



Беззубов Станислав Игоревич

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Химического факультета
Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:	Киселев Юрий Михайлович доктор химических наук, доцент, Химический факультет, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ло- моносова»
Официальные оппоненты:	Бокач Надежда Арсеньевна, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет» Рудницкая Ольга Витальевна кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов»
Ведущая организация:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук»

Защита состоится « 19 » декабря 2014 года в 16:00 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.51 по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу 119992, Москва, ГСП-2, Ленинские горы, д. 1, стр.3, химический факультет МГУ, ауд. 446.

С текстом диссертации можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп. 27, Фундаментальная библиотека, сектор А, ком. 812) и на сайте химического факультета www.chem.msu.ru. Автореферат размещен на сайте ВАК.

Автореферат разослан 2014 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 501.001.51
кандидат химических наук



Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

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

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

Однако, известна всего одна публикация [1], в которой изучали люминесцентные свойства иридиевых комплексов со сходными лигандами. Поэтому актуальной является задача систематического изучения оптических и электрохимических свойств ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами.

Для синтеза разнообразных ЦМК иридия(III) применяют, в основном, метод Ноньямы [2], в рамках которого определены условия воспроизводимого получения комплексов с различными классами лигандов. Однако, у данного метода есть существенный недостаток, заключающийся в необходимости введения избытка лиганда для нейтрализации выделяющейся соляной кислоты. Это оправдано только в случае использования в качестве лигандов веществ с низкой стоимостью. Усложнение строения лигандов, как правило, приводит к значительному повышению их стоимости, существенно превышающей стоимость иридия. В связи с этим, актуальной является задача разработки альтернативных способов синтеза ЦМК иридия(III).

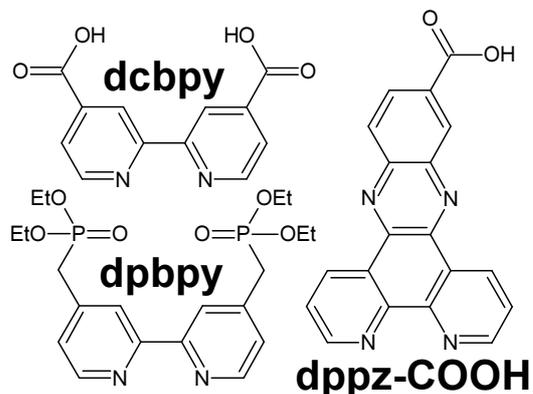
Цель работы:

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

Объекты исследования:

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

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



Конкретные задачи работы:

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

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

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

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

Получено 13 новых комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами (C^N) и различными «якорными» (N^N) лигандами состава [Ir(C^N)₂(N^N)] [PF₆], где C^N = bi, mbi, rbi, rbiCl, rbiOMe, rbiNMe₂, rbiS; N^N = dcby, dpby, dppz-COOH, состав и строение которых определены на основе данных ¹H, ³¹P ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа.

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

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

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

Практическая значимость:

Результаты проведенной работы вносят фундаментальный вклад в химию координационных соединений иридия(III). В частности, установлена взаимосвязь между структурой, донорными свойствами лигандов, электронным строением комплексов и их оптическими и электрохимическими свойствами. Выявленные закономерности позволят целенаправленно создавать эффективные фотосенсибилизаторы для ячеек Грэтцеля на основе ЦМК иридия(III), а также могут быть использованы в курсах лекций по неорганической и координационной химии. В работе впервые показана возможность синтеза ЦМК иридия(III) из ацетата иридия, [Ir^{III,III,IV}(μ₃-O)(CH₃COO)₆(H₂O)₃](CH₃COO)₂. Кристаллическая структура комплекса иридия(III) с

1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазолом и 2,2'-бипиридил-4,4'-дикарбоновой кислотой депонирована в Кембриджский структурный банк (CCDC 974801).

Личный вклад соискателя:

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

Апробация работы:

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

Публикации:

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

Структура и объем диссертации:

Диссертация изложена на 127 страницах и содержит 43 рисунка, 15 таблиц и 187 наименований в списке цитируемой литературы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы и приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Рассмотрены основные подходы к созданию ФС на примере координационных соединений (КС) рутения(II) и иридия(III); систематически проанализированы данные по существующим иридиевым ФС. Описаны и критически обсуждены методы синтеза и модификации C^N и N^N лигандов. Подробно изложены способы получения ЦМК иридия(III), в том числе приведены различные механизмы образования подобных КС. В заключение, рассмотрены оптические и электрохимические свойства ЦМК иридия(III).

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали коммерчески доступные химические препараты марки чда или выше. Растворители перегоняли и высушивали по стандартным методикам.

Спектры ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P измеряли при 25°C на спектрометре Bruker Avance 400. *Элементный анализ* проводили с помощью CHN-анализатора Elementar VarioMicroCube. *Масс-спектры с лазерной десорбционной ионизацией* (МАЛДИ MS) регистрировали на приборе Autoflex II (Bruker Daltonics). *Электронные спектры поглощения* регистрировали на спектрофотометре СФ2000 в кварцевых кюветах ($l = 1$ см). *Спектры люминесценции* регистрировали на спектрометре Perkin Elmer LS-55. *Переменнотоковые вольтамперограммы* измеряли на полярографе Экотест-ВА фирмы Эконикс-Эксперт в трехэлектродной ячейке со стеклоуглеродным рабочим электродом, платиновым противозлектродом и стандартным хлорсеребряным электродом сравнения. Комплексы растворяли в 0.1 М растворе $(\text{Bu}_4\text{N})\text{ClO}_4$ в ацетонитриле, насыщенном аргоном. Измерения проводили при развертке потенциала 50 мВ/с, частоте 25 Гц, амплитуде 30 мВ. В качестве внешнего стандарта выступал ферроцен.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) был выполнен д.х.н. Трояновым С.И. Набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре STOE IPDS (Mo-K α , $\lambda = 0.71073$ Å). Структура решена прямым методом и анизотропно уточнена с использованием пакета программ SHELX. Положение всех атомов водорода рассчитано геометрически.

Квантово-химические расчеты проводили в рамках теории функционала плотности (DFT) в пакете программ Firefly QC, частично основанном на исходном коде GAMESS (US), с использованием гибридного функционала B3LYP, штутгарт-дрезденского псевдопотенциала для атома иридия и базиса 6-31G для всех остальных атомов. На примере комплекса **V** показана целесообразность использования базиса 6-31G, поскольку рассчитанные межатомные расстояния Ir – N и Ir – C систематически завышены не более, чем на 0.01 Å, по сравнению с рентгеноструктурными данными. Для оценки энергий вертикальных возбуждений использовали нестационарную теорию функционала плотности (TD DFT) и оптимизированную геометрию основного состояния. Рассчитывали 30 нижних синглет-синглетных переходов. Для всех синтезированных комплексов рассчитывали частоты нормальных колебаний, мнимых частот не обнаружено.

Синтез модельного соединения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ осуществляли тремя различными способами: 1) методом Нооямы (иридиевый прекурсор – $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); 2) с использованием в качестве источника металла соединения иридия(I) – $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (COD =

1,5-циклооктадиен), – и 3) предложенным в данной работе методом, исходя из ацетата иридия $[\text{Ir}_3^{\text{III,III,IV}}(\mu_3\text{-O})(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})_2$, $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ и ацетат иридия получали в несколько стадий из металлического иридия.

Лиганды получали по известным методикам. Новые ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами синтезировали в соответствии с методом Нооямы [2] по двухстадийной схеме (рис. 1). На первой ступени C^N лиганды металлизировали трихлоридом иридия, что приводило к образованию нейтральных димерных комплексов $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\mu\text{-Cl})_2\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2]$. На второй ступени обрабатывали полученные димеры N^N лигандом с последующей заменой аниона Cl^- на PF_6^- , что позволило получить несколько серий КС общего состава $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})][\text{PF}_6]$.

Состав и строение конечных комплексов I–XIII установлены по совокупности методов ^1H , ^{31}P ЯМР, масс-спектрологии и элементного анализа. Для комплекса V определена кристаллическая структура.

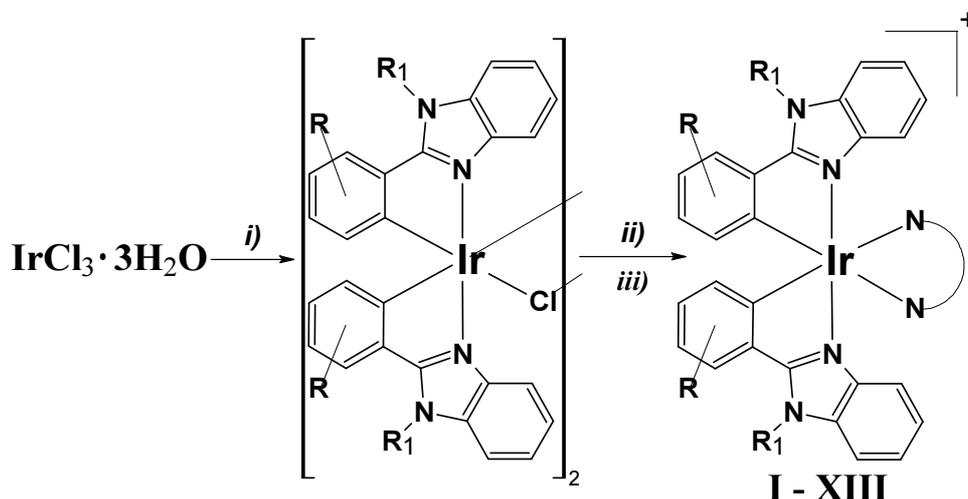


Рис. 1. Схема синтеза ЦМК иридия(III): i) C^N, 2-этоксиэтанол / H₂O (3/1 об.), аргон, кипячение, 24 ч; ii) N^N, CH₂Cl₂ / MeOH (2/1 об.), аргон, кипячение, темнота, 5-24 ч; iii) изб. NH₄PF₆, 30 мин.

Таблица 1

Полученные в работе ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами (в скобках представлены выходы продуктов).

N^N	R ₁					
dcbpy	I (63)					H
	II (94)					CH ₃
	III (53)	IV (39)	V (42)	VI (67)	VII (49)	Ph
dppz-COOH	VIII (59)	IX (72)	X (86)	XI (74)	XII (69)	
dpbpy			XIII (79)			

Результаты и их обсуждение

Синтез и идентификация комплексов

ЦМК Ir(III) получают из $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ по методу Нооямы [2] (способ 1), либо в результате двухстадийного синтеза через промежуточный $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ [3] (способ 2). В настоящей работе предложена методика синтеза ЦМК из более низкого по стоимости прекурсора K_2IrCl_6 с использованием промежуточного ацетата Ir(III,III,IV) (способ 3). Отработку методик проводили для модельного соединения $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$. Выходы по различным методикам составили 66% (способ 1), 54% (способ 2) и 32% (способ 3). Для способа 3 показана принципиальная возможность получения ЦМК иридия(III) из ацетата иридия(III,III,IV).

Поскольку максимальный выход $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\mu\text{-Cl})]_2$ достигнут при использовании метода Нооямы [2], новые ЦМК иридия(III) с 2-арилбензимидазолами синтезировали этим методом.

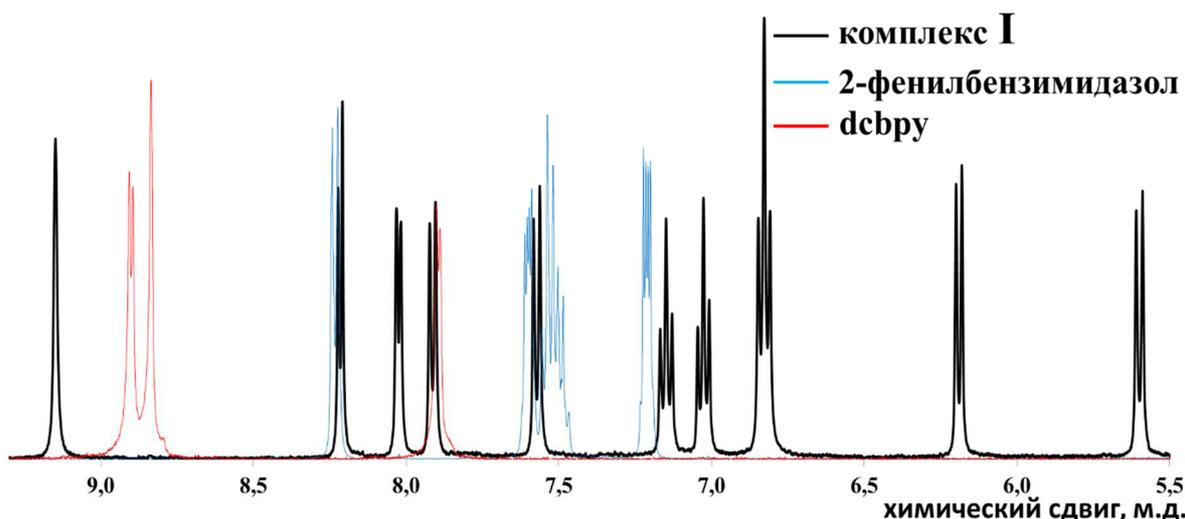


Рис. 2. Ароматические области спектров ^1H ЯМР комплекса **I**, 2-фенилбензимидазола и *dcbpy* ($\text{DMSO}-d_6$).

На рис. 2 на примере комплекса **I** показано, что ^1H ЯМР спектр **I** (черн.) нельзя рассматривать как суперпозицию индивидуальных ^1H ЯМР спектров лигандов (красн. и син.). Циклометаллирование иридием(III) 2-фенилбензимидазола приводит к существенному перераспределению электронной плотности в молекуле $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лиганда, так что в спектре комплекса **I** вместо сложных мультиплетов (как в спектре свободного лиганда) появляется набор из хорошо разрешенных сигналов. В результате координации *dcbpy* к иону Ir(III) происходит смещение сигналов в ^1H ЯМР спектре $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ лиганда: синглет при 8.84 и дублет при 7.92 м.д. в область слабого поля, а дублет при 8.99 м.д. – в область сильного поля, что согласуется с данными ^1H ЯМР для аналогичных комплексов иридия(III) [4]. Для остальных комплексов (**II–XIII**) наблюдается сходная спектральная картина (для **VIII–XII** и **XIII** в спектрах присутствуют сигналы *dppz*- COOH и *dppz*, соответственно).

Кристаллическая структура комплекса V

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

В молекуле комплекса V ион иридия расположен в искаженном октаэдрическом окружении из двух атомов С и двух атомов N бензимидазольных лигандов, а также двух атомов N dcbpy (рис. 3). Атомы азота C^N лигандов занимают транс-положение относительно друг друга. Средние расстояния (табл. 3) Ir–С и Ir–N (dcbpy) (2.025 и 2.126 Å, соответственно) находятся в хорошем согласии с аналогичными расстояниями в комплексе [Ir(ppy)₂(dcbpy)] (2.019 и 2.125 Å, соответственно, ppy = 2-фенилпиридин) [4]. Расстояния между Ir и атомами N (dcbpy) (2.118 и 2.134 Å) больше таковых между Ir и N C^N лигандов (2.043 и 2.047 Å) из-за транс-влияния связей Ir–С [4]. В C^N лиганде угол между плоскостями бензимидазольного фрагмента и N-фенильного кольца составляет 80.1°.

Таблица 2
Некоторые кристаллографические характеристики комплекса V

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

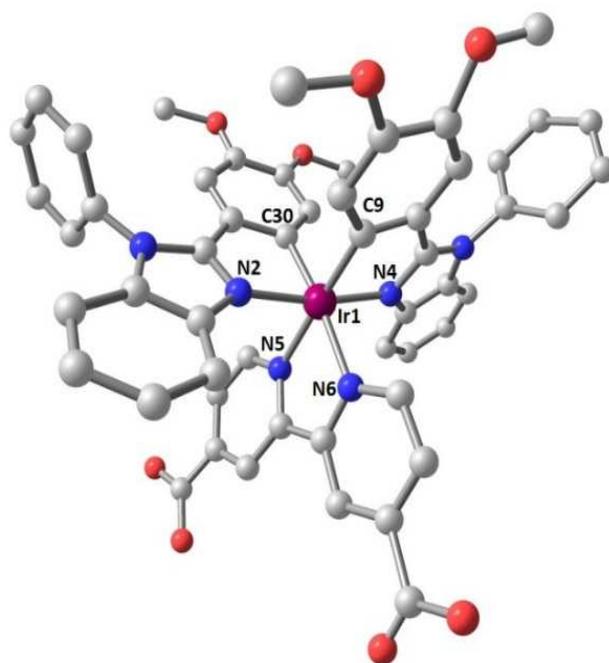


Рис. 3. Молекулярная структура комплекса V (атомы водорода не показаны).

Таблица 3

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

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

В процессе кристаллизации **V** одна из карбоксильных групп *dcbru* депротонируется с образованием нейтральной комплексной частицы. В самом деле, расстояния между С и двумя О в одной из карбоксильных групп (депротонированной) близки (1.245(2) и 1.246(2) Å), тогда как в другой (протонированной) –COOH группе расстояние С–О (ОН) (1.311(3) Å) заметно больше расстояния С=О (1.213(3) Å).

В молекуле комплекса **V** при 100 К в одном из координированных С^N лигандов плоскости бензимидазольного и арильного фрагментов наклонены друг относительно друга на угол 3.6° (в другом С^N лиганде угол 0.8°).

Отбор С^N лигандов

В ячейках Грэтцеля краситель взаимодействует с другими компонентами системы, в том числе с йодом. Поэтому присутствие в молекуле ФС групп –NH₂ или =NH противопоказано, т.к. они могут легко окисляться йодом. В связи с этим, рассматривали возможность замены атома водорода (1-Н) в координированном 2-фенил-1-Н-

бензимидазоле комплекса **I** на метильную и фенильную

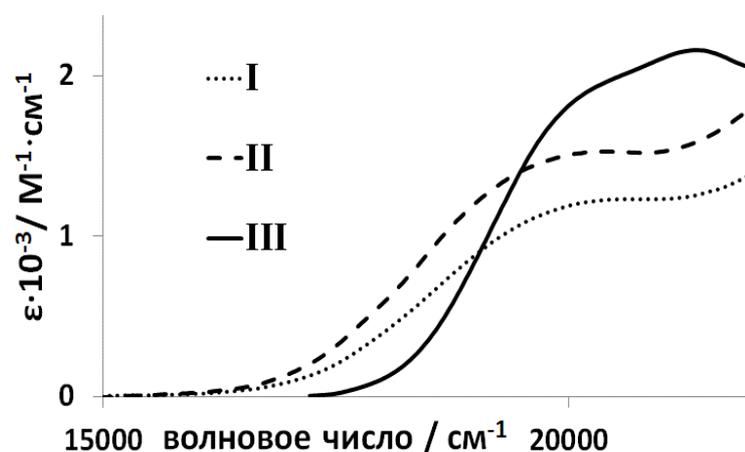


Рис. 4. Электронные спектры поглощения комплексов **I** – **III** (ДМСО).

группы.

Введение CH_3 -группы (комплекс **II**) не приводит к изменениям оптических свойств исходного соединения **I** (рис. 4, 5), тогда как растворимость в большинстве органических растворителей (CH_2Cl_2 , CH_3CN , CH_3OH) при этом уменьшается. Бензольное кольцо у атома азота (комплекс **III**), по-видимому, про-

являет электрон-акцепторные свойства и вызывает гипсохромный сдвиг максимума испускания. Более существенно, что комплекс **III** обладает лучшей растворимостью и приблизительно в 1.5 раза более высокими МКП в видимой области спектра, чем **I** и **II** (рис. 4, 5). Последнее обстоятельство очень важно для создания эффективного ФС для ячеек Грэтцеля, поэтому все последующие ЦМК иридия(III) синтезировали с $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандами на основе 1-фенилбензимидазола.

Электрон-донорные свойства 2-арил-1-фенилбензимидазолов

В ряду $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов варьировали электронные свойства заместителей с тем, чтобы выявить характер влияния природы лигандов на оптические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) на их основе. Электрон-донорные свойства бензимидазолов обеспечивали за счет введения функциональных групп с положительным мезомерным эффектом: OCH_3 ,

$\text{N}(\text{CH}_3)_2$, . Атомы O, N и S в этих заместителях способны легко предоставлять неподеленную электронную пару в ароматическую систему бензимидазола. Для усиления электрон-акцепторных свойств в структуру

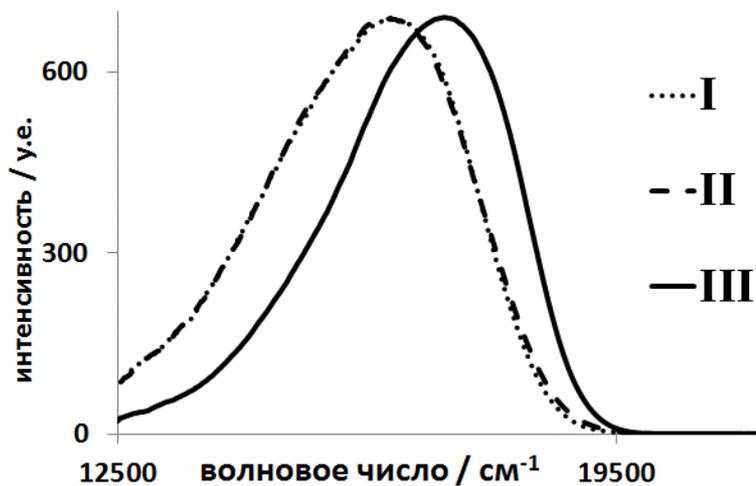


Рис. 5. Спектры испускания комплексов **I** – **III** (ДМСО).

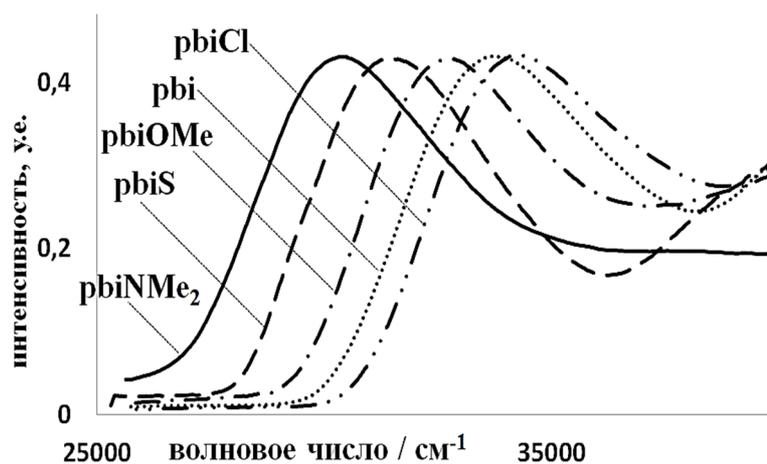


Рис. 6. Спектры поглощения $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ лигандов (CHCl_3): **pbi** = 1,2-дифенилбензимидазол, **pbiCl** = 1-фенил-2-(4-хлорфенил)бензимидазол, **pbiOMe** = 1-фенил-2-(3,4-диметоксифенил)бензимидазол, **pbiS** = 1-фенил-2-(2-тиенил)бензимидазол, **pbiNMe₂** = 1-фенил-2-(4-диметиламинофенил)бензимидазол.

1,2-дифенилбензимидазола вводили атом хлора, в большей степени склонный к проявлению отрицательного индуктивного эффекта (оттягивание электронной плотности по σ -связи). К сожалению, в литературе нет данных, позволяющих сравнивать между собой донорные свойства метокси- и диметиламино-групп, а также тиофенового кольца. Это можно сделать, опираясь на окислительно-восстановительные потенциалы бензимидазолов с этими заместителями (чем легче окислить лиганд, тем «более донорный» заместитель в его структуре [5]). Однако, бензимидазолы окисляются необратимо, поэтому их электрон-донорные свойства оценивали из спектров поглощения.

В ряду лигандов **pbiCl–pbi–pbiOMe–pbiS–pbiNMe₂** происходит bathochromный сдвиг крайней низкоэнергетической полосы (рис. 6), т.е. электронный переход ВЗМО→НСМО происходит при меньших значениях энергии, что связано с увеличением донорных свойств заместителей в указанном ряду.

Квантово-химическое моделирование электронной структуры комплексов

По результатам расчетов в рамках DFT, с усилением электрон-донорных свойств C^N лигандов в сериях комплексов **III–VII** («якорный» лиганд = dcbpy) и **VIII–XII** («якорный» лиганд = dpz-COOH) наблюдаются одинаковые тенденции в изменении энергии и состава орбиталей. Поэтому закономерности будут рассмотрены на примере ряда **III–VII**.

Увеличение донорных свойств C^N лигандов в ряду комплексов **IV–III–V–VI** приводит к значительному (почти на 1 эВ) возрастанию энергии ВЗМО и ВЗМО-1 (под ВЗМО-1 понимается следующая после ВЗМО нижележащая по энергии орбиталь) (рис. 7). Такая сильная зависимость энергии этих орбиталей от природы бензимидазольных лигандов объясняется большим вкладом π -орбиталей этих соединений в ВЗМО и ВЗМО-1 (от 50% для комплекса **IV** вплоть до 95% для комплекса **VI**).

ВЗМО соединения **VII** (на рис. 7 не показана) на энергетической шкале находится между ВЗМО комплексов **III** и **V**, хотя по донорным свойствам **pbiS**, согласно рис. 6, превосходит C^N лиганды, входящие в состав **III** и **V**. По-видимому, это связано с различием природы арильного фрагмента C^N лигандов в комплексах **III–VI** с одной стороны и **pbiS** в комплексах **VII** (и, соответственно, **XII**) с другой. В связи с этим, далее комплексы **VII** и **XII** рассматриваться не будут.

Незначительная вариация энергии НСМО комплексов **III–VI** в пределах 0.1 эВ объясняется тем, что эта орбиталь локализована на акцепторном лиганде (dcbpy) более чем на 90%.

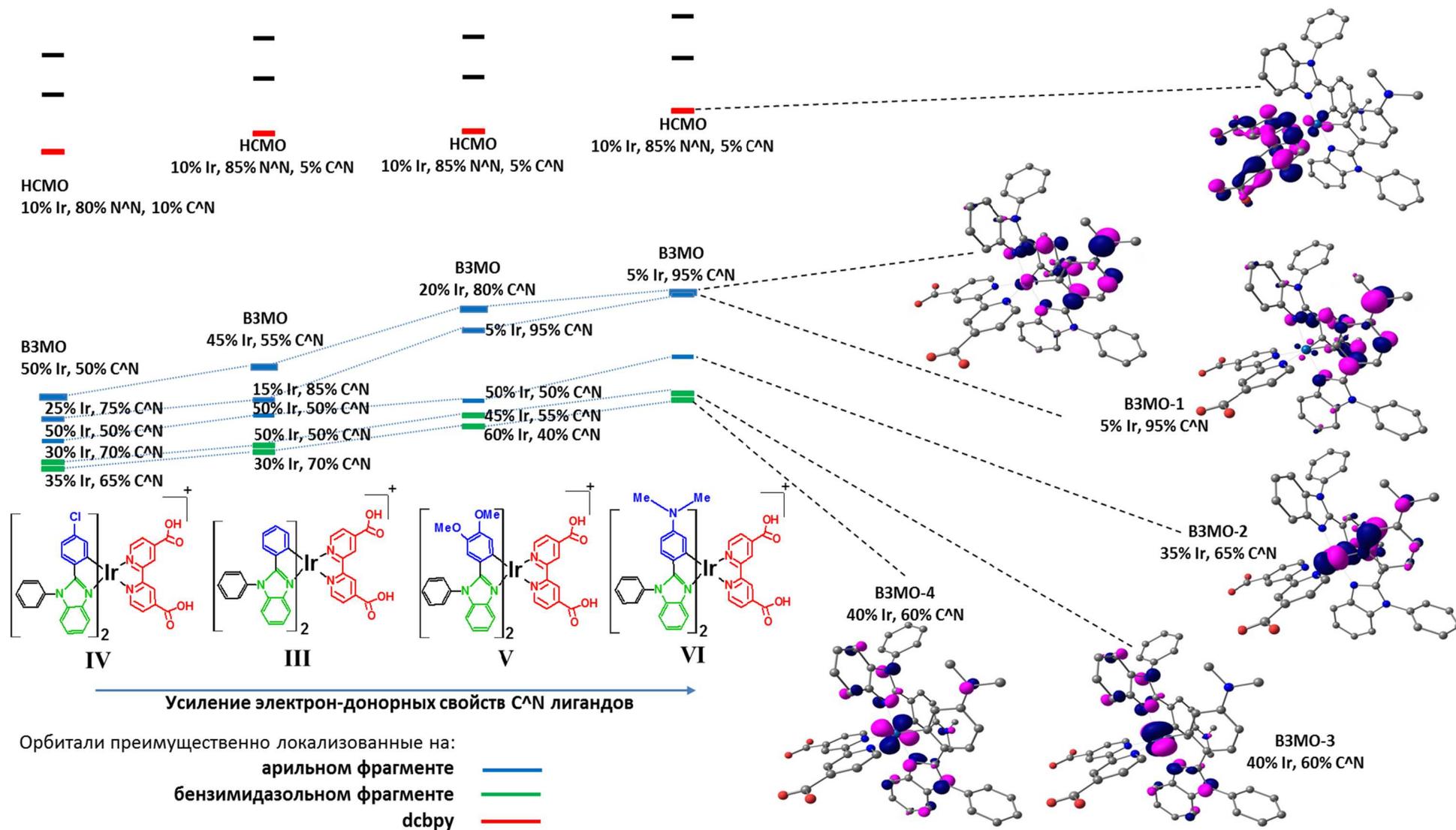


Рис. 7. Схема молекулярных орбиталей (и их локализация) для комплексов III–VI.

Электрохимические свойства комплексов

Предсказанная на основании DFT расчетов тенденция в увеличении энергии ВЗМО синтезированных комплексов при усилении электрон-донорных свойств C^N лигандов подтверждается результатами электрохимических измерений (табл. 4). В рядах IV–III–V и IX–VIII–X окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) Ir⁴⁺/Ir³⁺ (E_{ox}) уменьшается приблизительно на 0.5 В. При этом, участие d-орбиталей иридия в ВЗМО, по-видимому, весьма критично для обратимого протекания процесса окисления/восстановления, поскольку свободный C^N лиганд окисляется необратимо [5]. Это видно по тому, что для комплексов VI и XI, в ВЗМО которых доля орбиталей металла близка к нулю (а, значит, окисляется C^N лиганд), ОВП измерить не удалось ввиду необратимости процесса окисления.

Таблица 4

Электрохимические свойства некоторых изученных комплексов

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

^a Измерены в ацетонитриле, насыщенном аргоном, 0.1 М (sup>99)Bu₄N)ClO₄, развертка потенциала 50 мВ/с, частота 25 Гц, амплитуда 30 мВ. Ферроцен использовали в качестве внешнего стандарта перед экспериментом. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода (СВЭ). ΔE_п – расстояние между максимумами пиков окисления и восстановления. ΔE_{эксп} = E_{ox} – E_{red}. ΔE_{DFT} = E(НСМО) – E(ВЗМО).

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

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

^c Квазиобратимый процесс.

Усиление электрон-донорных свойств C^N лигандов в рядах комплексов IV–III–V и IX–VIII–X практически не отражается на потенциале восстановления (изменения E_{red} укладываются в 100 мВ), поскольку (как и предсказывают квантово-химические расчеты) в процессе восстановления электрон локализуется на «якорном» лиганде: dcbpy или dppz-COOH. По всей вероятности, очень близкие значения E_{red} для комплексов с этими двумя лигандами есть результат совпадения, так как соединения принадлежат к разным классам и имеют различное строение. Существенная роль орбиталей иридия в обеспечении обратимости процесса восстановления комплексов при

отрицательных потенциалах сомнительна, поскольку их вклад в НСМО составляет не более 10%. К тому же, сами «якорные» лиганды демонстрируют обратимое электрохимическое поведение [6].

Рассчитанные из DFT энергетические «щели» ВЗМО-НСМО численно не совпадают с экспериментально определенными разностями ($E_{ox} - E_{red}$), однако правильно воспроизводят тенденцию в изменении $\Delta E_{эксп}$ в рядах комплексов (табл. 4). Несоответствие связано, по-видимому, с систематическим завышением в рамках DFT энергии вакантных (виртуальных) орбиталей. Более точных значений энергий НСМО можно добиться при использовании для учета электронной корреляции методов, основанных на теории возмущений. Однако, в настоящей работе важно проследить изменения в рядах комплексов иридия(III), и с этой задачей DFT справляется.

Электронные спектры поглощения комплексов

Спектры поглощения III–VI в УФ-диапазоне содержат ряд характерных полос, отнесение которых проведено на основании данных литературы по сходным соединениям [1] и результатов разложения экспериментальных спектров на гауссовы составляющие. Эти полосы отвечают электронным переходам, локализованным на лигандах, а потому в спектрах ЦМК VIII–XI в районе 35000 см^{-1} присутствует полоса с очень высокой интенсивностью ($\epsilon = 80000 - 105000 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$), отвечающая электронному переносу $\pi \rightarrow \pi^*$, локализованному на dppz-COON.

В видимой области ($10000 - 22000 \text{ см}^{-1}$, рис. 8) комплексы в обеих представленных сериях имеют приблизительно одинаковые МКП ($\epsilon = 1500 - 2000 \text{ M}^{-1}\text{см}^{-1}$). Эти результаты позволяют предположить, что варьирование электрон-донорных (акцепторных) заместителей в C^N лигандах, равно как и сопряженной системы вспомогательного лиганда оказывает незначительное влияние на МКП комплексов в длинноволновой области спектра.

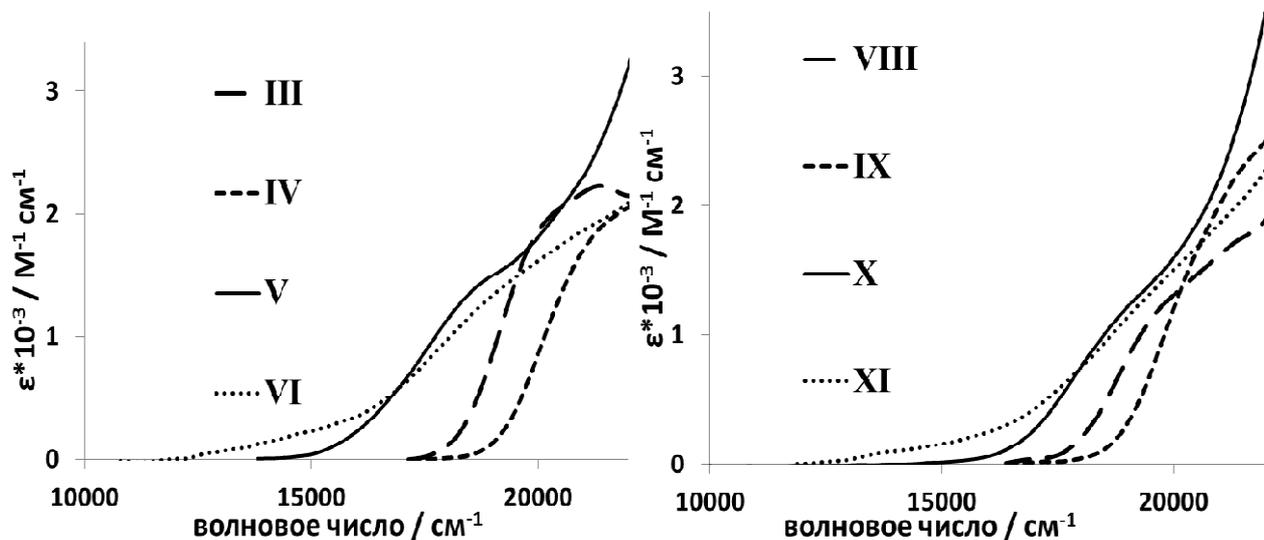


Рис. 8. Электронные спектры поглощения комплексов III–VI и VIII–XI (видимая область, CH_2Cl_2).

В то же время, природа кислотных групп N[^]N лиганда оказывает существенное влияние на абсорбционные свойства комплексов. В видимой области спектра комплексы **V** и **X** (dcbr и dprz-COOH в качестве вспомогательного лиганда, соответственно) обладают одинаковыми в пределах погрешности МКП. Использование dbrpu приводит к значительному (2000 см⁻¹) гипсохромному сдвигу длинноволновой полосы поглощения, что вызвано, по-видимому, более сильными электрон-акцепторными свойствами диэтилфосфонатных групп.

При увеличении электрон-донорных свойств заместителей в C[^]N лигандах в спектрах комплексов серий **III–VI** и **VIII–XI** (в отличие от самих C[^]N лигандов, рис. 6) происходят немонотонные изменения (рис. 8). Для интерпретации полос поглощения в спектрах комплексов проведены расчеты в рамках TDDFT.

Результаты вычислений предсказали низкие значения сил осцилляторов ($f < 0.0001$) электронных переходов ВЗМО→НСМО для всех исследуемых КС. Вероятность электронных переходов с ниже лежащих орбиталей (ВЗМО-1,-2,-3,-4) на НСМО выше, и эти переходы наблюдаются в экспериментальных спектрах поглощения. С усилением донорных свойств заместителей в спектрах поглощения комплексов обеих серий наблюдаются две тенденции (рис. 9). Во-первых, полосы, отвечающие конкретному электронному переходу (ВЗМО-1→НСМО, ВЗМО-2→НСМО и др.) смещаются в низкоэнергетическую область. Во-вторых, их интенсивность уменьшается. Наложение тенденций приводит к тому, что максимальные абсорбционные свойства в видимой области спектра наблюдаются для комплекса **V** в серии **III–VI** и для **X** в серии **VIII–XI**, а не для крайних членов рядов с наиболее донорными лигандами.

Анализ состава молекулярных орбиталей, между которыми осуществляется наиболее вероятный электронный переход в низкоэнергетической области, показывает (рис. 7), что это перенос электронной плотности с донорных лигандов (C[^]N) на акцепторный (N[^]N) при участии d-орбиталей иридия. При увеличении донорности C[^]N лигандов энергия занятых молекулярных орбиталей повышается, и полосы в электронных спектрах претерпевают bathochromic сдвиг. Однако, при этом вклад d-орбиталей металла в МО снижается, иридий в меньшей степени выполняет свои π-мостиковые функции, и интенсивность переходов уменьшается.

Полученные соединения, в особенности **V** и **X**, благодаря поглощению света вплоть до 15000 см⁻¹ (рис. 8) с МКП в 1.5 – 2 раза большими, чем у иридиевых аналогов, применявшихся в ячейках Грэтцеля, являются перспективными для использования в качестве ФС в солнечных элементах.

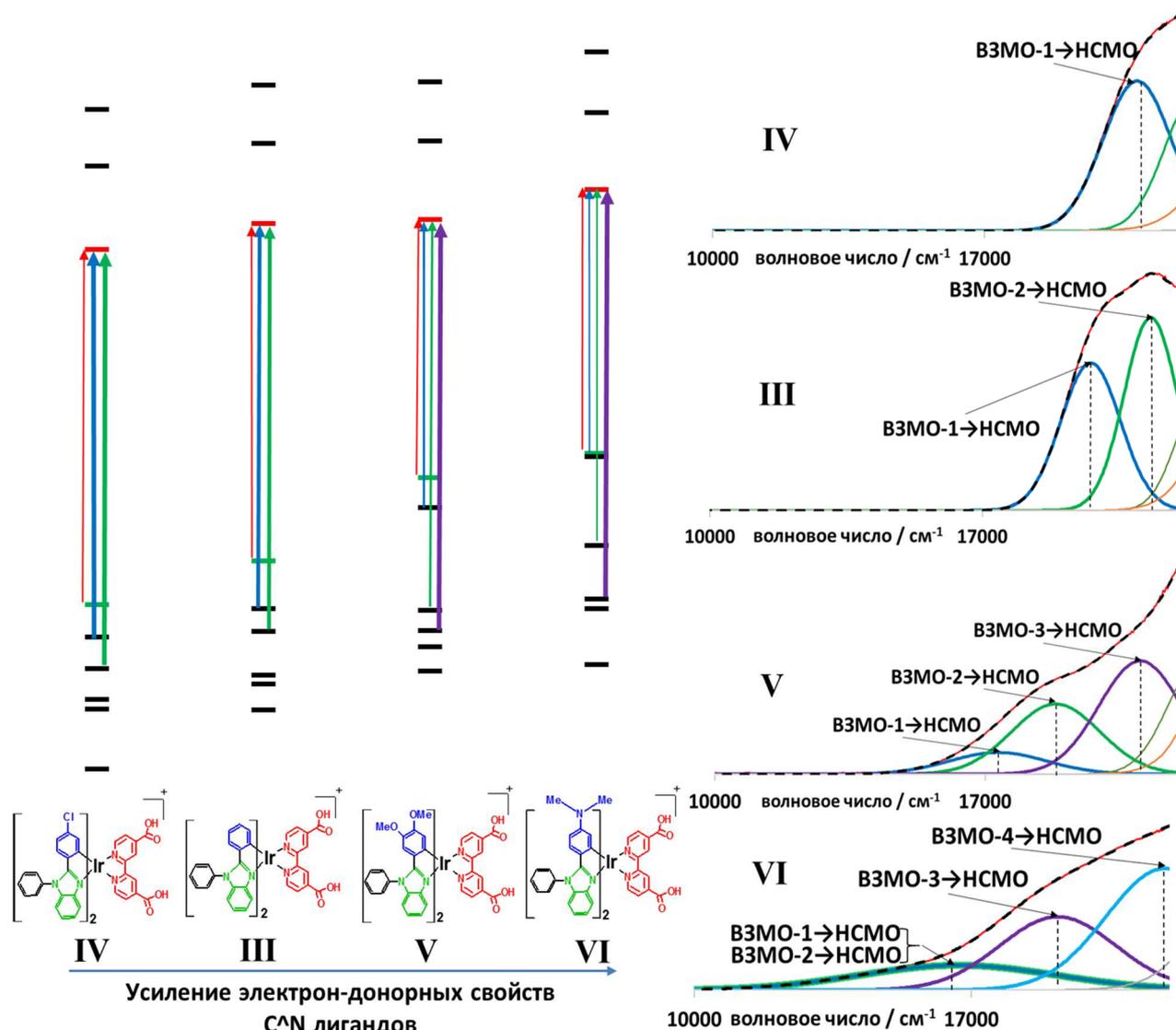


Рис. 9. Электронные спектры поглощения комплексов III – VI (видимая область) с разложением на гауссовы составляющие и отнесением полос поглощения.

Люминесцентные свойства комплексов

Люминесценция в ЦМК иридия(III) происходит с триплетного уровня комплекса [1], образованного смешением состояний переноса заряда с металла на лиганды (синглетное $^1\Pi_{3ML}$) и $^3\pi \rightarrow \pi^*$ ($^3\pi \rightarrow \pi^*$ характеризует электронный переход между C^N и N^N лигандами). Вероятность перехода из синглетного возбужденного состояния в триплетное с последующим излучением (фосфоресценцией) увеличивается при наличии значительного спин-орбитального взаимодействия. Поэтому для комплексов III–V и VIII–X (вклад d-орбиталей иридия в занятые орбитали не менее 20%) перенос электрона с триплетного уровня на основной возможен при участии СОВ. Поскольку энергия основного состояния этих комплексов определяется положением занятых орбиталей, то максимум люминесценции в ряду IV–III–V (с усилением донорных свойств) испытывает значительный батохромный сдвиг (110 нм при переходе от IV к V). В ряду IX–VIII–X наблюдаются аналогичные закономерности (рис. 10).

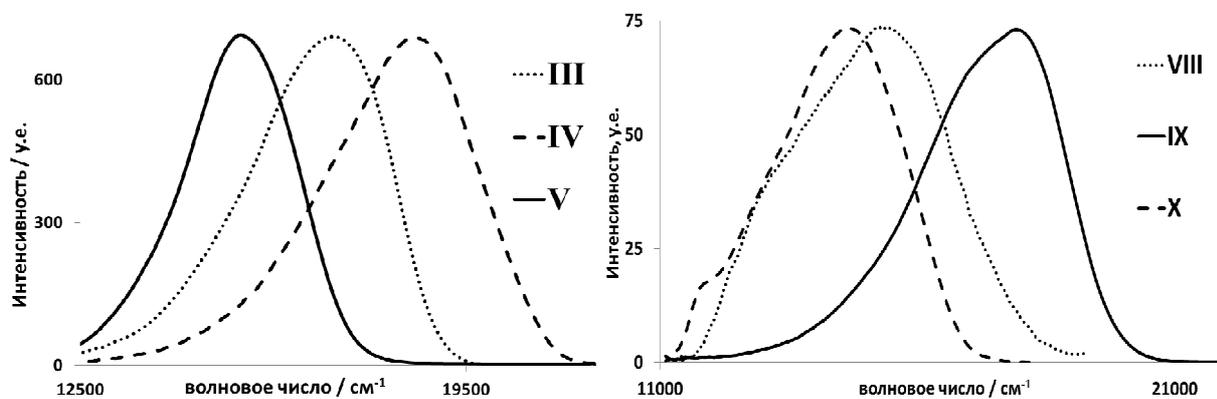


Рис. 10. Люминесцентные спектры комплексов III–V и VIII–X.

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

На рис. 11 представлен типичный спектр возбуждения с наложенным спектров поглощения для комплекса V.

Согласно спектру возбуждения (рис. 11), низкоэнергетическая полоса поглощения (17000 см^{-1}) не приводит к переходу молекулы комплекса в излучательное триплетное состояние. Переходы ВЗМО, ВЗМО-1→НСМО переводят комплекс в синглетное возбужденное состояние S^{*2} , которое, по-видимому, безызлучательно релаксирует в основное состояние, не приводя к триплетному (рис. 12).

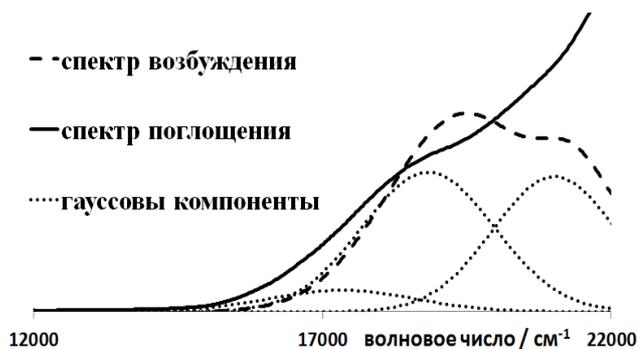


Рис. 11. Спектры поглощения (с разложением на гауссовы составляющие) и возбуждения комплекса V.

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

ее регистрации. Поэтому для комплексов VI и XI где ПЗЛЛ наиболее вероятен (рис. 12), эмиссионные спектры не удалось зарегистрировать.

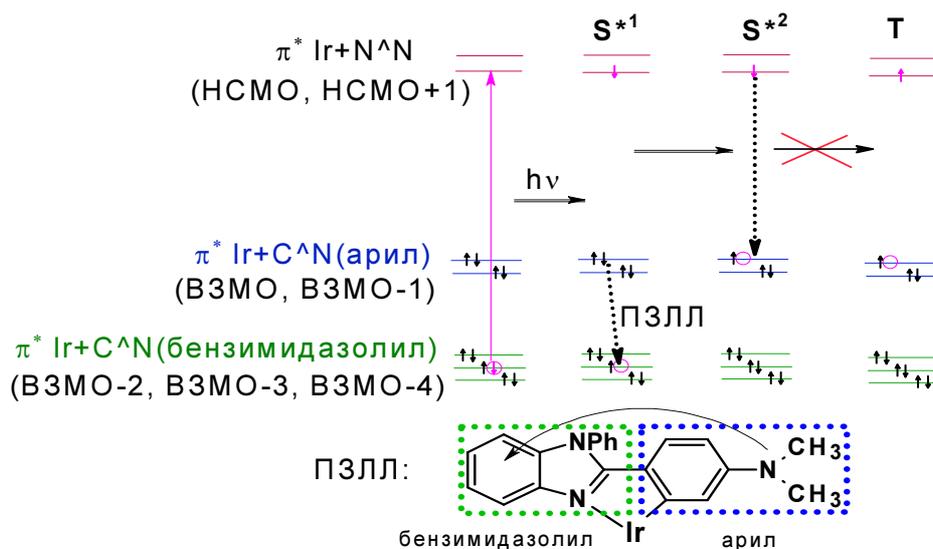


Рис. 12. Механизм затухания люминесценции комплексов иридия(III) при увеличении электрон-донорных свойств C^N лигандов.

Применимость комплексов

Для установления пригодности полученных КС для фотосенсибилизации диоксида титана в ячейках Грэтцеля определены ОВП возбужденного состояния для комплексов: $E(\text{Ir}^{4+}/\text{Ir}^{3+*}) = E_{\text{ox}} - E_{0-0}$ (табл. 4). Значения E_{0-0} (разница между энергиями нулевых колебательных уровней основного и первого возбужденного состояний) оценивали по коротковолновым (450-600 нм) частям спектров люминесценции на уровне 10% интенсивности [7].

Все полученные потенциалы оказались меньше -0.5 В (уровень Ферми для анатаза), что гарантирует самопроизвольное инжектирование электронов с возбужденных уровней комплексов в зону проводимости TiO_2 (рис. 13). В то же время, из-за высоких ОВП комплексов ($E_{\text{ox}} > 1.1$ В, СВЭ) окисленная форма ЦМК может быть восстановлена с помощью не только иодид-иона, но и бромид-ионом. Обратимое электрохимическое поведение в совокупности с высокими МКП синтезированных КС позволяют ожидать от этих комплексов эффективной фотосенсибилизации TiO_2 . Совместное использование полученных ЦМК иридия(III) и редокс-медиатора $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$ в солнечных элементах Грэтцеля однозначно увеличит выдаваемую разность потенциалов (V_2 вместо V_1), что может значительно повысить эффективность ячейки в целом.

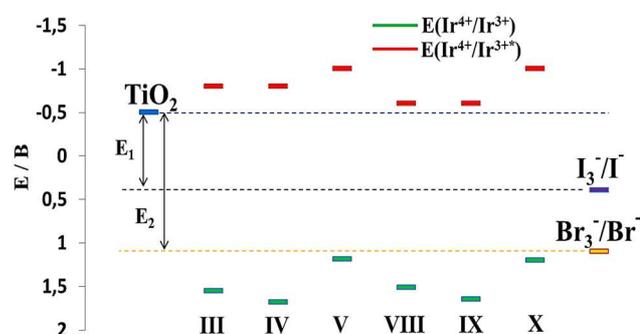


Рис. 13. Энергетическая диаграмма для комплексов III-V и VIII-X.

ВЫВОДЫ

1. Синтезировано 13 новых циклометаллированных комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами в качестве C^N лигандов и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином, 11-карбоксихидридо[3,2-а:2',3'-с]феназином, 4,4'-бис(диэтилфосфонометил)-2,2'-бипиридином в качестве N^N лигандов, состав и строение которых определены на основе данных ¹H, ³¹P ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Определены молярные коэффициенты поглощения полученных соединений и показано, что они в 1.5-2 раза превышают таковые для иридиевых комплексов, ранее применявшихся в ячейках Грэтцеля.
2. По данным рентгеноструктурного анализа монокристалла, кристаллическая структура соединения иридия(III) с 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином образована нейтральными молекулами комплекса. Комплексные молекулы связаны системой водородных связей благодаря присутствию в структуре трех молекул ДМСО и одной молекулы воды.
3. Предложена альтернативная методика синтеза ЦМК Ir(III), заключающаяся во взаимодействии ацетата иридия(III,III,IV) с C^N лигандом в присутствии LiCl.
4. Установлено, что замена карбоксильных "якорных" групп на фосфонатные вызывает гипсохромный сдвиг полосы поглощения в видимой области. Увеличение протяженности сопряженной системы "якорного" лиганда не приводит к значительному изменению оптических свойств комплексов в видимой области спектра.
5. Показано, что при увеличении электрон-донорных свойств C^N лигандов наблюдается монотонное батохромное смещение максимумов люминесценции и уменьшение окислительно-восстановительного потенциала $[\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_2(\text{N}^{\text{N}})]^{2+}/[\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_2(\text{N}^{\text{N}})]^{+}$.
6. Установлено, что увеличение электрон-донорных свойств C^N лигандов приводит к немонотонным изменениям в спектрах поглощения комплексов. С одной стороны, повышение донорности лигандов вызывает увеличение энергии занятых орбиталей комплексов и смещение полос поглощения в длинноволновую область. С другой стороны, одновременно с этим вклад d-орбиталей металла в молекулярные орбитали уменьшается, и интенсивность электронных переходов падает практически до нуля.
7. Комплекс иридия(III) с 2-(3,4-диметоксифенил)-1-фенилбензимидазолом и 4,4'-дикарбокси-2,2'-бипиридином может быть рекомендован в качестве красителя в ячейках Грэтцеля, так как в рассмотренной серии комплексов для него наблюдается максимальное светопоглощение в видимой области, энергия возбужденного состояния комплекса V выше нижней границы зоны проводимости TiO₂, а ОВП основного состояния выше ОВП пары I₃⁻/I⁻.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. W.-S. Huang, J.T. Lin, C.-H. Chien, Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes containing benzoimidazole-based ligands // *Chem. Mater.*, 2004, V. 16, P. 2480-2488.
2. M. Nonoyama, Benzo[h]quinolin-10-yl-N iridium(III) complexes // *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1974, V. 47, P. 767-768.
3. E. Baranoff, B.F.E. Curchod, J. Frey, R. Scopelliti, F. Kessler, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, M. Gratzel, M.K. Nazeeruddin, Acid-induced degradation of phosphorescent dopants for OLEDs and its application to the synthesis of tris-heteroleptic iridium(III) bis-cyclometalated complexes // *Inorg. Chem.*, 2012, V. 51, P. 215–224.
4. W. Jiang, Y. Gao, Y. Sun, F. Ding, Y. Xu, Z. Bian, F. Li, J. Bian, C. Huang, Zwitterionic iridium complexes: synthesis, luminescent properties, and their application in cell imaging // *Inorg. Chem.*, 2010, V. 49, P. 3252-3260.
5. А.Ф. Пожарский, Теоретические основы химии гетероциклов // М.: Химия, 1985, 279 с.
6. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-sensitized solar cells // *Chem. Rev.*, 2010, V. 110, P. 6595-6663.
7. P. Ceroni (Ed.), The exploration of supramolecular systems and nanostructures by photochemical techniques // Springer, 2012, p. 232.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи:

1. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев, Синтез, фотофизические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами // *Журн. неорг. хим.*, 2014, Т. 59, №6, с. 749-755.
2. S. I. Bezzubov, V. D. Doljenko, S. I. Troyanov, Yu. M. Kiselev, Tuning the photophysical and electrochemical properties of iridium(III) 2-aryl-1-phenylbenzimidazole complexes // *Inorg. Chim. Acta*, 2014, V. 415, P. 22-30.
3. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Солнечные батареи, сенсibilизированные красителем // *Природа*, 2012, №6, с. 45-50.

Тезисы докладов:

1. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев, Синтез, фотофизические и электрохимические свойства комплексов иридия(III) с 2-арилбензимидазолами // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2014», Москва, 11-13 апреля 2014.

2. S. I. Bezzubov, V. D. Doljenko, Yu. M. Kiselev, Synthesis, photophysical, and electrochemical properties of iridium(III) 2-arylbenzimidazole complexes // 12th Chemistry Conference for Young Scientists, Blankenberge, Belgium, 27-28 February 2014.
3. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев, Фотосенсибилизаторы на основе комплексов иридия(III) с бензимидазолами // Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики, Санкт-Петербург, 11-14 ноября 2013.
4. S. I. Bezzubov, V. D. Doljenko, Yu. M. Kiselev, Tuning the photophysical properties of iridium(III) 2-arylbenzimidazole complexes // XX European Conference on Organometallic Chemistry, St. Andrews, Scotland, 30.06 – 4.07.2013.
5. С. И. Беззубов, В. Д. Долженко, Ю. М. Киселев, Новые разнолигандные циклометаллированные комплексы иридия(III), содержащие фрагменты 1-фенилбензимидазола: синтез и свойства // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2013», Москва, 8-13 апреля 2013.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор сердечно благодарит д.х.н. Юрия Михайловича Киселева за внимательное руководство диссертационной работой. Искреннюю благодарность автор выражает к.х.н. Владимиру Дмитриевичу Долженко за помощь в выборе направления деятельности и плодотворное обсуждение результатов работы.

Автор признателен проф. Андрею Рафаиловичу Каулю и проф. Наталии Петровне Кузьминой, а также всему коллективу лаборатории химии координационных соединений за внимание, поддержку и ценные советы.

Автор благодарит д.х.н. Игоря Викторовича Морозова и д.х.н. Алексея Николаевича Кузнецова за важные замечания и советы при работе над текстом диссертации.

Автор благодарен проф. Сергею Игоревичу Троянову за рентгеноструктурные исследования; проф. Николаю Конкордиевичу Зайцеву и к.х.н. Павлу Валентиновичу Мельникову (МИТХТ) за помощь в проведении электрохимических измерений. Автор благодарен к.х.н. Ивану Михайловичу Вацуро и к.х.н. Кириллу Владимировичу Пучнину за исследования образцов методом ЯМР, помощь и советы на различных этапах работы. Автор выражает признательность к.х.н. Андрею Анатольевичу Дроздову и к.х.н. Юрию Александровичу Белоусову за поддержку и ценные замечания в ходе обсуждения результатов работы.

Автор сердечно благодарит своих друзей и близких за понимание и поддержку.