Taydakov I.V. et al.* // Dalton Trans. 2023. V. 52. № 19. P. 6435.
<https://doi.org/10.1039/D3DT00200D>
34. *Zijian L., Si-Wei Z., Meng Z. et al.* // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 758357.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.758357>
35. *Henwood A.F., Pal A.K., Cordes D.B. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2017. V. 5. № 37. P. 9638.
<https://doi.org/10.1039/C7TC03110F>
36. *Penconi M., Cazzaniga M., Kesarkar S. et al.* // Photochem. Photobiol. Sci. 2017. V. 16. P. 1220.
<https://doi.org/10.1039/c7pp00119c>
37. *Park Y., Lee G.S., Lee W. et al.* // Sci. Rep. 2023. V. 13. P. 1369.
<https://doi.org/10.1038/s41598-023-27487-6>
38. *Hasan K., Zysman-Colman E.* // Inorg. Chem. 2012. V. 51. № 22. P. 12560.
<https://doi.org/10.1021/ic301998t>
39. *Henwood A.F., Hu Y., Sajjad M.T. et al.* // Chem. Eur. J. 2015. V. 21. № 52. P. 19128.
<https://doi.org/10.1002/chem.201503546>
40. *Kalle P., Kiseleva M.A., Tatarin S.V. et al.* // Molecules. 2022. V. 27. № 10. P. 3201.
<https://doi.org/10.3390/molecules27103201>
41. *Oki A.R., Morgan R.J.* // Synth. Commun. 1995. V. 25. № 24. P. 4093.
<https://doi.org/10.1080/00397919508011487>
42. *Беззубов С.И., Билялова А.А., Кузнецова И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 8. С. 1087.
43. *Sheldrick G.M.* // SADABS. Version 2008/1. 2008. Bruker AXS Inc. Germany.
44. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst., Sect. A. 2015. V. 71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>
45. *Sheldrick G.M.* // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 3.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>
46. *Spek A.L.* // Acta Cryst. 2015. V. C71. P. 9.
<https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
47. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. P. 339.
<https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
48. *He Y., Chen J., Yu X. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 6. P. 1264.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622080162>