

РЕАКЦИЯ ФОСФИНХЛОРИДНЫХ ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ(III) С ИМИДАЗОЛОМ

© 2020 г. С. А. Чапайкина, А. И. Соломатина*, С. П. Туник

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: nastisol@gmail.com

Поступило в Редакцию 29 января 2020 г.

После доработки 29 января 2020 г.

Принято к печати 2 февраля 2020 г.

Получена серия комплексов иридия с различными циклометаллированными лигандами и фосфинами $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{PR}_3)\text{Cl}]$, где $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ – 2-(бензотиофен-3-ил)пиридин, 2-фенилпиридин, R – фенил, *n*-метоксифенил. Показано, что в комплексах данного типа в присутствии имидазола происходит последовательное замещение фосфинового и хлоридного лигандов с образованием имидазолсодержащих производных. Исследованы фотофизические свойства полученных соединений. Имидазолсодержащие комплексы демонстрируют интенсивную триплетную люминесценцию в растворе с квантовым выходом порядка 60%, чувствительную к присутствию молекулярного кислорода.

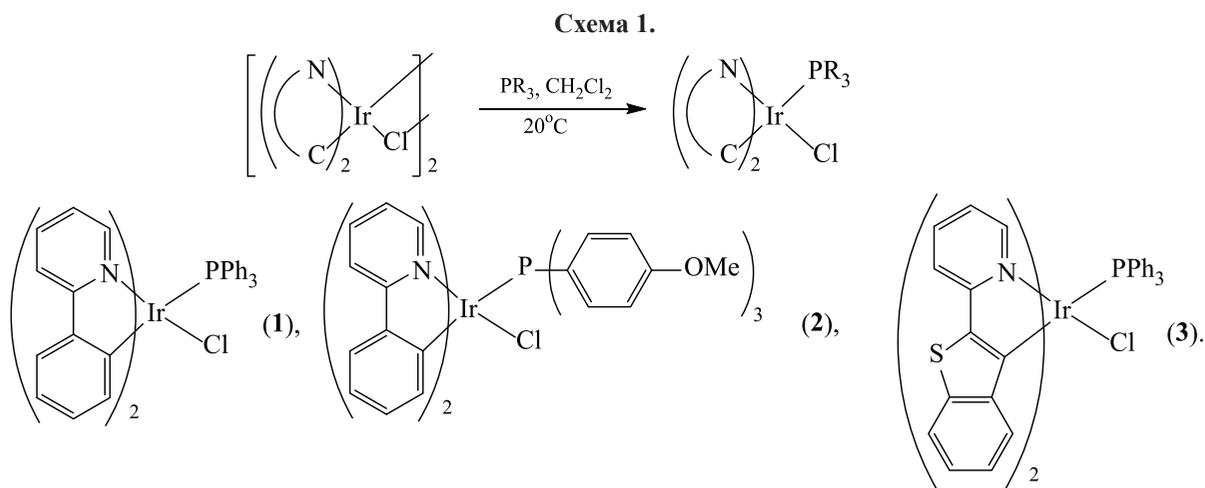
Ключевые слова: циклометаллированные комплексы иридия(III), фосфиновые лиганды, фосфоресценция, имидазол

DOI: 10.31857/S00444460X2006011X

Задача ковалентной конъюгации биомолекул с люминесцентными маркерами является чрезвычайно актуальной в контексте изучения поведения активных компонентов биосистем (антител, пептидов) [1], а также создания красителей, используемых для направленной биовизуализации [2, 3]. В настоящее время для этого активно применяются методики, включающие реакцию сложноэфирной сукцинимидной [4] и изотиоцианатной групп органических красителей с аминогруппами биомолекул [1, 5], а также подходы, связанные с реакциями тиольных групп биомолекул с малеимидной функцией красителя и реакции клик-химии [6]. Однако люминесцентные комплексы переходных металлов способны к конъюгации с биомолекулами не только с помощью ковалентного связывания с периферией лигандного окружения, но и с помощью координационного взаимодействия с металлоцентром, т. е. белковая молекула в таком случае выступает в качестве лиганда [5, 7].

Ранее было показано, что иридиевые циклометаллированные сольватные комплексы состава

$[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2\text{Solv}_2]^+$ ($\text{N}^{\wedge}\text{C}$ – циклометаллирующий лиганд, Solv – молекулы растворителя) способны реагировать с имидазольным кольцом гистидина с замещением молекул растворителя в комплексе на атом азота имидазола, давая люминесцентные конъюгаты [8–10]. В недавних публикациях нашей группы [11, 12] было показано, что нелюминесцирующие или слабо светящиеся циклометаллированные фосфинхлоридные комплексы платины, $[\text{Pt}(\text{N}^{\wedge}\text{C})(\text{PR}_3)\text{Cl}]$, реагируют с имидазолсодержащими молекулами, образуя продукты замещения хлоридного лиганда на имидазол, которые демонстрируют яркую фотолюминесценцию. Следует отметить, что конечный результат этих реакций зависит от электронных свойств фосфина (PR_3); комплексы практически со всеми фосфинами дают продукты замещения хлорида на имидазол, тогда как комплекс с наиболее акцепторным перфторированным трифенилфосфином реагирует с замещением и фосфинового, и хлоридного лигандов [12]. Мы показали, что такие реакции конъюгации протекают и с участием гистидин содержащих



биомолекул, причем полученные конъюгаты могут использоваться в качестве люминесцентных сенсоров на молекулярный кислород в биологических системах [12]. Поэтому исследование координационной конъюгации малых молекул и биологических соединений к металлоорганическим люминофорам представляет существенный интерес как с точки зрения координационной химии, так и с точки зрения потенциального применения таких конъюгатов в функциональном биоимиджинге.

В настоящей работе нами были синтезированы фосфин-хлоридные иридиевые комплексы $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2\text{PR}_3\text{Cl}]$ аналогичные по составу описанным выше платиновым соединениям и исследова-

ны их реакции с имидазолом. Серия циклометаллированных комплексов иридия была получена согласно схеме 1.

Комплексы были получены согласно модифицированной методике [13] по реакции циклометаллированного димерного прекурсора с соответствующим фосфином в дихлорметане в инертной атмосфере. Продукты реакции были выделены с помощью колоночной хроматографии и перекристаллизованы из системы дихлорметан–гексан.

Структуры комплексов **2** и **3** в твердой фазе установлены методом рентгеноструктурного анализа (рис. 1). Соединения имеют типичную для $\text{Ir}(\text{III})$ октаэдрическую геометрию с двумя цикло-

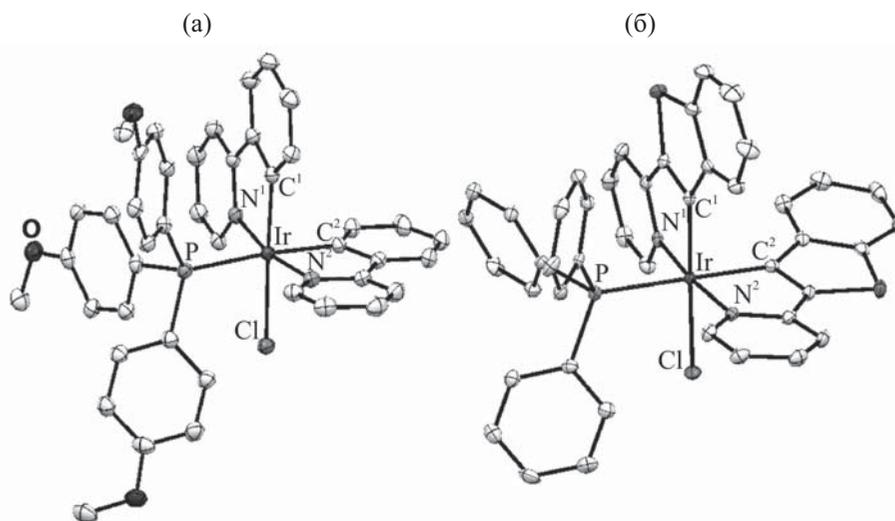


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов **2** (а) и **3** (б) в твердой фазе. Избранные длины связей (Å) и углы (град): **2**, Ir–N¹ 2.057(2), Ir–C¹ 2.012(3), Ir–N² 2.064(2), Ir–C² 2.040(2), Ir–Cl 2.4724(6), Ir–P 2.4069(6), C¹IrN¹ 80.6(1), C²IrN² 80.10(9), C²IrC¹ 88.8(1), ClIrP 88.84(2); **3**, Ir–N¹ 2.059(3), Ir–C¹ 2.007(4), Ir–N² 2.079(3), Ir–C² 2.057(4), Ir–Cl 2.4705(9), Ir–P 2.428(1), C¹IrN¹ 80.1(1), C²IrN² 80.3(1), C²IrC¹ 88.2(1), ClIrP 92.29(3).

Таблица 1. Фотофизические свойства комплексов иридия **1–3** в дихлорметане

№	λ_{\max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, М. ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	$\Phi_{\text{aэр}}$, %	$\Phi_{\text{деаэр}}$, %	$\tau_{\text{aэр}}$, мкс	$\tau_{\text{деаэр}}$, мкс
1	257 (30), 388 пл (3)	260, 390 пл	485, 513	0.6±0.1	0.9±0.1	0.040±0.006	0.056±0.008
2	245 (62), 390 (4)	250, 390 пл	487, 515	0.4±0.1	1.0±0.2	0.038±0.006	0.15±0.02
3	290 (23), 328 пл (16), 437 (5)	290, 330, 440	590, 640	0.9±0.1	13±2	0.65±0.09	9 ±1

металлированными хелатами и двумя монодентатными лигандами в *cis*-положении относительно друг друга. В связи с сильным *транс*-влиянием донорных атомов углерода N[^]C-лигандов атомы азота расположены в *транс*-положении, а фосфиновый и хлоридный лиганды находятся в *транс*-позиции к координированным атомам углерода циклометаллированного хелата. Длины связей и углы в молекулах комплексов типичны для соединений такого типа [13–15].

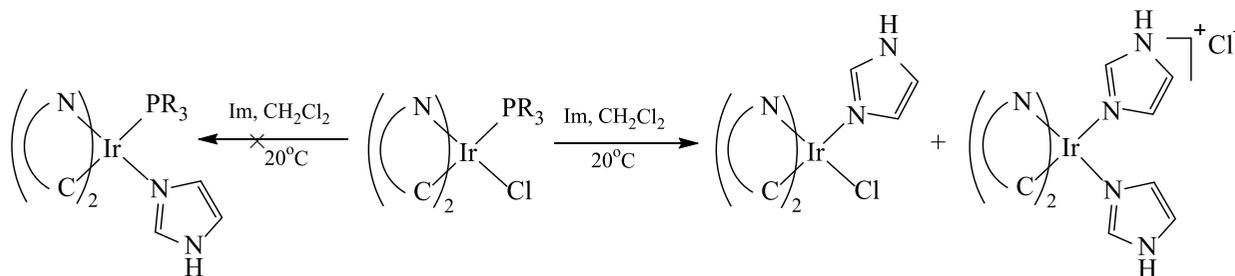
В растворе полученные соединения были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ³¹P и ¹H (1D и 2D ¹H–¹H COSY) и ESI⁺ масс-спектрометрии. В масс-спектрах комплексов **1–3** присутствуют сигналы, относящиеся к молекулярным фрагментам, полученным при диссоциации хлорид-иона, а также катионным частицам, образующимся при ассоциации молекул комплексов с ионами натрия и калия. Изотопное распределение компонентов сигналов полностью соответствует стехиометрии соответствующих частиц. Положение сигналов в спектрах ЯМР, их мультиплетность и интегральная интенсивность полностью согласуются с молекулярной структурой, приведенной на рис. 1, и хорошо коррелируют с литературными данными для аналогичных соединений [13, 14]. Таким образом, полученные спектральные данные свидетельствуют о том, что комплексы **1–3** в растворе не диссоциируют и сохраняют такую же структуру, что и в кристаллическом состоянии.

Комплексы **1–3** проявляют относительно слабую люминесценцию в растворе. Фотофизические характеристики этих соединений представлены в табл. 1 (см. дополнительные материалы). Все комплексы демонстрируют стоксовский сдвиг порядка 150 нм, времена жизни возбужденного состояния в микросекундном интервале и тушение люминесценции молекулярным кислородом, что свидетельствует о триплетной природе возбужденного состояния, т. е. соединения проявляют

фосфоресценцию. Полосы эмиссии комплексов имеют структурированный характер с разницей в энергии между компонентами порядка 1100–1350 см⁻¹, соответствующей частотам колебания ароматических систем *орто*-металлированных лигандов. Эти данные свидетельствуют о преимущественной локализации эмиссионного возбужденного состояния на циклометаллированном лиганде, что типично для аналогичных *орто*-металлированных комплексов иридия [14, 16–18]. Комплексы **1** и **2** на основе 2-фенилпиридина имеют близкие фотофизические характеристики, тогда как комплекс **3** на основе пиридинбензотиофена, содержащий развитую ароматическую систему, демонстрирует красный сдвиг полос возбуждения и люминесценции. Эти наблюдения также указывают на лиганд-центрированную природу возбужденного состояния, локализуемого на циклометаллированном фрагменте. Соединения обладают квантовым выходом в интервале от долей процента до 13%; наибольшую эффективность люминесценции демонстрирует комплекс **3** как в деаэрированном, так и в аэрированном растворе.

Реакция комплексов **1–3** с имидазолом (Im) была исследована *in situ* с помощью спектроскопии ЯМР реакционных смесей. Было установлено, что полученные иридиевые комплексы, в отличие от платиновых аналогов, в присутствии имидазола оказываются более лабильными к замещению трифенилфосфина и взаимодействуют с имидазолом с последовательным замещением и фосфина, и хлоридного лиганда. Согласно данным спектроскопии ЯМР ³¹P, фосфин, ушедший из координационной сферы, быстро окисляется до фосфинооксида. Такое поведение полученных иридиевых комплексов, отличное от поведения их платиновых аналогов, можно объяснить большей жесткостью *d*⁶-конфигурацией иона Ir(III) по сравнению с *d*⁸-конфигурацией Pt(II), а также сильным *транс*-влиянием координированного C-атома на фосфиновый лиганд в иридиевых комплексах. В

Схема 2.



растворе при комнатной температуре основными продуктами реакции с имидазолом являются монозамещенный имидазолхлоридный комплекс, а также дизамещенный катионный продукт (схема 2).

Продукты реакции комплекса **1** с имидазолом, монозамещенный комплекс $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{ImCl}]$ (**4**) и дизамещенный комплекс $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{Im})_2]\text{Cl}$ (**5**), были выделены в чистом виде путем перекристаллизации из смеси дихлорметана и диэтилового эфира и охарактеризованы в растворе с использованием методов спектроскопии ЯМР ^1H и масс-спектрометрии. Структура комплекса **4** в твердой фазе была определена методом рентгеноструктурного анализа (рис. 2).

Имидазолсодержащие производные **4** и **5** обладают интенсивной люминесценцией в растворе при комнатной температуре. Фотофизические характеристики этих соединений в азрированном и деаэрированном разбавленном растворе ($c = 1\text{--}5 \times 10^{-5}$ М.) представлены в табл. 2. Соединения демонстрируют схожий профиль спектров поглощения,

типичный для циклометаллированных комплексов иридия(III) [19]: полосы около 250 нм относятся к $\pi\text{--}\pi^*$ -переходам в ароматических фрагментах, а более слабые полосы в диапазоне 350–500 нм относятся к MLCT-возбужденным состояниям. Спектры люминесценции комплексов имеют тонкую колебательную структуру, соответствующую частотам колебания циклометаллированных фрагментов. Максимум эмиссии моно-имидазольного комплекса **4** демонстрирует батохромный сдвиг порядка 20 нм по сравнению с фосфиновыми комплексами **1** и **2**, и бисимидазольным комплексом **5**. Комплексы имеют квантовый выход эмиссии порядка 60% в дегазированном растворе и время жизни возбужденного состояния в микросекундном диапазоне. Квантовый выход люминесценции и время жизни возбужденного состояния чувствительны к присутствию молекулярного кислорода и увеличиваются в 20 раз при дегазации растворителя, что указывает на триплетную природу возбужденного состояния.

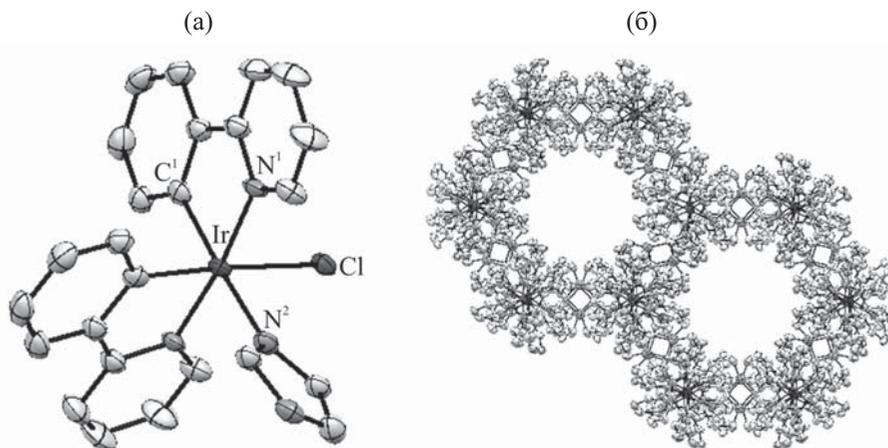


Рис. 2. Молекулярная структура комплекса **4** в твердой фазе (а) и упаковка молекул комплекса **4** в кристаллической ячейке (б), вид вдоль оси c . Избранные длины связей (Å) и углы (град): Ir–N¹ 2.043(4), Ir–C¹ 2.033(2), Ir–N² 2.127(4), Ir–Cl 2.492(2), C¹IrN¹ 80.2(1), N²IrN¹ 97.1(3), ClIrN¹ 97.3(1).

Таблица 2. Фотофизические свойства комплексов **4** и **5** в аэрированном и деаэрированном растворе

№	λ_{\max} , нм ($\epsilon \times 10^{-3}$, М. ⁻¹ ·см ⁻¹)	λ_{ex} , нм	λ_{em} , нм	$\Phi_{\text{аэр}}$, %	$\Phi_{\text{деаэр}}$, %	$\tau_{\text{аэр}}$, нс	$\tau_{\text{деаэр}}$, нс
4 ^а	268 (32), 305 пл (13), 336 (6), 360 пл (5), 400 (3.5), 435 пл (2.2), 452 (2.0), 485 пл (0.6)	268, 305 пл, 336, 360 пл, 400, 435 пл, 450, 483	506, 530 пл	2.5±0.4	58±8	0.063±0.009	1.3±0.2
5 ^б	260 (41), 270 пл (36), 292 пл (19), 325 пл (8,4), 344 (6.4), 388 (4.4), 425 пл (2.5), 475 (0.3)	270, 290 пл, 325 пл, 345 пл, 388, 420 пл, 473	485, 517, 555 пл	1.1±0.2	57±8	0.046±0.007	2.2±0.3

^а В дихлорметане. ^б В метаноле.

Таким образом, взаимодействие фосфинхлоридных комплексов иридия с имидазолом проходит с отщеплением фосфинового лиганда и образованием моно-имидазольного производного $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2\text{ImCl}]$, а также бисимидазольного комплекса $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{Im})_2\text{Cl}]$. Несмотря на то, что ход и результат реакций фосфиновых комплексов с имидазолом существенно отличаются от реакционной способности аналогичных фосфинхлоридных комплексов платины, очевидно, что полученные комплексы иридия могут взаимодействовать с имидазолсодержащими биомолекулами и давать люминесцентные ковалентные конъюгаты, что открывает пути для их последующего использования для селективного координационного связывания с имидазолсодержащими соединениями и применения в люминесцентной микроскопии в качестве сенсоров на гистидин и гистидинсодержащие биомолекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-Фенилпиридин (ppy), 2-(бензо[*b*]тиофен-2-ил)пиридин (bpy), имидазол, трифенилфосфин, трис(4-метоксифенил)фосфин, $\text{IrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – коммерческие продукты (Sigma-Aldrich, Alfa Aesar), которые были использованы без дополнительной очистки. Дихлорметан очищали с использованием стандартной методики [20]. Иридиевые циклометаллированные прекурсоры $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2\mu\text{-Cl}]_2$ получали по стандартной методике (100°C, вода–2-этоксиганол) [21].

Спектры ЯМР ¹H, ¹H–¹H COSY и ³¹P регистрировали на приборах Bruker Avance III (400 МГц). Масс-спектры снимали на приборах MaXis и Bruker micrOTOF 10223 в режиме электроспрей-

ионизации (ESI⁺) с использованием метанола и дихлорметана в качестве растворителей.

Фотофизические измерения в растворе проводили с использованием дихлорметана в качестве растворителя. Растворы тщательно деаэрировали пропусканием аргона перед измерением времени жизни возбужденного состояния и квантового выхода люминесценции, когда это было необходимо. УФ спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800 для растворов с концентрацией в диапазоне 1–5×10⁻⁵ М. (*l* = 1 см). Спектры эмиссии в растворе регистрировали на спектрофлуориметре FluoMax-4 JY Horiba Inc. для растворов с концентрацией около 3×10⁻⁵ М. Абсолютный квантовый выход люминесценции в растворе определяли методом сравнения [22] с использованием $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]$ в воде ($\Phi_{\text{люм}} = 0.040$) в качестве стандарта [23], показатель преломления дихлорметана и метанола в расчетах принимали равным 1.424 и 1.328 соответственно [24]. Время жизни в растворе определяли методом коррелированного по времени счета одиночных фотонов (TCSPC) с использованием системы, состоящей из импульсного лазера DTL-399QT (ООО «Лазер-экспорт», Россия), монохроматора MUM (ЛОМО, Россия), счетной головки для фотонов H10682 (Hamamatsu Photonics, Япония) и цифрового преобразователя времени P7887 (FAST ComTec GmbH, Германия). Кривые затухания люминесценции аппроксимировали с использованием программы Origin 9.0.

$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{PPh}_3)\text{Cl}]$ (1). Смесь $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ (30 мг, 0.028 ммоль) и трифенилфосфина (15 мг, 0.056 ммоль) в 10 мл дегазированного дихлорметана

перемешивали в течение 1 ч в атмосфере аргона, затем растворитель упаривали досуха. Целевое соединение было очищено с помощью флеш-хроматографии на силикагеле с использованием дихлорметана в качестве элюента. Кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа получали из смеси диглорметан–гексан. Выход 38 мг (85%), желто-зеленые кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 9.34 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 8.89 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц), 7.93 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 7.73 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 7.61–7.57 м (2H), 7.51–7.47 м (2H), 7.31–7.23 м (9H), 7.13 м (6H), 6.88 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 6.85 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 6.80–6.76 м (2H), 6.74 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 6.57 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Гц), 5.94 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Гц), 5.88 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Гц). Спектр ^{31}P ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -2.15$ м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 763.1829 $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{P}$: 763.1857), 821.1408 $[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{ClIrN}_2\text{NaP}$: 821.1433).

[Ir(ppy) $_2$ (P(Php-OMe) $_3$)Cl] (2) получали аналогично с использованием в качестве третичного фосфина трис(4-метоксифенил)фосфина. Выход 82%, желто-зеленые кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 9.29 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Гц), 9.00 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.7$ Гц), 8.13 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц), 7.92 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 7.84 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Гц), 7.73–7.69 м (2H), 7.58 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Гц), 7.24 м (6H), 6.99 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 6.93 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 6.82–6.77 м (2H), 6.71 д. д (6H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 6.65 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 6.54 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 5.99 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Гц), 5.83 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Гц), 3.78 с (9H). Спектр ^{31}P ЯМР (ацетон- d_6): $\delta_{\text{P}} -7.38$. Масс-спектр (ESI), m/z : 853.2169 $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{IrN}_2\text{O}_3\text{P}$: 853.2174).

[Ir(btpy) $_2$ (PPh $_3$)Cl] (3) получали аналогично с использованием димера $[\text{Ir}(\text{btpy})_2\mu\text{-Cl}]_2$ в качестве исходного соединения. Выход 89%, красные кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м. д.: 9.44 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц), 9.01 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Гц), 7.78 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 7.67 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Гц), 7.62 м (2H), 7.53 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц), 7.40–7.35 м (6H), 7.25–7.20 м (4H), 7.10–6.98 м (8H), 6.75 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Гц), 6.67–6.60 м (3H), 6.05 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц), 5.50 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Гц). Спектр ^{31}P ЯМР (CDCl_3): $\delta_{\text{P}} -6.68$ м. д. Масс-спектр (ESI), m/z : 875.1262 $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{IrN}_2\text{P}_2$: 875.1295), 933.0854

$[M + \text{Na}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{ClIrN}_2\text{NaP}_2$: 933.0872).

[Ir(ppy) $_2$ (Im)Cl] (4). Комплекс **1** (20 мг, 0.025 ммоль) растворяли в 3 мл дихлорметана, после чего к раствору добавляли имидазол (2 мг, 0.029 ммоль). Целевое соединение выделяли из реакционной смеси путем перекристаллизации из системы дихлорметан–диэтиловый эфир при комнатной температуре. Выход 10 мг (66%), светло-желтые кристаллы. Спектр ^1H ЯМР (ацетон- d_6), δ , м. д.: 9.97 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Гц), 8.25 с (1H), 8.15 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.6$ Гц), 8.06 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц), 8.00 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Гц), 7.88–7.82 м (2H), 7.68 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Гц), 7.64 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц), 7.30 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 7.17 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Гц), 7.12 с (1H), 6.96 с (1H), 6.83 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Гц), 6.72 т. д (2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц), 6.61 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 6.36 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Гц), 6.22 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Гц). Масс-спектр (ESI), m/z : 569.1311 $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{IrN}_4$: 569.1318).

[Ir(ppy) $_2$ (Im) $_2$]Cl (5) получали аналогично из комплекса **1** (20 мг, 0.025 ммоль) и имидазола (17 мг, 0.250 ммоль). Выход 12 мг (71%), светло-желтый кристаллический продукт. Спектр ^1H ЯМР (метанол- d_4), δ , м. д.: 8.65 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$, $^4J_{\text{HH}} = 0.7$ Гц), 8.00 д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Гц), 7.88 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Гц), 7.63 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0$ Гц), 7.59 с (1H), 7.29 д. д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, 5.8, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 7.10 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.4$ Гц), 6.96 т (1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 6.88 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Гц), 6.80 т. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Гц), 6.37 д. д (1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Гц). Масс-спектр (ESI), m/z : 637.1679 $[M - \text{Cl}]^+$ (вычислено для $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{IrN}_6$: 637.1693).

Рентгеноструктурный анализ. Молекулярные структуры полученных комплексов в твердой фазе были определены методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометрах Oxford Diffraction при 100–293 К с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$. Данные обрабатывали в программе CrysAlisPro [25]. Структуры были решены прямыми методами или алгоритмом двойного пространства и уточнены с использованием программ SHELX [26, 27], включенных в пакет программ OLEX2 [28]. Кристаллическая ячейка соединения **4** содержит разупорядоченный растворитель, кото-

рый с помощью программы SQUEEZE/PLATON учитывали как диффузный вклад в общее рассеяние без определенных позиций атомов [29]. Кристаллографические данные депонированы в Кембриджский банк рентгеноструктурных данных.

Комплекс 2. Параметры элементарной ячейки: пространственная группа $P12_1/n1$, $a = 14.1462(1) \text{ \AA}$, $b = 13.4143(1) \text{ \AA}$, $c = 20.2500(1) \text{ \AA}$, $\beta = 107.211(1)^\circ$, $V = 3670.61(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 3.8$, CCDC 1979619.

Комплекс 3. Параметры элементарной ячейки: пространственная группа $P2_12_12_1$, $a = 13.1906(7) \text{ \AA}$, $b = 13.6622(7) \text{ \AA}$, $c = 19.8994(9) \text{ \AA}$, $V = 3586.1(3) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 2.2$, CCDC 1979862).

Комплекс 4. Параметры элементарной ячейки: пространственная группа $R-3c$, $a = b = 23.5220(2) \text{ \AA}$, $c = 25.2745(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 12110.5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 18$, $R_1 = 3.3$, CCDC 1979863.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 18-33-00954) с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы доступны для этой статьи на <https://doi.org/10.31857/S0044460X2006011X>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Connell T.U., Donnelly P.S. // *Coord. Chem. Rev.* 2018. Vol. 375. P. 267. doi 10.1016/j.ccr.2017.12.001
2. Gonçalves M.S.T. // *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109. N 1. P. 190. doi 10.1021/cr0783840
3. Zhao Q., Huang C., Li F. // *Chem. Soc. Rev.* 2011. Vol. 40. N 5. P. 2508. doi 10.1039/c0cs00114g
4. Hermanson G.T. *Bioconjugate Techniques*. London: Elsevier, 2013. P. 229. doi 10.1016/B978-0-12-382239-0.00003-0
5. Hoyt E.A., Cal P.M.S.D., Oliveira B.L., Bernardes G.J.L. // *Nat. Rev. Chem.* 2019. Vol. 3. N 3. P. 147. doi 10.1038/s41570-019-0079-1
6. Nwe K., Brechbiel M.W. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 2009. Vol. 24. N 3. P. 289. doi 10.1089/cbr.2008.0626
7. Lo K.K.-W., Choi A.W.-T., Law W.H.-T. // *Dalton Trans.* 2012. Vol. 41. N 20. P. 6021. doi 10.1039/c2dt11892k
8. Ma D.-L., Wong W.-L., Chung W.-H., Chan F.-Y., So P.-K., Lai T.-S., Zhou Z.-Y., Leung Y.-C., Wong K.-Y. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. Vol. 47. N 20. P. 3735. doi 10.1002/anie.200705319
9. Ma X., Jia J., Cao R., Wang X., Fei H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. N 51. P. 17734. doi 10.1021/ja511656q.
10. Wang X., Jia J., Huang Z., Zhou M., Fei H. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. N 29. P. 8028. doi 10.1002/chem.201100568
11. Solomatina A.I., Chelushkin P.S., Krupenya D.V., Podkorytov I.S., Artamonova T.O., Sizov V. V., Melnikov A.S., Gurzhiy V. V., Koshel E.I., Shcheslavskiy V.I., Tunik S.P. // *Bioconjug. Chem.* 2017. Vol. 28. N 2. P. 426. doi 10.1021/acs.bioconjchem.6b00598
12. Solomatina A.I., Chelushkin P.S., Abakumova T.O., Zhemkov V.A., Kim M., Bezprozvanny I., Gurzhiy V.V., Melnikov A.S., Anufrikov Y.A., Koshevoy I.O., Su S.-H., Chou P.-T., Tunik S.P. // *Inorg. Chem.* 2019. Vol. 58. N 1. P. 204. doi 10.1021/acs.inorgchem.8b02204
13. Wang Y., Teng F., Tang A., Wang Y., Xu X. // *Acta Crystallogr. (E)*. 2005. Vol. 61. N 4. P. 778. doi 10.1107/S1600536805008913
14. Wang Y.M., Teng F., Gan L.H., Liu H.M., Zhang X.H., Fu W., Wang Y.S., Xu X.R. // *J. Phys. Chem. (C)*. 2008. Vol. 112. N 12. P. 4743. doi 10.1021/jp076669a
15. Chen Z.Q., Shen X., Xu J.X., Zou H., Wang X., Xu Y., Zhu D.R. // *Inorg. Chem. Commun.* 2015. Vol. 61. P. 152. doi 10.1016/j.inoche.2015.09.013
16. Zhang X., Zhang L.Y., Shi L.X., Chen Z.N. // *Inorg. Chem. Commun.* 2009. Vol. 12. N 8. P. 758. doi 10.1016/j.inoche.2009.06.008
17. Flamigni L., Barbieri A., Sabatini C., Ventura B., Barigelletti F. // *Top. Curr. Chem.* 2007. Vol. 281. P. 143. doi 10.1007/128_2007_131
18. Huckaba A.J., Nazeeruddin M.K. // *Comm. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 37. N 3. P. 117. doi 10.1080/02603594.2016.1207064

19. Wu N., Cao J.J., Wu X.W., Tan C.P., Ji L.N., Mao Z.W. // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. N 39. P. 13482. doi 10.1039/c7dt02477k
20. Armarego W.L.F., Chai C.L.L. Purification of Laboratory Chemicals. Oxford: Elsevier, 2009. P. 88. doi 10.1016/B978-1-85617-567-8.50012-3
21. Nonoyama M. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1974. Vol. 47. N 3. P. 767. doi 10.1246/bcsj.47.767
22. Brouwer A.M. // Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. N 12. P. 2213. doi 10.1351/PAC-REP-10-09-31
23. Suzuki K., Kobayashi A., Kaneko S., Takehira K., Yoshihara T., Ishida H., Shiina Y., Oishi S., Tobita S. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. Vol. 11. N 42. P. 9850. doi 10.1039/b912178a
24. LeBel R.G., Goring D.A.I. // J. Chem. Eng. Data. 1962. Vol. 7. N 1. P. 100. doi 10.1021/je60012a032
25. CrysAlisPro, Rigaku Oxford Diffraction, Version: 1.171.39.35a, 2017.
26. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
27. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218.
28. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Crystallogr. 2009. Vol. 42. N 2. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
29. Spek A.L. // Acta Crystallogr. (C). 2015. Vol. 71. N 1. P. 9. doi 10.1107/S2053229614024929

Reaction of Phosphine-Chloride Cyclometalated Iridium(III) Complexes with Imidazole

S. A. Chapaikina, A. I. Solomatina*, and S. P. Tunik

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

*e-mail: nastisol@gmail.com

Received January 29, 2020; revised January 29, 2020; accepted February 29, 2020

A series of iridium complexes with various cyclometalated ligands and phosphines $[\text{Ir}(\text{N}^{\wedge}\text{C})_2(\text{PR}_3)\text{Cl}]$, where $\text{N}^{\wedge}\text{C}$ – 2-(benzothiophen-3-yl)pyridine, 2-phenylpyridine, R – phenyl, *p*-methoxyphenyl, were obtained. It was shown that the complexes of this type react with imidazole under mild conditions. The phosphine and chloride ligands are consecutively substituted to give imidazole-containing derivatives. The photophysical properties of all the compounds obtained were investigated in detail. Imidazole-containing complexes demonstrate efficient triplet luminescence in solution with quantum yields up to 60%, which is sensitive to molecular oxygen.

Keywords: cyclometalated iridium(III) complexes, phosphine ligands, phosphorescence, imidazole