

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук»

На правах рукописи

ИЛЬИЧЕВА АЛЕНА ИГОРЕВНА

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НОРБОРНЕНА И ПОЛИМЕРЫ
НА ИХ ОСНОВЕ. СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бочкарев Леонид Николаевич

Нижний Новгород

2017

Оглавление

Введение.....	4
Глава I. Люминесцирующие соединения меди(I) (обзор литературы).....	9
1.1. Фотолюминесценция комплексов меди(I).....	9
1.2. Электролюминесценция металлокомплексов.....	12
1.3. OLED устройства на основе комплексов меди(I).....	14
1.3.1. Нейтральные комплексы меди(I).....	15
1.3.2. Ионные комплексы меди(I).....	22
Глава II. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства моно- и биядерных комплексов меди(I), в том числе и функционализированных норборненом, полимеры и полимерные композиты на их основе (результаты экспериментов и их обсуждение)	32
2.1. Нейтральные комплексы меди(I) с пиразолонатными лигандами.....	33
2.2. Биядерные ионные комплексы меди(I).....	43
2.2.1. Бисдииминовые лиганды, содержащие пиридинилбензимидазольный, бензимидазолилхинолиновый, бензимидазолилтиазольный фрагменты.....	44
2.2.2. Биядерные комплексы меди(I) на основе бисдииминовых лигандов.....	50
2.3. Медьсодержащие сополимеры на основе норборненовых мономеров. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства.....	58
2.3.1. Комплекс меди(I) с норборнензамещенным пиразолонатным лигандом и полимеры на его основе.....	59
2.3.2. Комплексы меди(I) с норборнензамещенным фенилимидазофенантролиновым лигандом и полимеры на их основе.....	63
2.3.3. Комплекс меди(I) с норборнензамещенным пиридинилбензимидазольным лигандом и полимеры на его основе.....	70
2.3.4. Комплексы меди(I) с норборнензамещенными пиридинил-, хинолин-, тиазолилбензимидазольными лигандами и полимеры на их основе.....	81
Глава III. Экспериментальная часть.....	95
3.1. Техника эксперимента и исходные реактивы.....	95

3.2. Физико-химические методы исследования соединений.....	96
3.3. Синтез нейтральных комплексов меди(I) с пиразолонатными лигандами.....	98
3.4. Синтез бисдииминовых лигандов, содержащих пиридинилбензимидазольный, бензимидазоллихинолиновый, бензимидазоллиазазольный фрагменты.....	101
3.5. Синтез биядерных комплексов меди(I) на основе бисдииминовых лигандов.....	110
3.6. Синтез норборнензамещенных бензимидазольных и фенилимидазофенантролиновых лигандов.....	113
3.7. Синтез норборненсодержащих ионных комплексов меди(I).....	119
3.8. Синтез медьсодержащих сополимеров на основе норборненовых мономеров.....	126
Выводы.....	138
Список литературы.....	139

Введение

Актуальность проблемы.

Одним из наиболее быстро развивающихся направлений современных высоких технологий являются органические светоизлучающие диоды (OLED – Organic Light-Emitting Diode). В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых эффективных недорогих эмиттеров для OLED. Лучшими рабочими характеристиками обладают OLED-устройства на основе соединений платины и иридия. Однако существенным недостатком этих эмиттеров является их высокая стоимость и трудоемкий синтез. Недавно было обнаружено, что некоторые соединения меди(I) способны проявлять ЭЛ свойства [1-2]. Поскольку стоимость соединений меди существенно ниже, чем производных платины и иридия, и они нетоксичны, интерес к медьсодержащим электролюминофорам последнее время значительно возрос [3]. В эмиссионных слоях OLED-устройств эти соединения образуют систему гость-хозяин, в которых материалом матрицы, как правило, выступают различные органические полупроводниковые материалы на основе малых молекул или полимеров, например, поливинилкарбазол (PVK). Общим недостатком таких систем является их фазовая неустойчивость, склонность к массопереносу и кристаллизации. Синтез полимеров, в которых медные комплексы и материал матрицы химически связаны в полимерной цепи, позволяет решить эту проблему. Кроме того, в случае полимерных эмиттеров возможно изготовление OLED-устройств большой площади методом растворной технологии, а также гибких органических светодиодов. Используемый в диссертационной работе метод метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring-Opening Metathesis Polymerization) позволяет получать карбоцепные гомо- и сополимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками для мономеров с широким кругом функциональных группировок.

Необходимо отметить, что на момент начала описываемых в работе исследований, в литературе полностью отсутствовали сведения о синтезе и

люминесцентных свойствах карбоцепных медьсодержащих полимеров. Поэтому диссертационная работа, включающая синтез и исследование люминесцентных свойств новых комплексов меди(I) и полимеров на их основе является актуальным исследованием.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке методов синтеза и получении новых моно- и биядерных комплексов одновалентной меди с модифицированными пиразолонатными, фенантролиновыми и бензимидазольными лигандами, в том числе и функционализированными норборненом, а также полимеров на их основе и изучении их фото- и электролюминесцентных свойств. В соответствии с поставленной целью решались следующие **задачи**:

- получение и изучение люминесцентных свойств новых моно- и биядерных комплексов меди(I) на основе β -дикетонатных и дииминовых лигандов;
- синтез и исследование физико-химических свойств новых медьсодержащих производных норборнена;
- получение медьсодержащих полимеров на основе синтезированных норборненовых мономеров, изучение их люминесцентных свойств;
- изучение влияния лигандного окружения в люминофорных комплексах меди и соотношения зарядо-проводящих и люминесцентных звеньев на эффективность электролюминесценции полимерных эмиттеров.

Объекты исследования.

Моно- и биядерные комплексы меди(I) с модифицированными пиразолонатными, фенантролиновыми и бензимидазольными лигандами, в том числе функционализированные норборненом, а также медьсодержащие карбоцепные полимеры на их основе.

Научная новизна и практическая значимость.

Получены и структурно охарактеризованы новые комплексы меди(I) с пиразолонатными лигандами.

Синтезированы и охарактеризованы новые биядерные комплексы меди(I) с модифицированными бензимидазольными лигандами.

Получены и охарактеризованы новые норборненсодержащие комплексы меди(I) с функционализированными фенантролиновыми и бензимидазольными лигандами.

Методом метатезисной полимеризации норборненовых мономеров впервые получены карбоцепные полимеры, содержащие в боковых цепях люминофорные комплексы меди и зарядо-проводящие фрагменты различного строения.

Установлено, что полученные комплексы меди(I) и соответствующие полимеры обладают фото- и электролюминесцентными свойствами.

Изучено влияние состава сополимеров на их фото- и электролюминесцентные свойства.

Полученные полимеры могут быть использованы в качестве эмиссионных материалов в OLED-устройствах.

На защиту выносятся следующие положения:

- синтез моно- и биядерных комплексов меди(I) на основе производных пиразолона, 1,10-фенантролина и бензимидазола;
- синтез норборненсодержащих органических производных 1,10-фенантролина и бензимидазола;
- синтез и фотофизические свойства медьсодержащих норборненовых мономеров;
- синтез и фотофизические свойства полимеров на основе норборненсодержащих комплексов меди(I);
- зависимости между составом и строением медьсодержащих полимерных эмиттеров и их люминесцентными характеристиками.

Степень достоверности полученных результатов.

Структура и состав всех синтезированных в работе соединений подтверждены современными методами физико-химического анализа: ИК-, ЯМР-спектроскопия, ГПХ, ТГА, РСА, элементный анализ.

Апробация работы.

Основные результаты работы были представлены на следующих конференциях. Всероссийская молодежная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем» (Казань, 2011). «Менделеев-2012» VI всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием (Санкт-Петербург, 2012). International Conference “Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS-2012)” (Moscow, 2012). XXVI Международная Чугаевская конференция по координационной химии (Казань, 2014). XVIII конференция молодых учёных-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 2015). 20-я Нижегородская сессия молодых ученых (естественные, математические науки) (Нижний Новгород, 2015). International conference «Organometallic and Coordination Chemistry: Achievements and Challenges» (Nizhny Novgorod, 2015). V Всероссийская с международным участием конференция для молодых ученых «Макромолекулярные нанообъекты и полимерные нанокомпозиты» (Москва, 2015). XIX Молодежная конференция-школа по органической химии (Санкт-Петербург, 2016). 3rd International Fall School on Organic Electronics - 2016 (IFSOE 2016) (Moscow, 2016).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано 5 статей в рецензируемых научных российских и иностранных журналах и тезисы 10 докладов.

Личный вклад автора.

Экспериментальный материал, связанный с синтезом, выделением, идентификацией и изучением люминесцентных свойств органических и медьсодержащих производных норборнена, а также полимеров на их основе, выполнен лично автором. Диссертант принимал непосредственное участие в определении целей и задач исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке основных положений и выводов и их обобщении в виде научных статей и тезисов докладов.

Объем и структура диссертации.

Работа состоит из введения, 3 глав, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 49 рисунков, 18 схем, 26 таблиц. Список литературы включает 107 наименований.

Во введении обоснована актуальность, научная и практическая важность вопросов, которые составляют предмет исследований диссертационной работы, сформулирована цель и пути ее реализации. В главе I рассмотрены методы синтеза и люминесцентные свойства известных комплексов меди(II). Глава II содержит описание и обсуждение полученных результатов. В экспериментальной части приведены методики типовых экспериментов по синтезу, идентификации и изучению физико-химических и спектральных свойств органических и медьсодержащих соединений.

Исследования по теме диссертационной работы были поддержаны грантом РФФИ (проект № 16-33-00090 мол_а «Медьсодержащие полимеры как потенциальные эмиттеры для OLED-устройств»).

Глава I. Люминесцирующие соединения меди(I) (обзор литературы)

Соединения меди(I) можно разделить на три больших класса: анионные комплексы, нейтральные кластеры (примечание: термин «кластер» в данном случае применяют для обозначения полиядерных соединений) и катионные комплексы [3]. Анионные комплексы меди(I), как правило, не обладают люминесценцией. Поскольку диссертационная работа направлена на поиск новых медьсодержащих мономерных и полимерных эмиттеров для OLED-устройств, в главе I рассмотрены известные к настоящему времени сведения о люминесцентных свойствах комплексов меди(I), а также кратко рассмотрены механизмы люминесценции этих соединений при фото- и электровозбуждении.

1.1. Фотолюминесценция комплексов меди(I)

Фотолюминесценция — свечение вещества, возбуждаемое электромагнитным излучением различного диапазона. Сущность явления люминесценции заключается в том, что при поглощении энергии атом (или молекула) из основного состояния (S_0) переходит в возбуждённое состояние (S_1 , S_2 и т.д.), откуда через некоторое время происходит переход на S_0 с испусканием квантов света (как правило, в видимой области) с частотой меньшей или равной частоте поглощённого света (правило Стокса) (рис. 1). Поглощение и испускание света наглядно демонстрирует диаграмма уровней энергии, предложенная в 1935 г. Александром Яблонским (рис. 1).

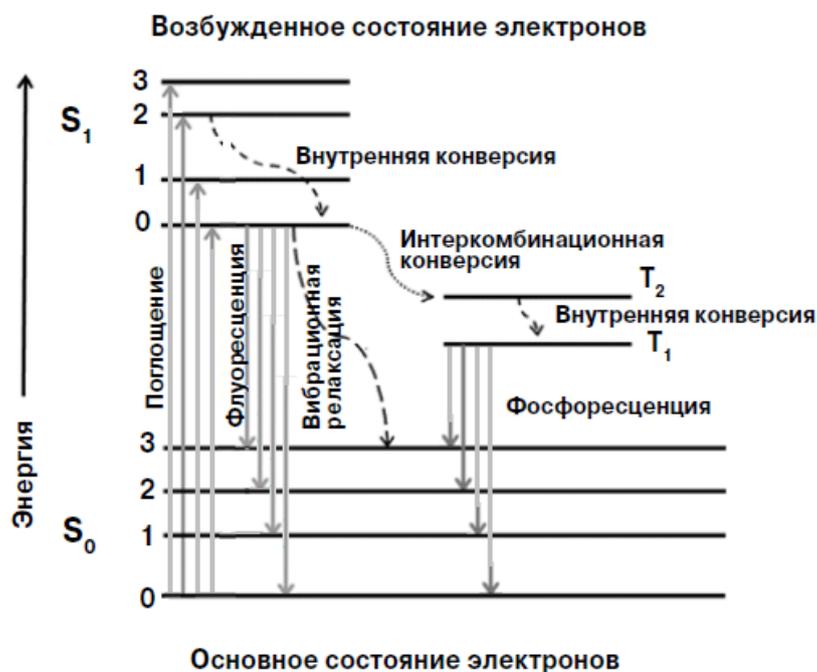


Рис. 1. Диаграмма Яблонского.

В зависимости от длительности свечения после прекращения возбуждения фотолуминесценция подразделяется на два типа: флуоресценцию (10^{-9} – 10^{-7} с) и фосфоресценцию (10^{-4} – 10^{-2} с). Такое деление связано с вероятностью излучательного перехода из возбужденного в основное состояние. В общем случае фотолуминесценция без изменения мультиплетности ($S_1 \rightarrow S_0$) называется флуоресценцией, с изменением мультиплетности ($T_1 \rightarrow S_0$) – фосфоресценцией [4]. Следует, однако, иметь в виду, что между флуоресценцией и фосфоресценцией трудно провести резкую границу, так что деление это до известной степени условно.

Медь относится к металлам переменной валентности с характерными степенями окисления +1 и +2. Ион одновалентной меди имеет полностью заполненную d -подоболочку. Фотохимические и фотофизические свойства этих соединений определяются возбужденными состояниями с переносом заряда [5]. Для соединений меди(I) можно выделить следующие механизмы получения возбуждённых состояний:

MLCT – перенос заряда с металла на лиганд;

LXCT – перенос заряда с лиганда на галогенид или наоборот;

CCCT – внутрикластерный перенос заряда.

Катионные комплексы меди(I), как правило, демонстрируют эмиссию из возбуждённых состояний с переносом заряда металл-лиганд (MLCT) (рис. 2).

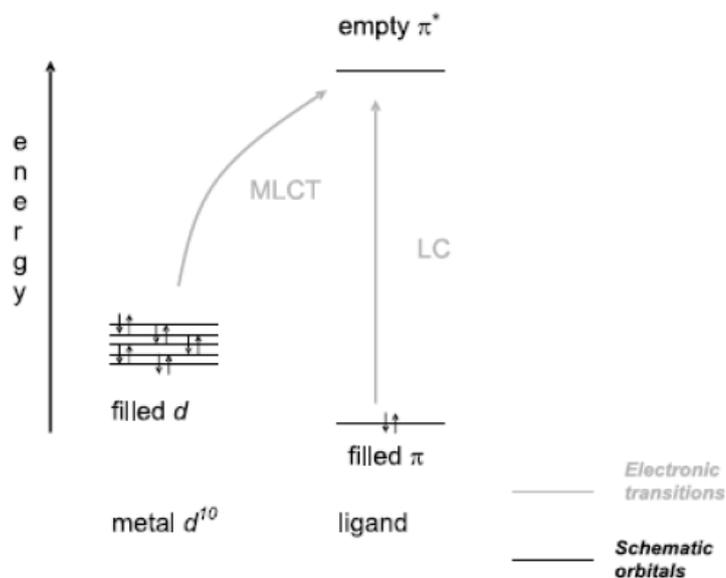


Рис. 2. Механизм переноса заряда с металла на лиганд.

Этот механизм перехода в возбужденное состояние возможен потому, что, с одной стороны, Cu(I) имеет низкий потенциал ионизации, и, с другой стороны, пустые π^* -орбитали лигандов легко доступны для переноса на них электрона с иона меди. Эмиссия из состояний MLCT приводит к тому, что полосы ФЛ комплексных соединений меди(I) наблюдаются в более длинноволновой области, чем полосы лигандов. В кластерных соединениях меди(I), наряду с переходами MLCT, возможны также внутрикластерные переходы [6].

Необходимо отметить, что при переходе от растворов к твёрдым состояниям для комплексов меди(I) происходит подавление безызлучательной релаксации состояний $^3\text{MLCT}$. Это согласуется с возрастанием времён жизни возбуждённого состояния и квантовых выходов ФЛ при переходе от растворов к твёрдому телу. Уменьшение безызлучательных потерь при переходе от раствора к поликристаллическому образцу можно объяснить следующим образом: в твёрдом состоянии по сравнению с раствором снижена вероятность искажения тетраэдрической геометрии возбуждённого состояния от тетраэдрической к квадратной, а также уменьшаются колебания молекул.

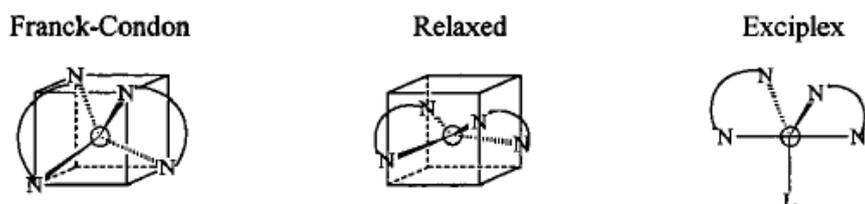


Рис. 3. Геометрия возбужденного состояния в комплексах меди(I).

1.2. Электролюминесценция металлокомплексов

Электролюминесценция является частным случаем люминесценции, для которого характерно возбуждение электрическим током. Для органических соединений, в большинстве своем диэлектриков, требуются высокие значения напряженности электрических полей для проявления полупроводниковых свойств. Поэтому в электролюминесцентных устройствах OLED применяются ультратонкие (как правило, не превышающие несколько десятков нанометров) слои органических материалов, что позволяет достигать значений напряженности электрического поля 10^4 - 10^5 В/м при приложении к электродам разности потенциалов в несколько вольт. Типичный OLED, представленный на рис. 4, имеет многослойную структуру.

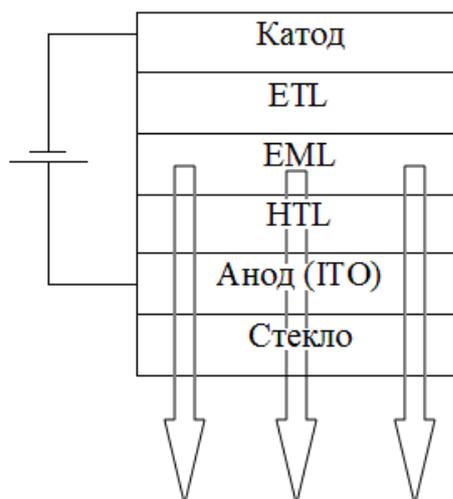


Рис. 4. Структура органического светоизлучающего диода.

Несущей основой ячейки является подложка из стекла или гибкого полимерного материала, на которую помещается прозрачный проводящий слой оксида индия In_2O_3 , допированного оксидом олова SnO_2 (10-20%) – ITO

(Indium-Tin Oxide), выполняющий роль анода. На нем находится слой органического вещества с дырочной проводимостью HTL (Hole Transporting Layer), обеспечивающий сбалансированный транспорт положительно заряженных носителей к эмиссионному слою EML (Emissive Layer). Металлический катод инжектирует электроны в слой с электронной проводимостью ETL (Electron Transporting Layer), роль которого состоит в транспорте носителей отрицательного заряда к эмиссионному слою [4].

Главными факторами, определяющими рабочие характеристики устройств (яркость, эффективность по току, эффективность по мощности, напряжение включения и рабочее напряжение, время жизни) являются:

- эффективность инжекции зарядов с электродов в органические слои;
- высокая подвижность носителей заряда в рабочих слоях;
- соблюдение баланса зарядов в эмиссионном слое;
- эффективность люминесценции вещества активного слоя.

При протекании электрического тока в OLED-устройстве происходит рекомбинация положительных и отрицательных зарядов в эмиссионном слое, в результате чего образуются возбужденные состояния - экситоны. Отличительной особенностью электроно-дырочной рекомбинации является получение разнородных возбужденных состояний - синглетных и триплетных экситонов. Спиновые корреляции и физика этого процесса подробно рассматриваются в монографии [7]. Нам важно отметить, что соотношение триплетных и синглетных экситонов, генерируемых в OLED-устройствах, составляет 3:1. Следовательно, устройства, основанные на флуоресцентных эмиттерах, имеющих даже 100% квантовый выход фотолюминесценции, не могут иметь внутреннюю квантовую эффективность электролюминесценции выше 25%. Для достижения 100%-ного квантового выхода ЭЛ требуется конверсия триплетных экситонов в излучение.

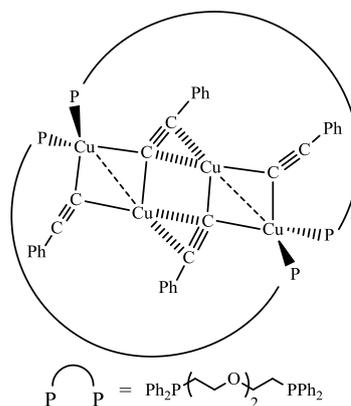
Одними из наиболее эффективных люминофоров для OLED-устройств являются комплексы тяжелых металлов, например, платины и иридия [8]. Сильное спин-орбитальное взаимодействие, характерное для этих соединений,

приводит к снятию запрета на электронные переходы с изменением спина $T_1 \rightarrow S_0$. Следовательно, для этих люминофоров, называемых триплетными эмиттерами, достигим теоретический внутренний квантовый выход ЭЛ 100 %.

Альтернативным способом достижения 100%-ной внутренней квантовой эффективности ЭЛ является конверсия триплетных экситонов в синглетные с последующей быстрой эмиссией. В том случае, если энергия триплетного состояния T_1 близка к энергии первого возбужденного состояния S_1 , то есть разница не превышает, нескольких kT , где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, вероятен процесс обратной интеркомбинационной конверсии с последующим излучательным переходом $S_1 \rightarrow S_0$. Этот процесс называется термически активированной отложенной флуоресценцией (TADF) [9]. Несмотря на то, что явление TADF было открыто достаточно давно интерес к нему в последнее десятилетие только увеличился. Этот факт непосредственно связан с применением TADF-люминофоров в OLED-устройствах. Одним из классов соединений, которым присущ этот тип люминесценции являются комплексы меди(I). Последнее свойство делает эти соединения перспективными эмиттерами для органических оптоэлектронных устройств взамен дорогостоящих комплексов платины и иридия.

1.3. OLED устройства на основе комплексов меди(I)

Начало использования медьсодержащих эмиттеров в OLED-устройствах датируется 1999 годом.



Устройство ITO/Cu(10 мас%):PVK/TAZ/Al (PVK = поли(9-винилкарбазол); TAZ = 3-(4-бифенил)-4-фенил-5-(4-*трет*-бутилфенил)-1,2,4-триазол), изготовленное на основе тетраэдерного фенилацетиленида одновалентной меди **1** [10], в матрице PVK продемонстрировало слабое зеленое свечение с яркостью 50 кд/м² при 12 В [11]. Несмотря на слабые характеристики полученного устройства, исследование электролюминесценции медных комплексов интенсифицировалось.

1.3.1. Нейтральные комплексы меди(I)

Наиболее многочисленным классом нейтральных комплексов меди(I) являются кластерные соединения меди(I), в частности галогенидные кластеры, которые известны более 100 лет и имеют общую формулу $Cu_nX_nL_m$ (X = Cl, Br, I; L – азот- или фосфорсодержащий лиганд) [6, 12-13]. В зависимости от условий синтеза эти соединения могут демонстрировать огромное разнообразие структур кластерных ядер (рис. 5): ромбовидные димеры, кубаны, открытые кубаны, лестничные и другие полимерные структуры [14-15].

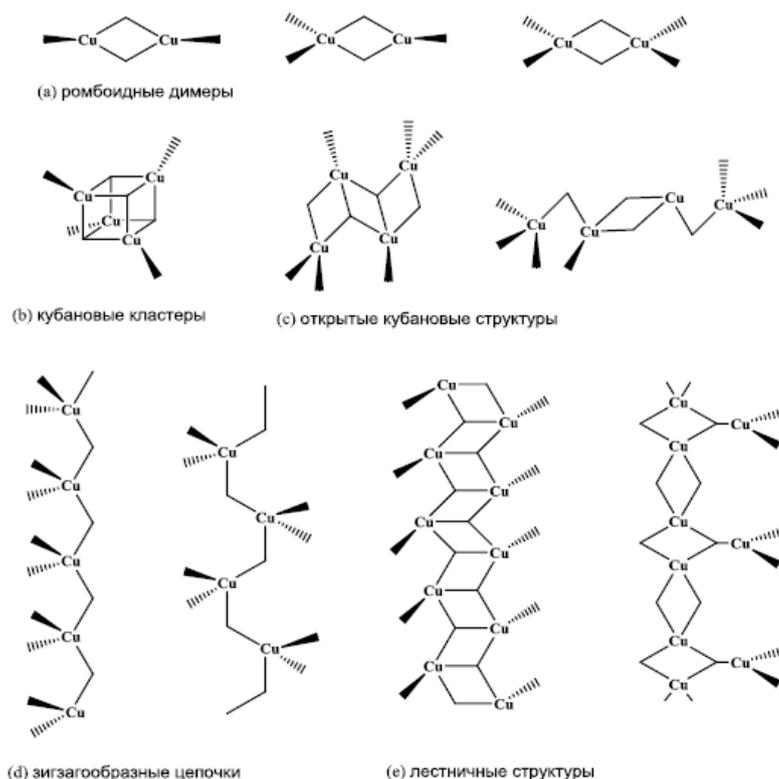
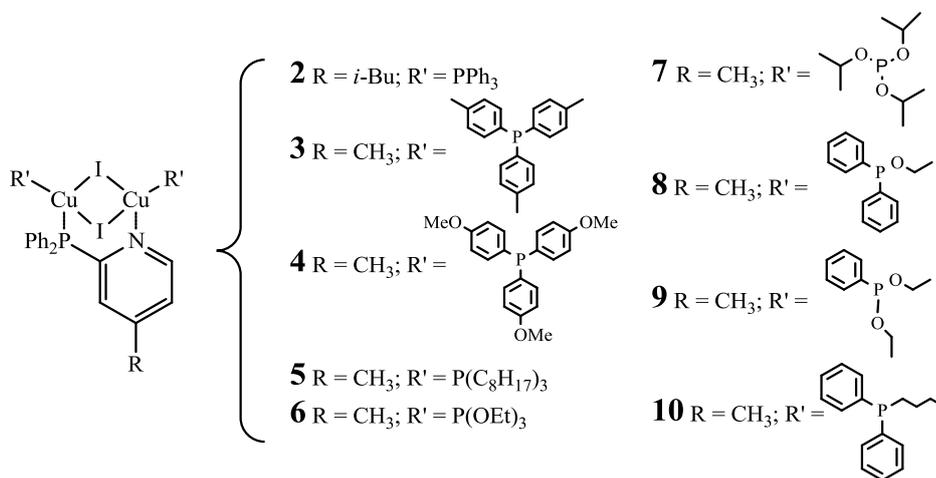


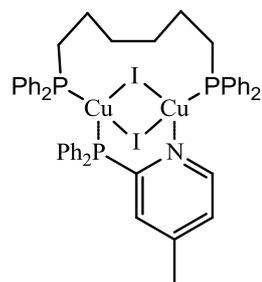
Рис. 5. Схематическое изображение структур кластерных соединений меди(I).

Необходимо отметить, что особое место занимают люминесцентные биядерные комплексы, интерес к которым возрос после публикации нескольких работ группой под руководством Бразе, исследовавших их фотофизические свойства. В одной из таких работ описывается соединение **2** [16], в котором два металлоцентра связаны мостиковым P[^]N-лигандом.



Использование электронодонорных или электроноакцепторных групп в соединениях **3-10** [17] позволяет варьировать цвет люминесценции за счет изменения энергии фронтальных орбиталей. Для заполнения координационной сферы используются два монодентатных трифенилфосфиновых лиганда. Наилучшие ЭЛ характеристики в этой серии показал комплекс **2** в составе устройства ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/Cu:TPBI:PVK(45:45:10)/TPBI/Ca/Ag (PEDOT:PSS = поли(3,4-этилендиокситиофен)полистерен сульфонат); poly-TPD = поли[N,N'-бис(4-бутилфенил)-N,N'-бис(фенил)-бензидин]; TPBI = 2,2',2''-(1,3,5-фенилен)-трис-(1-фенил-1*H*-2-бензимидазол)), максимальная яркость которого составила 1800 кд/м² уже при 10 В, а максимальная эффективность по току составила 10 кд/А, напряжение включения - 4.1 В. Несмотря на высокий квантовый выход ФЛ соединений **3-10**, достигающий 85% в твердом состоянии, в OLED устройствах они оказались малоэффективны. На сегодняшний день рекордные значения внешней квантовой эффективности ЭЛ (23±1)% среди эмиттеров на основе комплексов меди(I) были достигнуты для соединения **11** в составе OLED конфигурации ITO/PEDOT:PSS/PLEXCORE UT-314/Cu-

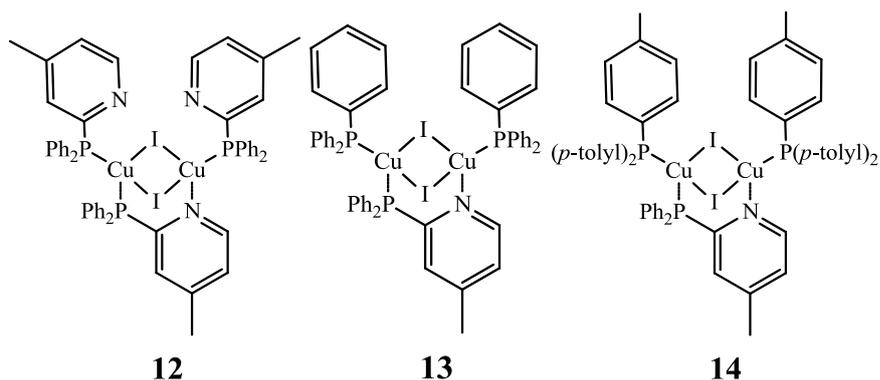
complex:PYD2(30:70)/ЗТРУМВ/LiF/Al (PYD2 = 2,6-дикарбазоло-1,5-пиридин; ЗТРУМВ = трис[3-(3-пиридил)мезитил]боран) [18].



11

Максимальная яркость устройства составила (10000 ± 1000) кд/м² (10 В), напряжение включения - (2.6 ± 0.1) В, максимальная эффективность по току - (71 ± 2) кд/А (100 кд/м²).

Необходимо отметить, что эмиссионные свойства биядерных медных комплексов очень чувствительны к влиянию матрицы и различных морфологических эффектов, вызывающих даже небольшие искажения молекулярной структуры. Люминесцентные свойства таких соединений сильно отличаются в растворе, в пленке и в твердом состоянии (в порошке). Ранее предполагалось, что эти отличия обуславливались частичным разложением биядерной структуры в растворах. Стабильность биядерных комплексов **12-14** была исследована в работе [19].



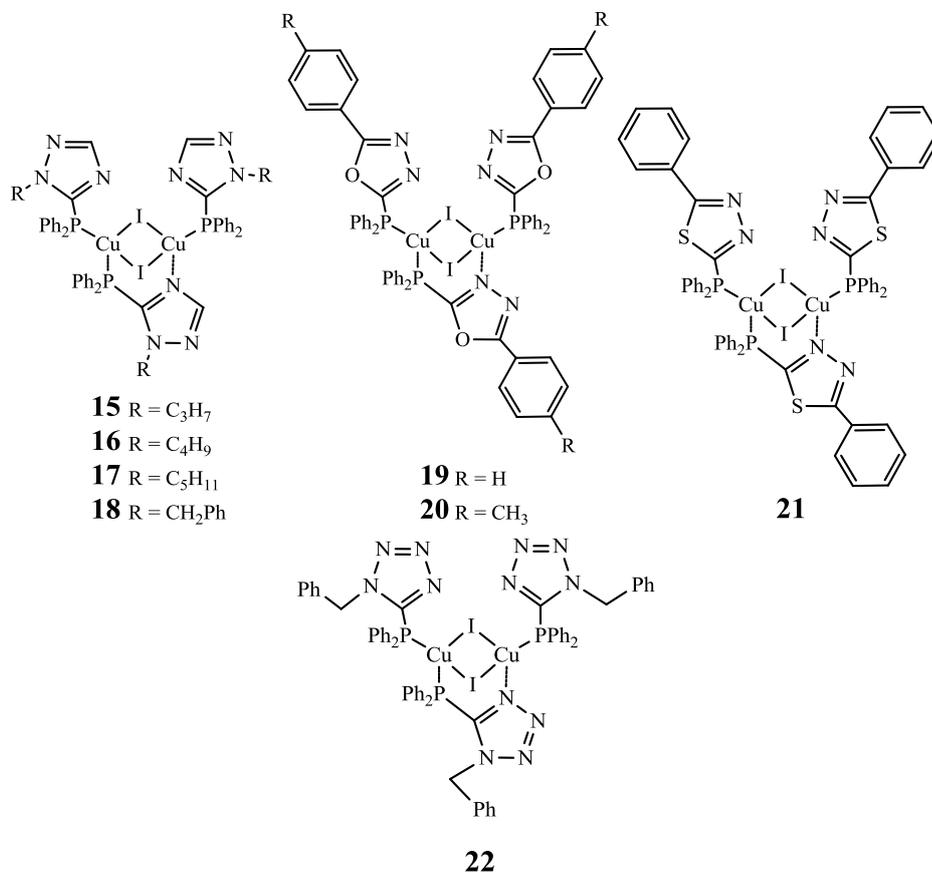
12

13

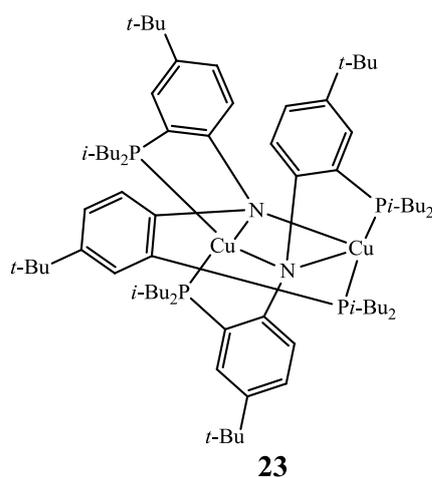
14

Применение комбинации физико-химических методов исследования (РСА, ЯМР и др.) показало их устойчивость в процессе пленкообразования, что вынудило искать другие объяснения различию люминесцентных свойств. Наблюдаемый для большинства соединений сдвиг эмиссии в красную область при пленкообразовании для комплексов **12-14** был объяснен ригидохромным

эффектом. Применительно к этим соединениям ригидохромный эффект обусловлен изменением угла I-Cu-I. В серии соединений **15-22** ригидохромный сдвиг происходит в синюю область [20].



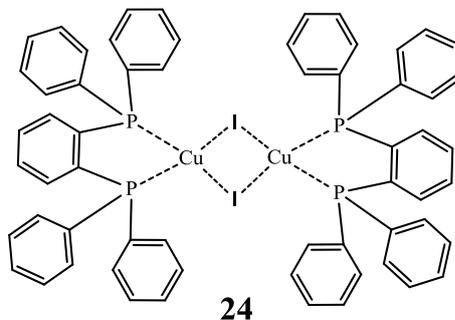
В работе [21] два тридентатных лиганда являются мостиковыми для двух металлоцентров в соединении **23**.



OLED устройство конфигурации ИТО/CF_x/ТАРС/СВР:Cu(8 мас%)/Врphen/LiF/Al (ТАРС = 1,1'-бис(толиламинофенил)циклогексан; СВР = 4,4'-N,N'-дикарбазолбифенил; Врphen = 4,7-бифенил-1,10-фенантролин) с термически

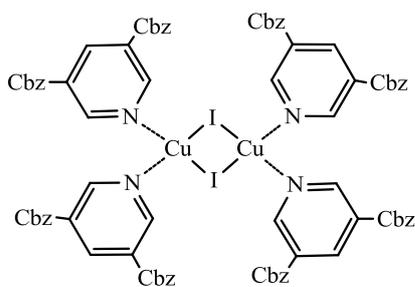
нанесенным эмиссионным слоем на основе этого кластера показало внешнюю квантовую эффективность 16.1%.

Как было показано выше, наиболее интенсивно исследуемыми из кластерных соединений меди(I) являются йодидные кластеры. Комплекс **24**, содержащий $dprpb$ лиганды, синтезирован авторами работы [22].



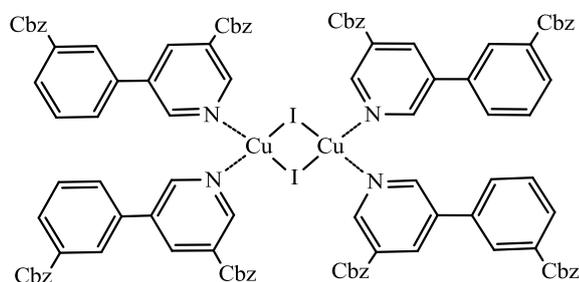
Соединение является биядерным и содержит мостиковые галогены. Квантовый выход в растворе составляет 0.009. В твердом состоянии он значительно увеличивается - 0.80, при этом время жизни возбужденного состояния составляет 0.4 μ s. Несмотря на хорошие ФЛ характеристики, OLED устройство ITO/PFO1/CBP:Cu(10 мас%)/Vphen/KF/Al (PFO1 = 4,4'-бис[фенил(9,9'-диметилфлуоренил)амино]бифенил) на основе этого соединения не показало высокой яркости (максимальная яркость составила 1700 кд/м^2). Позитивным моментом в этой работе являлось то, что OLED обладал низким напряжением включения и высокой максимальной эффективностью по току - 10.4 кд/А и мощности - 4.2 лм/Вт . Однако изменение конфигурации OLED - ITO/PEDOT/PYD2:Cu(10 мас%)/SPPO1/LiF/Al (PEDOT = поли(3,4-этилендиокситиофен; SPPO1 = 2-(дифенилфосфорил)спирофлуорен) привело к заметному улучшению ЭЛ характеристик. Яркость увеличилась на порядок и составила 15450 кд/м^2 (19В), максимальная эффективность по току и мощности - 16.2 кд/А и 6.3 лм/Вт соответственно [23].

Биядерный галоид меди **25**, полученный авторами работы [24], также показал выдающиеся результаты (максимальная яркость OLED составила 9700 кд/м^2).



25

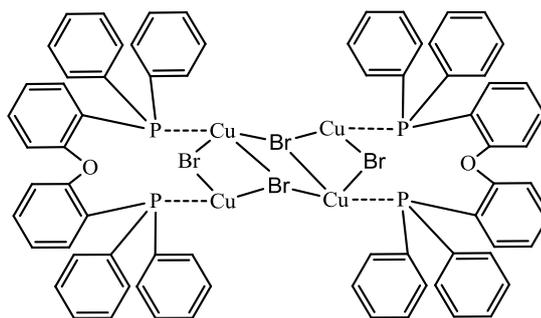
Комплекс **25** был получен *in situ* с помощью соиспарения лиганда mCPy, обладающего дырочно-проводящими свойствами, и CuI в различных соотношениях. Внешняя квантовая эффективность 4.4% была достигнута в OLED-устройстве конфигурации ITO/NPD/CuI:mCPy/BSP/LiF/Al (NPD = N,N'-дифенил-N,N'-бис(1-нафтил)-1,1'-дифенил-4,4'-диамин; mCPy = N,N'-дикарбазолил-3,5-пиридин; BSP = 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин), имеющем соотношение mCPy:CuI = 5:1. Аналогичным образом другой дырочно-транспортный материал CPPyC (CPPyC = 3-(карбазол-9-ил)-5-((3-карбазол-9-ил)фенил)пиридин) был использован для получения медного комплекса **26** [25].



26

Квантовый выход ФЛ этого соединения в твердом состоянии оказался количественным. OLED устройство конфигурации ITO/MoO₃/CBP/CuI:CPPyC/TPBi/LiF/Al (TPBi = 1,3,5-трис(N-фенилбензимидазол-2-ил)бензол) показало лучшие характеристики при 4 мас.% CuI: внешняя квантовая эффективность при 100 кд/м² - 15.7%, эффективность по току - 51.6 кд/А, эффективность по мощности - 38.9 лм/Вт. Яркость составила 23160 кд/м². Эти характеристики оказались сопоставимы с OLED устройствами на основе лучших иридиевых триплетных эмиттеров.

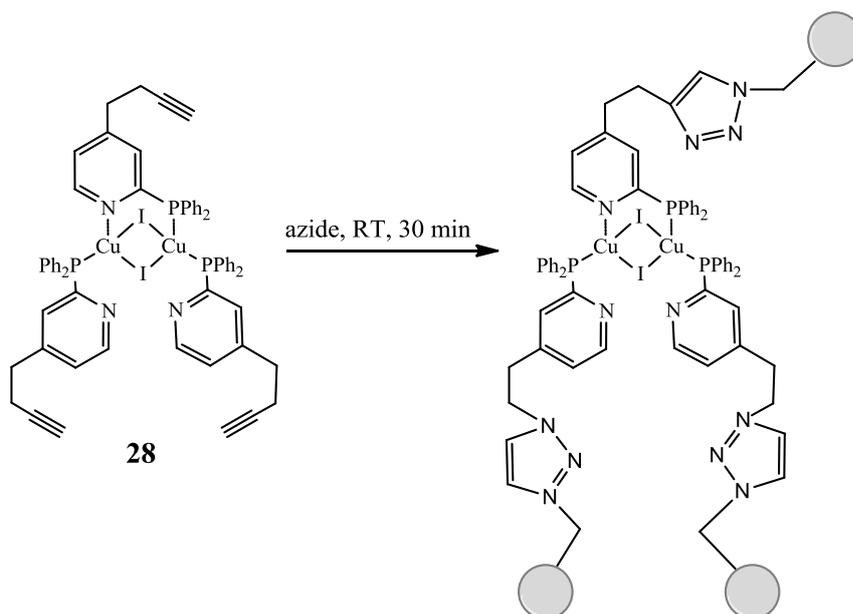
Соединение **27**, на сегодняшний день, является элетролюминофором с самым большим числом ядер в кластере [26].



27

Для повышения стабильности кластера был введен бидентатный лиганд - DPEphos (DPEphos = бис[2-(дифенилфосфино)фенил]эфир). OLED на основе данного соединения ITO/*m*-MTDATA/ α -NPD/CzSi:Cu(2 мас%)/Vphen/AIQ₃/LiF/Al (*m*-MTDATA = 4,4',4''-трис(N-3-метилфенил)-N-фениламино)трифениламин) излучает синий свет с наиболее коротковолновым максимумом (442 нм) по сравнению с другими медными комплексами. Квантовый выход ФЛ в твердом виде равен 0.47. Высокая термостабильность позволяет конструировать OLED с использованием вакуумных технологий. Однако максимальная яркость таких устройств остается невысокой - 1140 кд/м² при 14 В.

Структура комплекса **28** была разработана для стабилизации эмиссионных слоев в OLED путем образования сшитых полимеров [27].



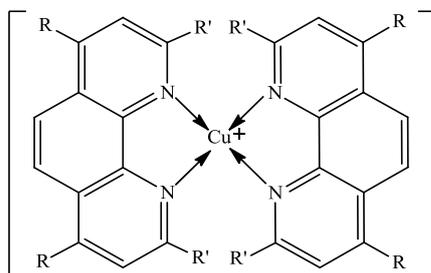
OLED устройство конфигурации ITO/PEDOT:PSS/poly-TPD/Cu-complex/TPBi/LiF/Al продемонстрировало яркость 900 кд/м². Напряжение включения составило 10 В.

Использование полимерных эмиттеров способно не только увеличить стабильность OLED, но и открывает возможность создания гибких устройств. Однако приведенный пример соединения **28** является, по-видимому, единственным полимерным медьсодержащим люминофором.

1.3.2. Ионные комплексы меди(I)

Известно, что большинство электролюминесцентных комплексов одновалентной меди, как правило, ионные соединения. Самую большую группу медьсодержащих эмиттеров составляют комплексы с фенантролиновыми лигандами. Фенантролин и его производные обладают хорошими электронно-транспортными и дырочно-блокирующими свойствами. Комплексы меди(I) на их основе являются перспективными материалами для OLED-устройств благодаря достаточно высоким электролюминесцентным характеристикам.

Одна из основных групп таких комплексов – бисхелаты $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$. Было синтезировано и исследовано большое количество комплексов такого типа с производными 1,10-фенантролина [28]:



МакМиллин и его коллеги [29] показали, что комплексы $[\text{Cu}(\text{NN})_2]^+$, в которых 1,10-фенантролин имеет объёмные заместители, обладают наиболее высоким квантовыми выходами. Согласно электронному строению, люминесценция комплексов меди(I) возможна с двух уровней: синглетного (¹MLCT) и триплетного (³MLCT). Расстояние между этими уровнями составляет 1500-2000

см⁻¹. При комнатной температуре наиболее заселен уровень ³MLCT. При возбуждении светом происходит переход Cu(I)→Cu(II), при этом двухвалентная медь стремится к плоскостной конфигурации. В этой «открытой» структуре образовавшегося d⁹ иона пятое координационное место становится доступным для атаки нуклеофила, например, молекулы растворителя, противоионов, что приводит к пентакоординированным возбужденным комплексам (эксиплексам), однако для таких комплексов характерен безызлучательный переход (рис. 6).

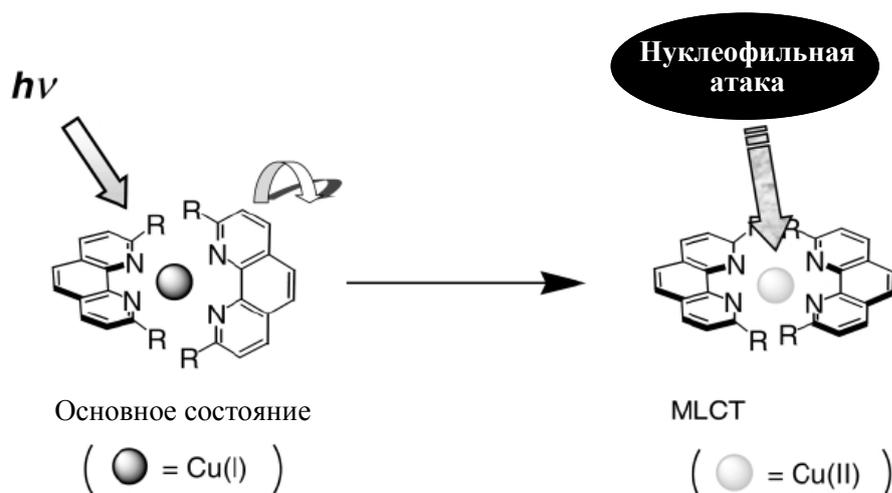
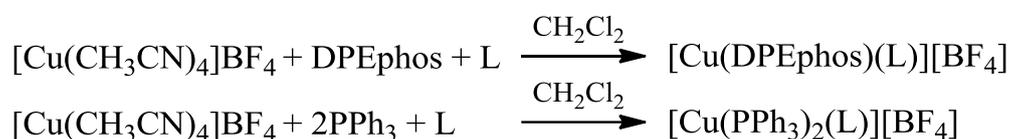


Рис. 6. Искажение геометрии возбужденного состояния в комплексах меди(I).

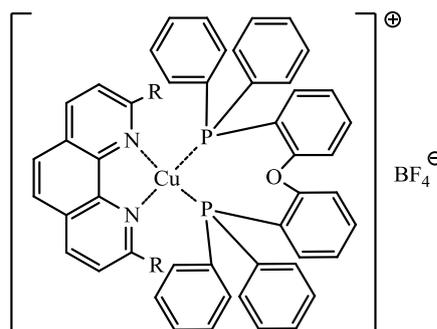
Таким образом, для увеличения квантового выхода и времени жизни возбужденного состояния следует предотвратить образование эксиплексов. При этом значимыми оказываются следующие факторы: природа растворителя; размер и число заместителей в фенантролиновом лиганде; тип противоиона. Использование стерически загруженных заместителей предотвращает нежелательную нуклеофильную атаку и приводит к увеличению люминесцентной способности соединений [30-32]. В качестве заместителей часто выступают фенильные или алкильные фрагменты с длинной углеродной цепочкой, а в качестве противоионов - BF_4^- и PF_6^- .

Учитывая повышенную устойчивость смешанных комплексов, дальнейшие исследования были сосредоточены на получении разнолигандных комплексов типа $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PP}]^+$ и $[\text{Cu}(\text{NN})\text{PX}]^+$, что привело к заметному

улучшению ЭЛ характеристик. В качестве РР-лиганда могут использоваться два монодентатных фосфорсодержащих лиганда, такие как PPh_3 и его производные (PPh_3 = трифенилфосфин) или один бидентантный лиганд DPEphos (DPEphos = бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир). Типичная схема синтеза ионных соединений меди(I) приведена ниже: взаимодействие NN-лиганда (L) с ацетонитрильным комплексом меди(I) в присутствии двух эквивалентов PPh_3 или одного эквивалента DPEphos приводит к образованию целевых разнолигандных комплексов меди(I) с выходами близкими к количественным. Как правило, реакция протекает в растворе хлористого метилена при комнатной температуре в течение нескольких часов.



Высоких результатов удалось добиться за счет использования замещенных фенантролиновых лигандов и DPEphos . Повышение эффективности ЭЛ в случае DPEphos в отличие от PPh_3 связано с уменьшением вероятности искажения геометрии возбужденного состояния в комплексах меди(I), как показано ранее на рис. 3 и 6, за счет повышения жесткости структуры при использовании бидентантного фосфинового лиганда [3].



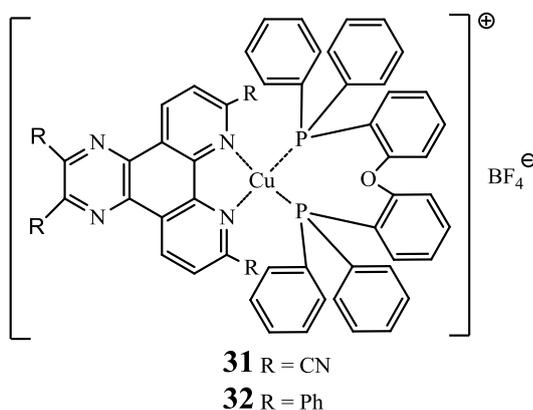
29 R = H

30 R = $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$

Максимальная эффективность по току 10.5 кд/А и эффективность по мощности 1.6 лм/Вт при токе 1 мА/см² были получены на OLED устройстве конфигурации ИТО/PEDOT/PVK:Cu(16 мас%)/BCP/AlQ₃/LiF/Al, содержащем **30** в качестве

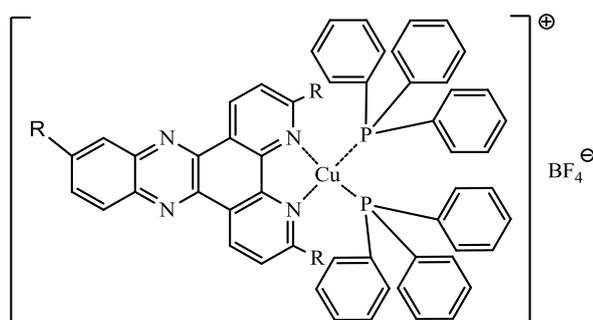
люминофора. Максимальная яркость составила 1663 кд/м² (28 В). Устройство генерировало излучение зеленого цвета [2].

OLED конфигурации ITO/*m*-MTDATA/NPB/CBP:Cu(10 мас%)/TPBI/LiF/Al различного цвета свечения были получены на основе комплекса **31**, люминесцирующего оранжево-красным светом [33]. При варьировании концентрации медного комплекса от 2 до 25% цвет эмиссии изменяется от зелено-желтого до оранжево-красного. Это связано с миграцией электронов в зарядо-проводящие слои и смещением зоны рекомбинации, что приводит к синей эмиссии NPВ. Наилучшие характеристики были получены при 6 мас.% комплекса **31**: эффективность по току составила 11.3 кд/А, максимальная яркость 2322 кд/м².



В комплексе **32** цианогруппы были заменены на фенильный фрагмент. При той же концентрации 6 мас.% максимальная яркость составила 4483 кд/м², эффективность по току имела значение 3.4 кд/А. Устройство генерировало излучение белого цвета [34].

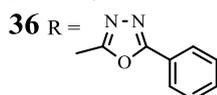
Путем замещения пиразинового фрагмента на феназиновый получена серия комплексов **33-36** с сильным спектральным сдвигом в красную область от 600 до 679 нм [35].



33 R = CO₂Et

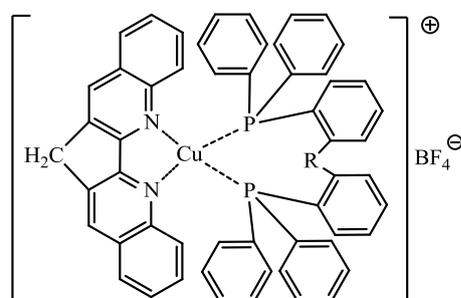
34 R = Br

35 R = CN



Однако ЭЛ характеристики устройств ITO/PEDOT:PSS/PVK:Cu (3.4 мас%) / BCP/AlQ₃/LiF/Al на основе данных комплексов достаточно невысоки (яркость от 40 до 177 кд/м²).

OLED устройства ITO/PEDOT/TCCz:Cu (5 мас%)/TPBI/LiF/Al (TCCz = N-(4-(карбазол-9-ил)фенил)-3,6-бис(карбазол-9-ил)карбазол) на основе комплексов **37** и **38**, содержащих помимо DPErphos бихинолиновый лиганд, продемонстрировали свечение красного и красно-оранжевого цветов соответственно [36].



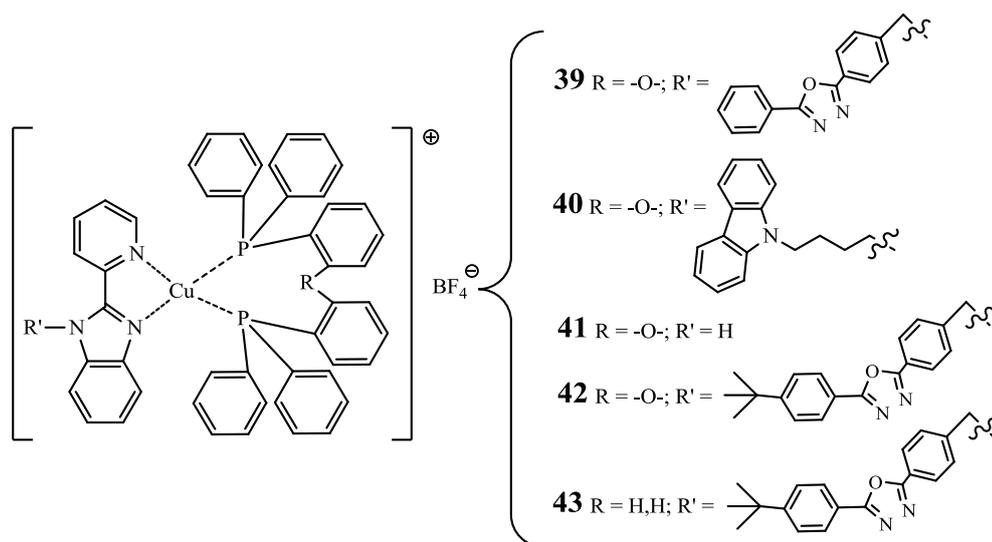
37 R = H, H

38 R = -O-

После оптимизации структуры устройства и подбора оптимальной концентрации комплекса **38** удалось достигнуть эффективности по току 8 кд/А и максимальной яркости 967 кд/м². Для соединения **37** максимальная яркость составила 888 кд/м².

В последние годы растет интерес к лигандам, содержащим пятичленные гетероароматические кольца, такие как пиразол, имидазол, бензимидазол и триазол, поскольку хелатирующая способность N,N-лигандов зависит от

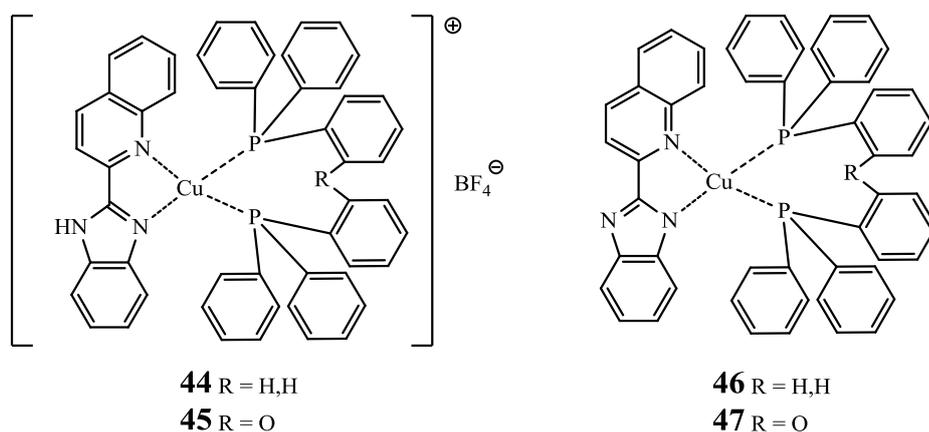
ориентации электронной пары на атоме азота. Действительно, в этих лигандах ориентация неподеленной электронной пары азота, как показано в работе [37], способствует усилению металл-лигандного взаимодействия. Более того, водород при втором атоме азота в бензимидазоле может быть замещен на другую группу, например, зарядо-проводящую. Эта идея была успешно реализована в комплексах **39** и **40** [38].



Для комплексов **39** и **40** были получены устройства конфигурации ИТО/*m*-MTDATA/NPB/CBP:Cu(1 мас%)/Vphen/AlQ₃/LiF/Al, обладающие яркостью 5543 и 8669 кд/м² соответственно. Необходимо отметить, что OLED на основе соединения **40** является одним из самых ярких устройств на основе ионного комплекса меди(I), что связывается с оптимальным балансом зарядов в эмиссионном слое.

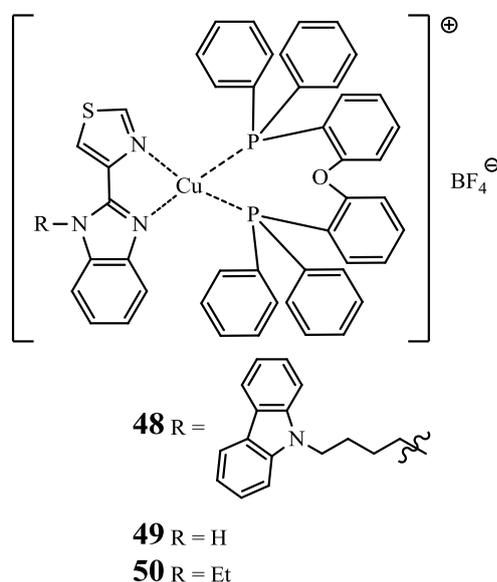
При сравнении комплексов **42** и **43** [39] с одинаковыми оксадиазольными лигандами, но разными фосфиновыми (DPEphos и PPh₃ соответственно) в очередной раз доказываются преимущества DPEphos. Яркость устройства ИТО/MoO₃/NPB/CBP:Cu (8 мас%)/VCP/LiF/Al на основе DPEphos - 4758 кд/м², что почти на порядок выше, чем для PPh₃ - 575 кд/м².

Авторами работы [40] сравнивались схожие по строению моноядерные ионные и нейтральные комплексы **44-47**.



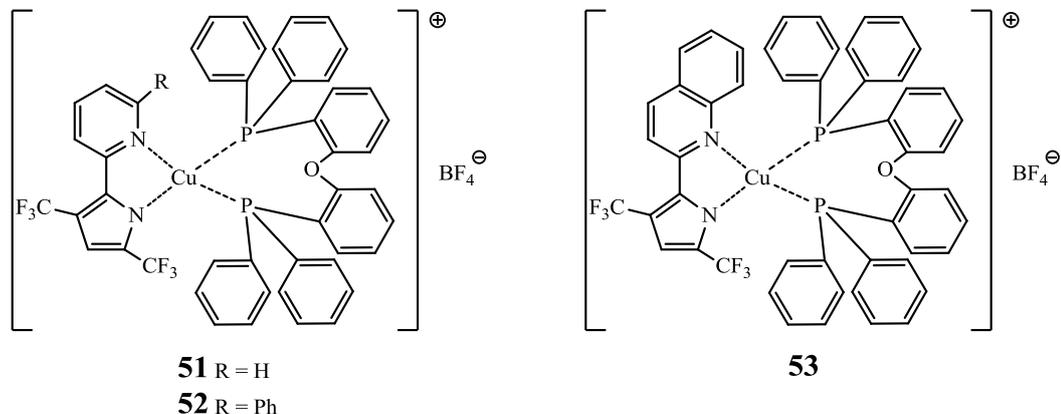
Как и другие исследователи, авторы этой работы отмечают, что использование DPErphos значительно улучшило характеристики OLED по сравнению с трифенилфосфином. Яркость устройств конфигурации ITO/PEDOT:PSS/TCCz:Cu (10 мас%)/BCP/AlQ₃/LiF/Al на основе ионных комплексов **44** (885 кд/м²) и **45** (2820 кд/м²) в разы превышает значения аналогичных показателей для нейтральных моноядерных соединений **46** (20 кд/м²) и **47** (465 кд/м²).

Введение электронодонорных атомов N и S, заменяющих C-H группы в ароматических системах позволило получить комплексы меди(I) с бензотиазольными лигандами **48** и **49**, люминесцирующие зеленым светом [41].



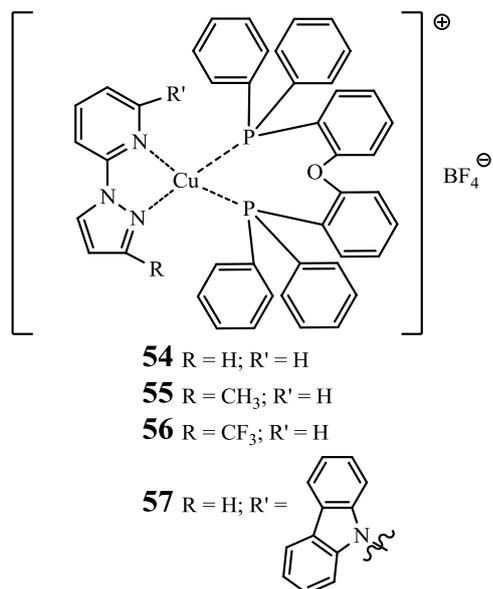
Дополнительное введение карбазольного фрагмента в комплексе **48** позволило достичь яркости OLED конфигурации ITO/*m*-MTDATA/NPB/CBP:Cu(9 мас%)/Vphen/AlQ₃/LiF/Al равной 1500 кд/м², максимальная эффективность составила 1.71 кд/А.

С целью получения комплексов с более жесткой структурой на основе пятичленного пиррольного цикла лиганд был модифицирован введением дополнительных фенильных и конденсированных ароматических фрагментов. Серия медных комплексов **51-53** была получена авторами работы [42].



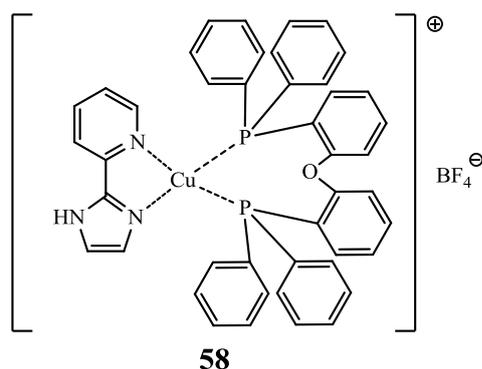
В OLED устройстве ITO/ТАРС/мСР:Cu (8 мас%)/ТmPyPB/LiF/Al (мСР = N,N'-дикарбазолил-3,5-бензол, ТmPyPB = 1,3,5-три(м-пирид-3-ил-фенил)бензол) был использован комплекс **51**, обладающий наиболее жесткой структурой и высоким квантовым выходом ФЛ в твердом состоянии. Устройство на его основе продемонстрировало яркость 4988 кд/м² при 12.8 В.

Авторы работ [43] задались целью получить медьсодержащие синие эмиттеры. Для этого были синтезированы комплексы **54-56**, обладающие наиболее высокой энергией MLCT-состояний. В этой серии комплексов наилучшие характеристики показало соединение **56**.

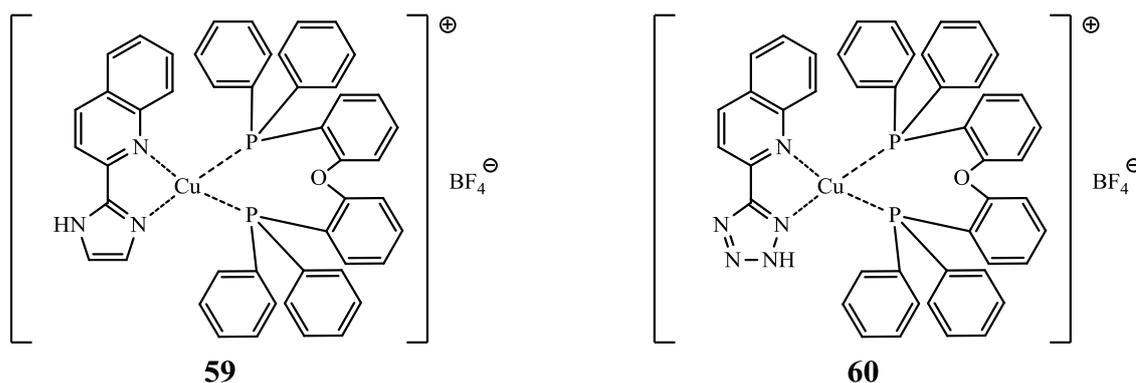


OLED устройство ITO/PEDOT:PSS/26mCPy:Cu-complex (20 мас%)/DPEPO/LiF/Al (26mCPy = (N-карбазолил)пиридин, DPEPO = бис{2-[ди(фенил)фосфино]-фенил}эфир оксид), использующее соединение **56** в качестве допанта, обладает синим свечением (CIE: 0.21; 0.32) с максимальной яркостью 2033 кд/м² и максимальной эффективностью по току 23.68 кд/А.

Повышение эффективности устройства может быть также реализовано путем уменьшения С-Н колебаний, приводящих к безызлучательным потерям, что наглядно демонстрируется на примере комплекса **58** [44].



Для подавления безызлучательных переходов и повышения квантового выхода, С-Н связи, обладающие высокочастотными колебаниями, заменены на связи N-N и N-H, характеризующиеся более низкими частотами. Вышеизложенные принципы были применены к комплексам **58-60**.



В соединении **59** дополнительное введение ароматического кольца препятствует искажению геометрии возбужденного состояния, а в **60** сочетание хинолинового и тетразольного фрагмента приводит к подавлению высокочастотных колебаний связей. Комплекс **60** продемонстрировал в OLED устройстве ITO/PEDOT:PSS/PYD2:Cu-complex(10 мас%)/DPEPO/LiF/Al

хорошие люминесцентные характеристики. Внешний квантовый выход для него составил 7.4%/

Таким образом, на основании рассмотренных в обзоре литературы сведений по люминесцентным комплексам меди(I), можно заключить, что эта область является перспективным и быстроразвивающимся направлением прикладной и синтетической химии. Притом, несмотря на успехи, достигнутые в области синтеза и изучения медьсодержащих эмиттеров, имеется много нерешенных проблем. Среди них – разработка новых методов синтеза мономерных и полимерных комплексов меди(I), установление зависимостей между составом и строением медьсодержащих эмиттеров и их физико-химическими и люминесцентными свойствами. Кроме того, до начала наших исследований в литературе отсутствовали сведения о синтезе и фотофизических свойствах карбоцепных полимеров на основе соединений меди(I), обладающих ЭЛ свойствами. Поэтому диссертационная работа посвящена поиску, синтезу и изучению новых мономерных и полимерных люминесцентных комплексов меди(I) и направлена на решение отмеченных проблем.

Глава II. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства моно- и биядерных комплексов меди(I), в том числе и функционализированных норборненом, полимеры и полимерные композиты на их основе (результаты экспериментов и их обсуждение)

В настоящее время известен широкий круг комплексов одновалентной меди, обладающих фото- и электролюминесцентными свойствами [3]. Как правило, в таких комплексах медь координирована лигандами двух типов. Одним из таких лигандов является акцепторный бидентантный NN-лиганд (2-пиридин-1,2,4-триазол, фенантролин, пиридинилбензимидазол и др.), лигандом второго типа – фосфорные PP-лиганды как моно-, так и бидентантного типа (трифенилфосфин, бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир и др.). В эмиссионных слоях OLED-устройств эти комплексы образуют систему гость-хозяин, в которых материалом матрицы выступают различные производные карбазола, обладающего дырочной проводимостью, например, поливинилкарбазол (PVK).

В соответствии с общей целью работы вначале проводился поиск новых эффективных мономерных медьсодержащих люминофоров, на основе которых в дальнейшем, после функционализации норборненовым фрагментом, были получены карбоцепные медьсодержащие полимеры.

Задача получения мономерных и полимерных комплексов меди(I) с практической точки зрения объясняется следующими причинами. Соединения меди(I), обладающие люминесценцией, обусловленной MLCT-переходом с переносом заряда с металла на лиганд, генерируют излучение оранжевого, желтого и зеленого цветов в зависимости от природы лиганда и поэтому могут использоваться в качестве люминофоров в цветных индикаторах и полноцветных дисплеях. Кроме того, производные меди(I) выгодно отличаются

от широко известных иридиевых и платиновых люминофоров значительно более низкой стоимостью и отсутствием токсических свойств.

2.1. Нейтральные комплексы меди(I) с пиразолонатными лигандами

Как было рассмотрено в литературном обзоре (глава I) известны два основных типа люминесцентных соединений меди(I) – нейтральные и катионные комплексы [3]. Нейтральные комплексы представляют собой галогениды меди(I) с фосфиновыми и фосфинпиридилными лигандами. В ионных комплексах катион меди связан с фосфиновыми и дииминовыми лигандами, а противоионом служит объемный $(BF_4)^-$ или $(PF_6)^-$ анион. Недавно сообщалось об эффективных фото- и электролюминофорах на основе низкомолекулярных и полимерных комплексов платины(II) и иридия(III), содержащих пиразолонатные лиганды [45-46]. Известны пиразолонатные производные меди(I), однако их люминесцентные свойства не изучались [47]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать фото- и электролюминесцентные свойства низкомолекулярных и полимерных комплексов меди(I) с пиразолонатными лигандами. Новые пиразолонатные комплексы меди(I) **1** и **2** синтезированы в соответствии со схемой 1 [48].

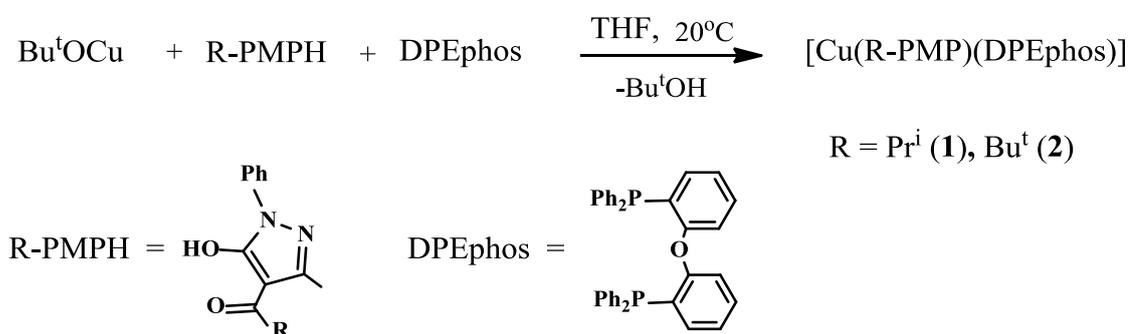


Схема 1.

Соединения **1** и **2** выделены в виде устойчивых на воздухе бесцветных кристаллических веществ, хорошо растворимых в большинстве органических растворителей. В ¹H ЯМР-спектрах соединений **1** и **2** присутствуют сигналы

ароматических протонов в области 7.9-6.5 м.д. Для комплекса **1** сигналы при 3.03 и 0.97 м.д. относятся к изо-пропильной группе и синглет при 1.47 м.д. в спектре соединения **2** к *трет*-бутильному фрагменту. Сигналы -18.10 и -18.42 м.д. в ^{31}P ЯМР спектре относятся к DPEphos в **1** и **2**, соответственно.

Полученные комплексы меди(I) охарактеризованы методом PCA¹. Cu(1) атом в **1** имеет тетраэдрическую конфигурацию (рис. 7а, табл. 2).

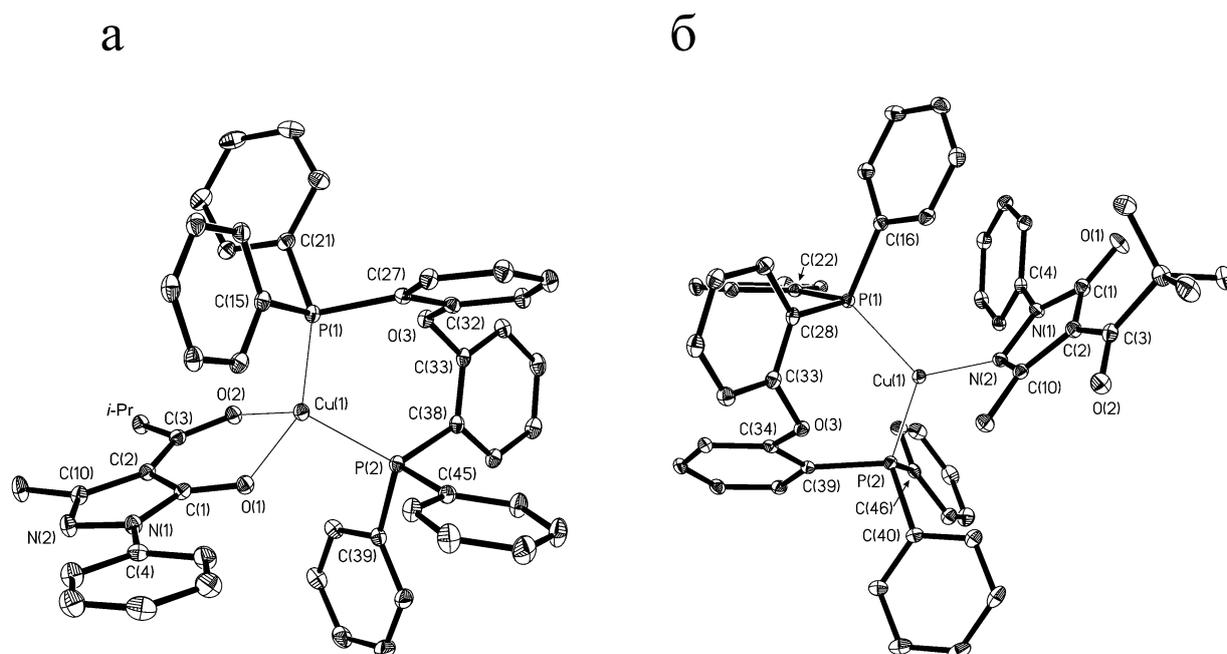


Рис 7. Структура комплексов **1**(а) и **2**(б).

Таблица 2. Избранные длины связей (Å) и углы (°) в комплексах **1** и **2**.

Связь	$d/\text{Å}$		Угол	$\omega/^\circ$	
	1	2		1	2
Cu(1)-O(1)	2.082(2)	-	P(1)-Cu(1)-P(2)	115.44(2)	120.00(2)
Cu(1)-O(2)	2.057(2)	-	O(1)-Cu(1)-O(2)	89.66(6)	-
Cu(1)-P(1)	2.2231(6)	2.2457(4)	P(1)-Cu(1)-O(1)	112.88(5)	-
Cu(1)-P(2)	2.2450(6)	2.2108(5)	P(1)-Cu(1)-O(2)	117.01(5)	-
Cu(1)-N(2)	-	1.970(1)	P(2)-Cu(1)-O(1)	103.47(5)	-
P(1)-C(15)	1.828(2)	-	P(2)-Cu(1)-O(2)	114.50(5)	-
P(1)-C(16)	-	1.827(2)	P(1)-Cu(1)-N(2)	-	112.07(4)
P(1)-C(21)	1.817(2)	-	P(2)-Cu(1)-N(2)	-	126.70(4)
P(1)-C(22)	-	1.826(2)	Cu(1)-P(1)-C(15)	116.77(7)	-
P(1)-C(27)	1.823(2)	-	Cu(1)-P(1)-C(16)	-	115.02(5)
P(1)-C(28)	-	1.823(2)	Cu(1)-P(1)-C(21)	115.82(7)	-
P(2)-C(38)	1.828(2)	-	Cu(1)-P(1)-C(22)	-	116.12(6)
P(2)-C(39)	1.829(2)	1.812(2)	Cu(1)-P(1)-C(27)	112.19(7)	-
P(2)-C(40)	-	1.821(2)	Cu(1)-P(1)-C(28)	-	111.42(6)

¹ Рентгеноструктурный анализ соединений выполнен к.х.н. Барановым Е.В., д.х.н. Фукиным Г.К. (ИМХ РАН)

P(2)-C(45)	1.827(2)	-	Cu(1)-P(2)-C(38)	120.91(7)	-
P(2)-C(46)	-	1.822(2)	Cu(1)-P(2)-C(39)	110.29(7)	109.96(6)
O(1)-C(1)	1.260(2)	1.237(2)	Cu(1)-P(2)-C(40)	-	116.85(6)
O(2)-C(3)	1.250(3)	1.234(2)	Cu(1)-P(2)-C(45)	113.08(7)	-
N(1)-N(2)	1.397(2)	1.393(2)	Cu(1)-P(2)-C(46)	-	116.18(5)
N(1)-C(1)	1.383(3)	1.405(2)	Cu(1)-O(1)-C(1)	118.71(13)	-
N(1)-C(4)	1.417(3)	1.410(2)	Cu(1)-O(2)-C(3)	129.15(14)	-
N(2)-C(10)	1.308(3)	1.316(2)	C(32)-O(3)-C(33)	116.76(16)	-
C(1)-C(2)	1.432(3)	1.446(3)	C(33)-O(3)-C(34)	-	118.15(12)

Углы между заместителями при атоме Cu(1) находятся в диапазоне 89,66(6) -117.01(5)°. Шестичленный металлоцикл Cu(1)O(1)C(1-3)O(2) не плоский. Угол изгиба вдоль линии O(1)...O(2) составляет 16,5°. Расстояния Cu(1)-P(1) (2,2231(6) Å) и Cu(1)-P(2) (2,2450(6)) в **1** сравнимы с аналогичными расстояниями в ацетилацетонатном комплексе [Cu(асас)(DPEphos)] (2,2426(8) и 2,2666(8) Å) [49]. Длина связи Cu(1)-O(2) (2,057(2) Å) близка к соответствующим расстояниям Cu-O(асас) в [Cu(асас)(DPEphos)] (2,056(2) и 2,044(2) Å) [49] в то время как Cu(1)-O(1) связь в комплексе **1** заметно больше (2,082(2) Å). По-видимому, заметное удлинение Cu(1)-O(1) связи обусловлено наличием внутримолекулярного взаимодействия Н(Ph)...O(1). Длина этого контакта составляет 2,27 Å, что сопоставимо с длиной водородной связи Н...О (2.1 Å) [50]. Фенильное и пиразольное кольца в пиразолонатном лиганде расположены практически копланарно. Двугранный угол между Ph заместителем и N(1)N(2)C(1)C(2)C(10) фрагментом составляет 9,8°.

В отличие от комплекса **1**, лиганд Bu^t-PMP в комплексе **2** связан ковалентной связью с атомом Cu(1) через атом азота N(2) (рис. 7б). Координационное окружение атома Cu(1) в **2** - трехгранная пирамида.

Длина связи Cu(1)-N(2) (1,970(1) Å) близка к сумме ковалентных радиусов атомов меди и азота (1,85 Å) [51]. Насколько нам известно, это первый пример η¹-координации 1-фенил-3-метил-4-ацил-5-пиразолонатного лиганда с атомом металла.

Образование комплекса **2** с необычной η¹-координацией пиразолонатного лиганда можно объяснить следующим образом. Известно, что 4-ацил-5-пиразолон может существовать в четырех таутомерных формах, включая кето-форму, в которой атом N пиразольного кольца связан с атомом Н [52].

Вероятно, что такая форма соединения $\text{Bu}^t\text{-PMPH}$ реагирует с Bu^tOCu и приводит к образованию комплекса **2** с ковалентной связью Cu-N .

Атомы кислорода $\text{O}(1)$ и $\text{O}(2)$ лиганда $\text{Bu}^t\text{-PMP}$ в **2** находятся в транс-положении друг к другу. Торсионный угол $\text{O}(1)\text{-C}(1)\text{-C}(3)\text{-O}(2)$ равен $163,5^\circ$. Расстояния $\text{O}(1)\text{-C}(1)$ и $\text{O}(2)\text{-C}(3)$ в **2** заметно меньше, чем в **1** (таблица 1), и близки к длине двойной связи кислород-углерод (1.21 \AA) [53]. Следует также отметить, что двугранный угол между Ph заместителем и $\text{N}(1)\text{N}(2)\text{C}(1)\text{C}(2)\text{C}(10)$ фрагментом в **2** ($35,4^\circ$) существенно больше, чем в **1** ($9,8^\circ$).

Изучение фотофизических свойств полученных комплексов **1** и **2** показало, что в спектрах поглощения в растворе CH_2Cl_2 при комнатной температуре (рис. 8а) присутствуют полосы в диапазоне 250-350 нм, относящиеся к $\pi\text{-}\pi^*$ лиганд-центрированным переходам, как и в известных комплексах меди(I) [54]. В отличие от соединений меди(I) с дииминовыми лигандами [6] полосы поглощения в более длинноволновой области спектра не наблюдаются.

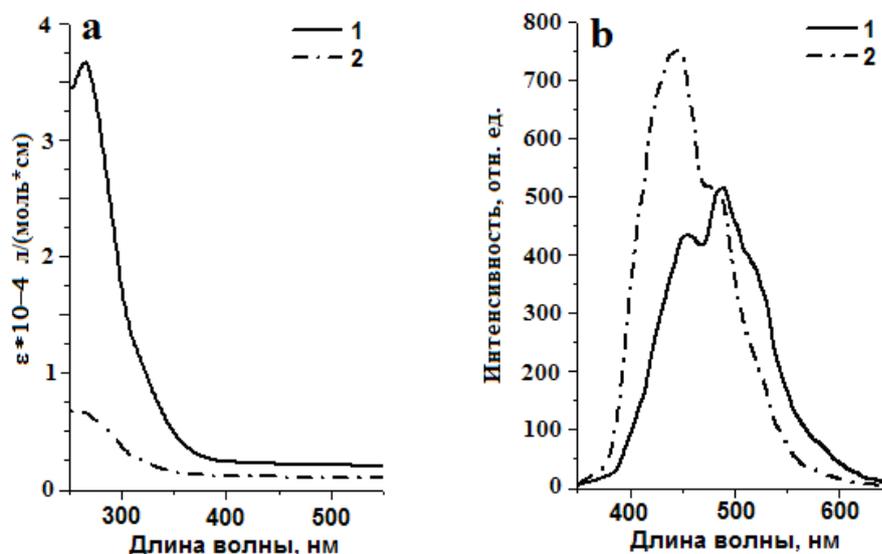


Рис. 8. Спектры поглощения в CH_2Cl_2 (а) и ФЛ в пленке (б) комплексов **1** и **2**.

Комплексы **1** и **2** обладают люминесцентными свойствами при комнатной температуре в твердом состоянии и имеют два максимума эмиссии (рис. 8б). Подобное наблюдалось ранее для некоторых дииминовых комплексов меди(I) [55]. В спектрах ФЛ **1** и **2** присутствуют более сильные полосы при 488 и 445

нм, соответственно, и полосы меньшей интенсивности при 450 и 460 нм, соответственно. Для отнесения полос эмиссии для комплексов **1** и **2** были выполнены квантово-химические расчеты и электрохимические исследования.

По данным циклической вольтамперометрии² для обоих соединений **1** и **2** наблюдаются пики необратимого анодного окисления, соответствующего электрохимическому окислению Cu(I) до Cu(II) и пики необратимого катодного восстановления, соответствующие восстановлению лигандов. На основании определенных значений потенциалов окисления и восстановления были рассчитаны энергии граничных орбиталей³. Энергии высшей занятой (НОМО) и низшей свободной (LUMO) молекулярных орбиталей для **1** и **2** рассчитаны с использованием уравнения ($\text{Cr}_2\text{Fe}/\text{Cr}_2\text{Fe}^+$) $E_{\text{НОМО(LUMO)}} = -(4.8 + E^{\text{Ox(Red)}}$) [56] (табл. 3). Ширина энергетической щели (ΔE) между НОМО и LUMO получена из разницы значений этих энергий.

Таблица 3. Окислительно-восстановительные (Redox) свойства и значения энергии граничных орбиталей комплексов **1** и **2**.

Соединение	$E_{\text{p}}^{\text{red}}$ (V)	E_{p}^{ox} (V)	НОМО (eV)	LUMO (eV)	ΔE (eV)
1	-2.50	1.07	-5.67	-2.10	3.57
2	-2.42	1.05	-5.65	-2.18	3.47

На рис. 9 приведены оптимизированные молекулярные структуры **1** и **2**, изоповерхности и энергии граничных орбиталей. НОМО в **1** и **2** локализуются в основном на пиразолонатном лиганде, в то время как LUMO образована за счет орбиталей фосфинового фрагмента. В молекуле **1**, d -орбитали Cu и p -орбитали атомов P также вносят вклад в НОМО. Этот вклад уменьшается при переходе к **2**. LUMO орбитали обоих соединений содержат очень небольшой процент волновых функций атома металла. Электронный переход между НОМО и

² Электрохимические исследования выполнены д.х.н. Яхваровым Д.Г. (ИОФХ РАН)

³ Квантово-химические расчеты выполнены д.х.н. Кетковым С.Ю. (ИМХ РАН)

LUMO, следовательно, может рассматриваться как межлигандный перенос электронов с пиразолонатного на фосфиновый фрагменты с некоторым вкладом MLCT-перехода с меди на фосфин, который больше проявляется для комплекса **1**. Деформация электронной плотности для перехода $T_1 \rightarrow S_0$ рассчитывалась как разница между общей плотностью синглетного и триплетного состояния для геометрии, оптимизированной на триплетном уровне (рис. 10). Для комплекса **1** переход $T_1 \rightarrow S_0$ сопровождается изменением электронной плотности в основном на пиразолонатном лиганде, в то время как для соединения **2** оба лиганда и атом металла участвуют в этом переходе, причем электронная плотность переносится от фосфинового на пиразолонатный лиганд.

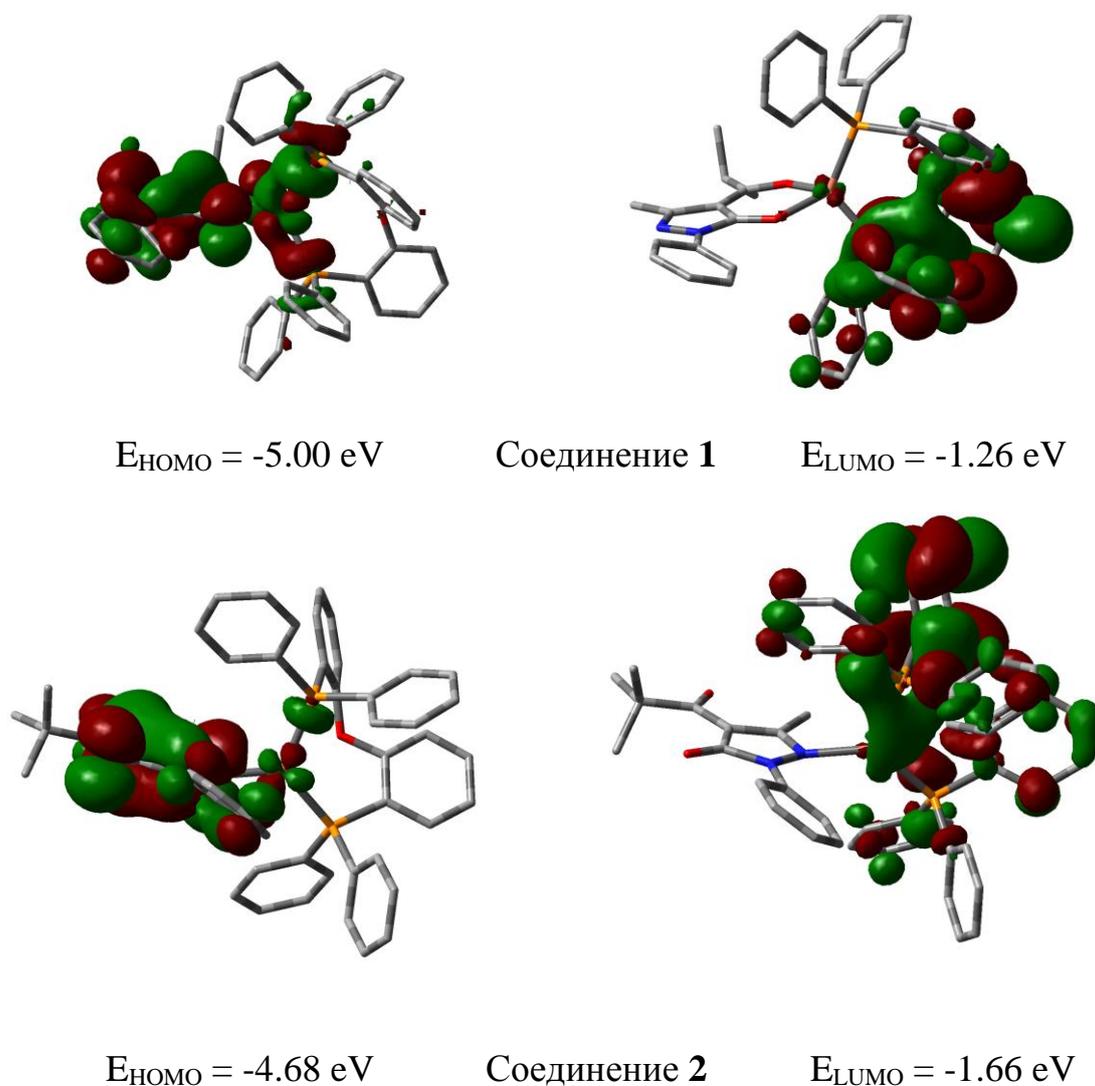


Рис. 9. Оптимизированные молекулярные структуры **1** и **2**, изоповерхности НОМО (слева) и LUMO (справа).

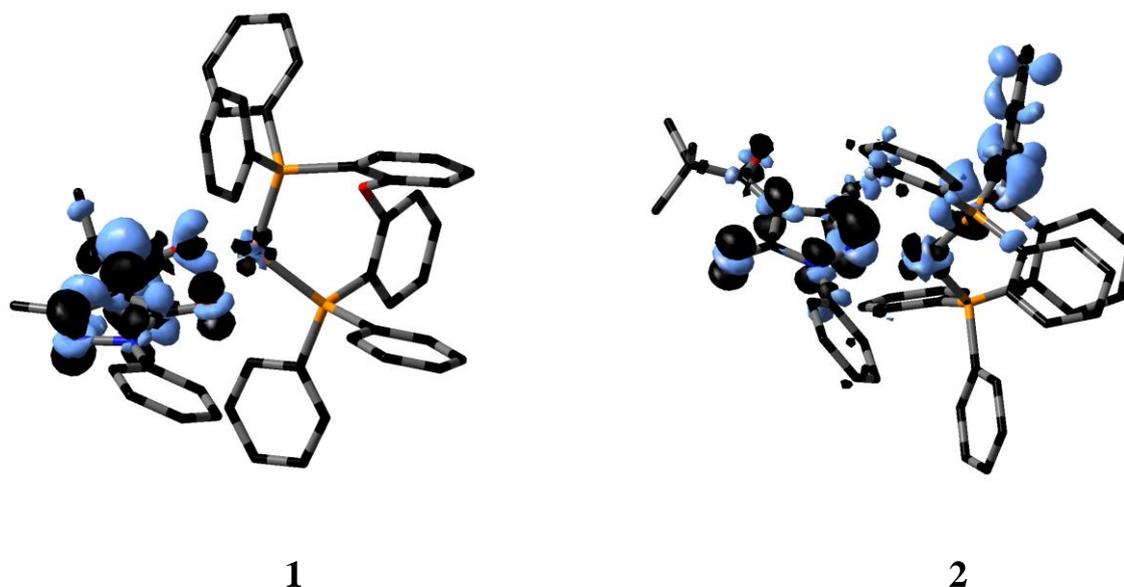


Рис. 10. Деформация электронной плотности для перехода $T_1 \rightarrow S_0$ в комплексах **1** и **2**. Черным и серым цветами показано увеличение и уменьшение электронной плотности, соответственно.

При переходе от **1** к **2** энергия НОМО возрастает, а энергия LUMO уменьшается (рис. 10). Аналогичные тенденции были выявлены с помощью электрохимических исследований в растворе (таблица 3), но рассчитанные сдвиги МО в газовой фазе гораздо сильнее. Расчетная энергетическая щель НОМО-LUMO в комплексе **1** на 0.72 эВ больше, чем в соединении **2** (таблица 4). Близкая разность (0.70 эВ) была получена при расчете энергий синглетного возбужденного состояния S_1 методом TD DFT. Уровень S_1 в обоих комплексах соответствует НОМО \rightarrow LUMO переходу. Самое низкое триплетное состояние, однако, немного смещается в область высоких энергий при переходе от **1** до **2** (таблица 4).

Таблица 4. Расчетные значения энергетической щели НОМО-LUMO ΔE (НОМО-LUMO), энергии вертикальных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $T_1 \rightarrow S_0$ ΔE ($S_0 \rightarrow S_1$) и ΔE ($T_1 \rightarrow S_0$) и разность энергии оптимизированных триплетного и

синглетного состояний $S_0 \rightarrow T_1$ (энергия адиабатического перехода) $\Delta E (S_0-T_1)$ в комплексах **1** и **2**

Соединение	$\Delta E(\text{HOMO-LUMO})$, эВ	$\Delta E(S_0 \rightarrow S_1)$, эВ	$\Delta E(T_1 \rightarrow S_0)$, эВ	$\Delta E(S_0-T_1)$, эВ
1	3.74	3.22	2.35	2.73
2	3.02	2.52	2.41	2.77

Согласно данным DFT и TD DFT расчетов, S_1 состояние расположено выше уровня T_1 в комплексе **1** (табл. 4). Интенсивный пик при длине волны 488 нм в спектре ФЛ соединения **1** относится к триплет→синглетному переходу (фосфоресценция), при 450 нм - к синглет→синглетному переходу (флуоресценция). Интенсивная полоса эмиссии при 445 нм в спектре ФЛ соединения **2**, может быть отнесена к переходу $T_1 \rightarrow S_0$ (фосфоресценция), в то время как более слабая полоса при 460 нм - к переходу $S_1 \rightarrow S_0$ (флуоресценция). Энергии переходов и отнесение полос эмиссии для комплексов **1** и **2** приведены в таблице 5. Следует отметить, что для **1** и **2** переходы $T_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ сдвинуты в синюю и красную область (табл. 5), соответственно, что согласуется с DFT-расчетами (табл. 4). Тем не менее, экспериментальная величина синего сдвига (0.25 эВ), больше расчетной величины, полученной как разность между энергиями электронных переходов (0.06 эВ). Для перехода $S_1 \rightarrow S_0$ наблюдается обратная картина - экспериментальная величина красного сдвига (0.06 эВ) меньше DFT-расчетного значения (0.70 эВ). Последнее расхождение можно объяснить различием в молекулярной геометрии, соответствующих электронных переходов в спектрах излучения и наблюдаемых расчетных значений энергий электронных переходов. Экспериментально полученное значение максимума полосы ФЛ соответствует глобальному минимуму поверхностной потенциальной энергии возбужденного состояния, в то время как предсказанная энергия $S_1 \rightarrow S_0$ перехода соответствует основному состоянию оптимизированной молекулярной структуры. Экспериментальные результаты электрохимических исследований (табл. 3)

предсказывают сдвиг LUMO→НОМО в красную область на 0.1 эВ при переходе от **1** до **2**, что согласуется с данными ФЛ и приведенными рассуждениями. Рассчитанные значения энергий переходов (табл. 4) хорошо согласуются с экспериментальными значениями максимумов полос эмиссии (табл. 5) и согласуются с наблюдаемыми тенденциями.

Таблица 5. Максимумы полос эмиссии λ_{em} , энергия E_{em} и соответствующие электронные переходы для комплексов **1** и **2**

Соединение	λ (nm)	E_{em} (eV)	Переход
1	450	2.76	$S_1 \rightarrow S_0$
	488	2.54	$T_1 \rightarrow S_0$
2	445	2.79	$T_1 \rightarrow S_0$
	460	2.70	$S_1 \rightarrow S_0$

ЭЛ свойства полученных комплексов меди(I) были изучены на модельных OLED-устройствах конфигурации ITO/TPD/Cu-комплекс/BATH/Alq₃/Yb, в которых слой оксида индия, допированного оксидом олова (ITO), выполнял роль анода. Эмиссионный слой состоял из комплекса меди(I), нанесенного методом вакуумного испарения. Дифенил-N,N'-бис(3-метилфенил)-1,1'-бифенил-4,4'-диамин (TPD), 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (BATH) и трис(8-оксихинолинат) алюминия (Alq₃) использовались в качестве дырочно-транспортного, дырочно-блокирующего и электроно-проводящего слоев, соответственно. Слой металлического иттербия выполнял функцию катода.

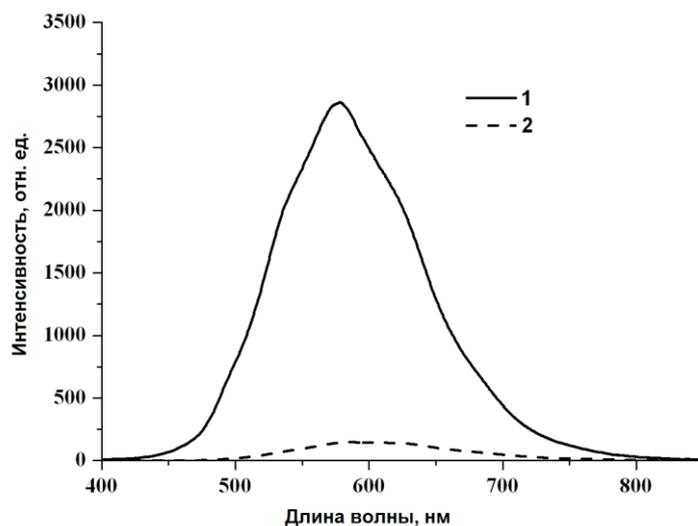


Рис. 11. Спектры ЭЛ для комплексов **1** и **2**.

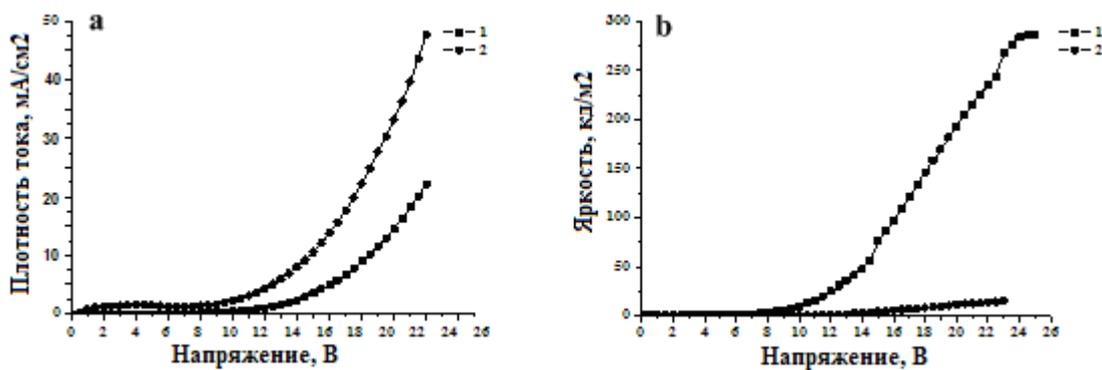


Рис. 12. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) зависимости для OLED-устройств на основе **1** и **2**.

Таблица 6. Рабочие характеристики органических светоизлучающих диодов для **1** и **2**

Соединение	Напряжение включения, В ^а	Яркость, кд/м ²	Эффективность		CIE
			по току, кд/А	по мощности, Лм/Вт	
1	6.5	286 (25)	2.45 (10.5)	0.76(10)	0.52; 0.46
2	7	39 (20)	0.54 (8)	0.27 (8)	0.45; 0.45

^аЯркость >1 кд/м².

Спектры ЭЛ (рис. 11) содержат широкие полосы при 578 нм для **1** и 586 нм для **2**, которые могут быть отнесены к $T_1 \rightarrow S_0$ переходу. По сравнению со спектрами ФЛ полоса эмиссии в спектрах ЭЛ сдвинута в длинноволновую

область на 93 нм и 98 нм для **1** и **2** соответственно. Аналогичное смещение полосы эмиссии ЭЛ в красную область по сравнению с полосой эмиссии ФЛ наблюдалось ранее для комплексов галогенидов меди(I) с фосфиновыми лигандами [22]. Авторы объясняют это тем, что в процессе ЭЛ эмиссия происходит с более низколежащего возбужденного состояния имеющего плоскую геометрию, тогда как в процессе ФЛ эмиссия происходит с более высоколежащего возбужденного состояния, имеющего искаженную тетраэдрическую геометрию. Можно предположить, что батохромный сдвиг полосы эмиссии в спектрах ЭЛ **1** и **2** также вызван изменением геометрии возбужденного состояния комплексов меди(I). OLED-устройства генерируют излучение желто-оранжевого (**1**) и желтого цветов (**2**). Максимальная яркость составила 286 и 39 кд/м² для комплексов **1** и **2** соответственно (табл. 6). Как видно из рис. 12, соединение **1** обладает более высокими зарядо-транспортными свойствами по сравнению с комплексом **2**. Вероятно, в OLED-устройстве на основе комплекса **1** реализуется большая сбалансированность носителей зарядов (электронов и дырок) в эмиссионном слое, что приводит к более эффективной ЭЛ.

2.2. Биядерные ионные комплексы меди(I)

По сравнению с мооядерными соединениями биметаллические комплексы меди(I) и их люминесцентные свойства изучены в значительно меньшей степени. Отличительной особенностью таких соединений является возможная взаимная передача энергии возбуждения между металлоцентрами, в результате которой будет наблюдаться усиление излучательной способности. Исследования в этом направлении находятся на начальном этапе развития. Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать заключение о том, что развитие исследований по синтезу и изучению новых биметаллических комплексов меди(I), как перспективных фото- и электролюминофоров, является важной и актуальной задачей.

2.2.1. Бисдииминовые лиганды, содержащие пиридинилбензимидазольный, бензимидазоллихинолиновый, бензимидазоллиазазольный фрагменты

Как было показано в обзоре литературы, среди медьсодержащих люминофоров одним из самых эффективных эмиттеров в OLED является тетрафторборатный комплекс меди(I) с 2-(2-пиридил)бензимидазолом. Кроме того, введение в бензимидазольный фрагмент других заместителей, например, хинолина и тиазола, позволяет изменять цвет ЭЛ на оранжевый, желтый и зеленый. Поэтому для получения биядерных комплексов на первой стадии были синтезированы новые симметричные и несимметричные бисдииминовые лиганды на основе производных бензимидазола. Синтез проводили через стадию получения калийного производного BenzimidK, при дальнейшем взаимодействии которого с бромсодержащими производными образуются целевые продукты.

Известно, что натриевое или калиевое производные 2-пиридинилбензимидазола получают реакцией гетероцикла с NaH в DMF или с KOH в среде DMF или DMSO и используют в дальнейших синтезах без выделения [38, 57-58]. Мы предприняли попытки получить 2-пиридинилбензимидазолят калия в индивидуальном состоянии и определить его физико-химические характеристики [59]. Установлено, что комплекс **3** образуется при взаимодействии 2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензо[*d*]имидазола (BenzimidH) с гидроксидом калия в растворе DMF при комнатной температуре (схема 2).

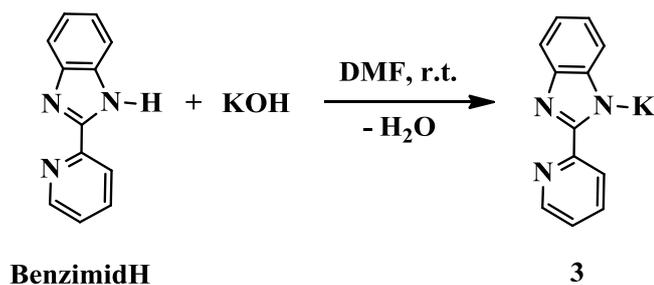


Схема 2.

Реакция завершается в течение 1 ч. После удаления растворителя и кристаллизации продукта из смеси DMF/DME соединение **3** выделено с выходом 73% в виде устойчивого на воздухе бесцветного кристаллического вещества, хорошо растворимого в DMF, DMSO и нерастворимого в THF, DME, гексане. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии соответствуют приведенной формуле.

Строение комплекса **3** установлено методом РСА. В кристалле соединение **3** имеет строение координационного полимера, в котором наблюдаются двумерные цепочки (слои) молекул BenzimidK, расположенные вдоль кристаллографической плоскости $a0c$. Структурообразующими элементами в кристалле являются centrosymmetric димерные фрагменты $[\text{BenzimidK}(1)]_2$ и $[\text{BenzimidK}(2)]_2$, в которых атомы калия отличаются координацией пиридинилбензимидазольных лигандов (рис. 13, табл. 7).

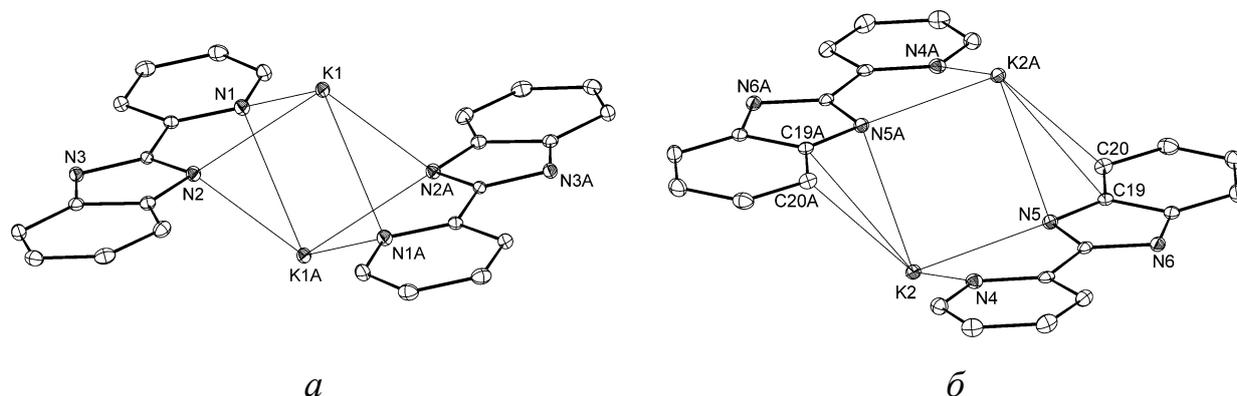


Рис. 13. Строение димерных фрагментов $[\text{BenzimidK}(1)]_2$ (а) и $[\text{BenzimidK}(2)]_2$ (б) в кристалле **3**. Атомы водорода не показаны, тепловые эллипсоиды приведены с 30% вероятностью.

Таблица 7. Избранные длины связей (Å) и углы (град) в комплексе **3**

Связь	Расстояние, Å	Угол	ω , град
K(1)-N(1)	2.8418(13)	N(1)-K(1)-N(2)	59.23(3)
K(1)-N(2)	2.8456(12)	N(2)-K(1)-N(1A)	79.97(3)
K(1)-N(1A)	3.0473(13)	N(1A)-K(1)-N(2A)	55.04(3)

K(1)-N(2A)	3.0358(12)	N(2A)-K(1)-N(1)	80.22(3)
K(1)-N(3C)	2.8910(12)	N(1)-K(1)-N(1A)	106.60(3)
K(1)-N(6)	2.8215(12)	N(2)-K(1)-N(2A)	106.47(3)
K(1)-C(24)	3.3866(14)	N(3C)-K(1)-N(6)	89.63(4)
K(1)...K(1A)	3.5233(6)		
K(2A)-N(3C)	2.8648(12)	N(4)-K(2)-N(5)	60.40(4)
K(2)-N(4)	2.8477(12)	N(4)-K(2)-N(5A)	99.45(4)
K(2)-N(5)	2.7400(12)	N(5A)-K(2)-N(5)	89.63(4)
K(2)-N(5A)	2.8650(13)	K(2)-N(5)-K(2A)	90.37(4)
K(2)-N(6E)	2.8641(13)	N(3C)-K(2A)-N(6B)	94.57(4)
K(2)-C(19A)	3.1575(14)	N(3C)-K(2A)-N(5)	88.68(4)
K(2)-C(20A)	3.3547(15)	N(6B)-K(2A)-N(4A)	75.46(3)
K(2)...K(2A)	3.9771(6)	N(6B)-K(2A)-N(5A)	93.98(4)

В димере $[\text{BenzimidK}(1)]_2$ пиридинилбензимидазольные лиганды симметрично координируются на атомах калия через атомы азота N(1) и N(2) соответственно пиридинового и имидазольного фрагментов. Расстояния K(1)-N(1,2) изменяются в пределах 2.8418(13)-3.0473(13) Å. В димере $[\text{BenzimidK}(2)]_2$ органический лиганд координируется на атоме K(2) посредством атомов N(4) и N(5), а на атоме K(2A) – через атомы бензимидазольного фрагмента N(5) и C(19,20). Расстояния K(2)-N(5) имеют значения 2.7400(12) и 2.8650(13) Å, что несколько меньше аналогичных расстояний K(1)-N(1,2) в $[\text{BenzimidK}(1)]_2$. Расстояния K(2)-C(19,20) составляют соответственно 3.1575(14) и 3.3547(15) Å. Отметим, что расстояния K(1)...K(1A) и K(2)...K(2A) заметно отличаются и равны 3.5233(6) и 3.9771(6) Å соответственно.

Димерные мотивы $[\text{BenzimidK}(1)]_2$ и $[\text{BenzimidK}(2)]_2$ образуют в кристалле соответствующие одномерные цепочки $A\dots A$ и $B\dots B$, в которых реализуется параллельная укладка пиридинилбензимидазольных лигандов по типу «голова-хвост» (рис. 14).

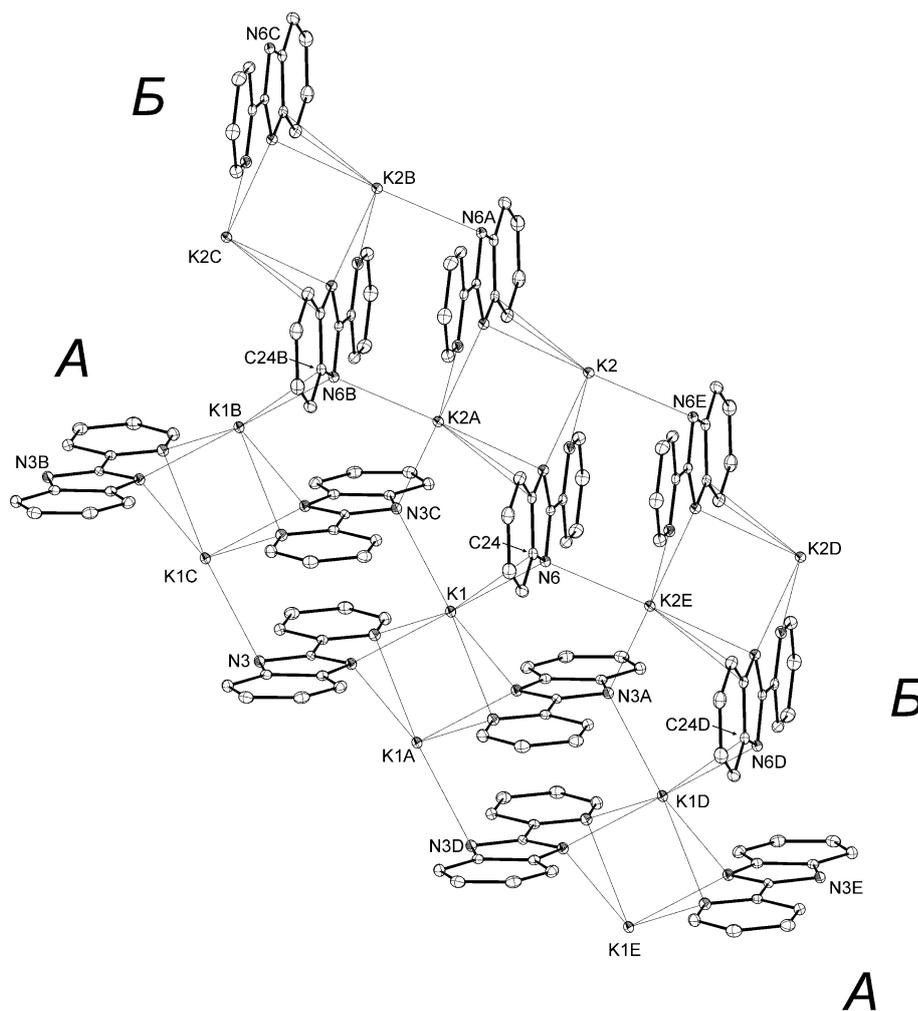


Рис. 14. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса **3**.

Симметричные бисдииминовые лиганды **4** [57] и **5** [60] получены с выходами 68-70% по упрощенной методике согласно схеме 3.

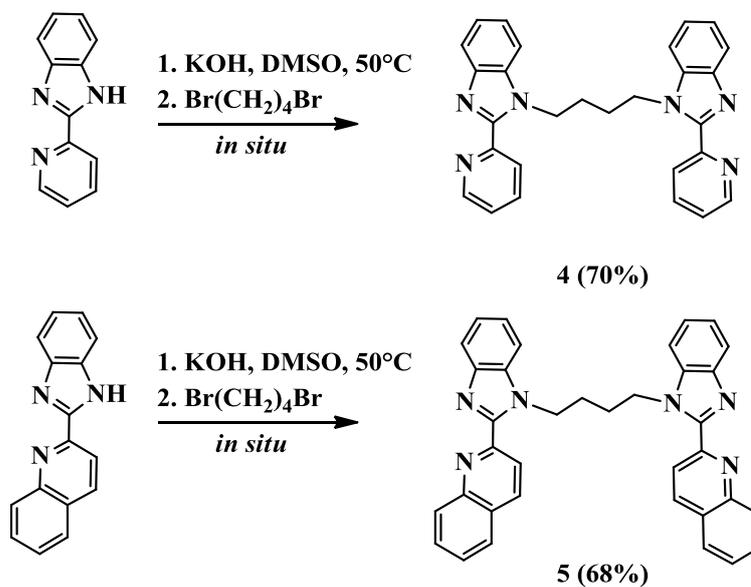


Схема 3.

Выделенные соединения **4** и **5** представляют собой бесцветные мелкокристаллические вещества, хорошо растворимые в DMF, DMSO, CH₂Cl₂, CHCl₃, умеренно растворимые в THF, DME, этаноле и нерастворимыми в гексане. Результаты элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают состав продуктов **4** и **5**. В спектре ЯМР ¹H лиганда **4** сигналы протонов в группировках -CH₂-N и -CH₂-CH₂- проявляются в виде триплетов с хим. сдвигами 4.85 м.д. и 2.01 м.д. соответственно. В случае **5** сигналы протонов в группировках -CH₂-N имеют форму мультиплета 5.12 м.д., а сигналы фрагмента -CH₂-CH₂- наблюдаются также в виде мультиплета 2.31 м.д.

Для получения несимметричных бисдииминовых лигандов на первой стадии были получены соответствующие бромные производные **6** и **7** (схема 4) [59].

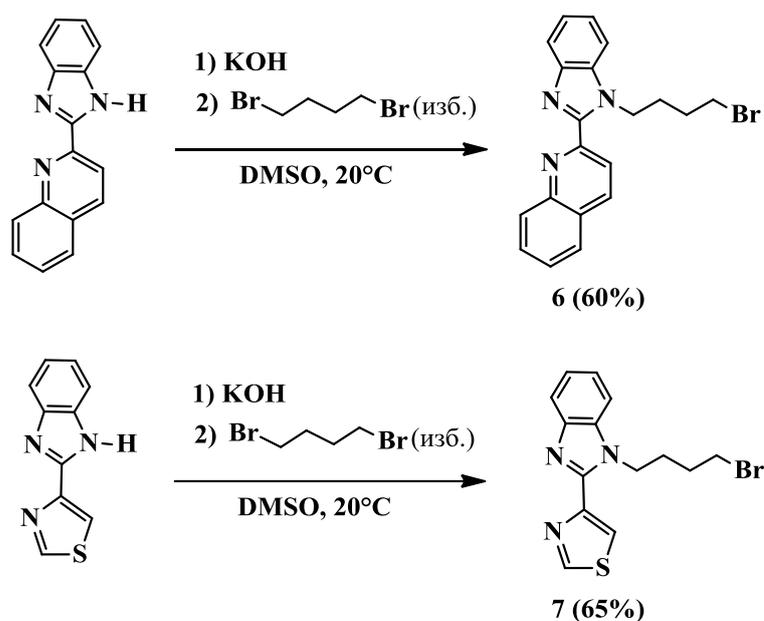


Схема 4.

Соединения **6** и **7** представляют собой светло-желтые маслообразные жидкости. Состав и строение продуктов подтверждены элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией. В спектрах ¹H ЯМР характерные сигналы протонов метиленовых групп, связанных с атомом азота, проявляются в виде триплетов в диапазоне 5.04-4.81 м.д. Сигналы протонов в группировках -CH₂-Br также имеют форму триплетов и наблюдаются в более сильных полях в

диапазоне 3.45-3.39 м.д. Мультиплеты в области 2.24-1.84 м.д. относятся к фрагментам $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

На второй стадии при взаимодействии бромсодержащих производных **6** и **7** с комплексом **3** в растворе DMSO образуются целевые несимметричные бисдииминовые лиганды **8** и **9** (схема 5) [59].

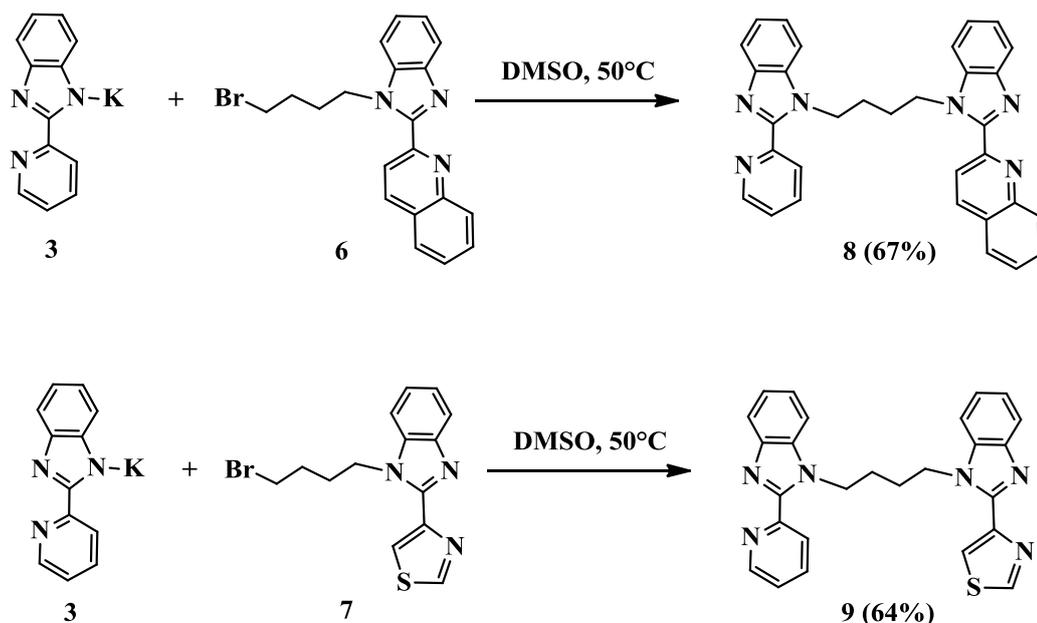


Схема 5.

Соединения **8** и **9** являются бесцветными мелко-кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в DMF, DMSO, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , умеренно растворимыми в THF, DME, этаноле и нерастворимыми в гексане. Результаты элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают состав продуктов **6** и **7**. В спектре ЯМР ^1H лиганда **8** сигналы протонов в группировках $-\text{CH}_2-\text{N}$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ проявляются в виде уширенных синглетов с хим. сдвигами 5.09 м.д. и 2.29 м.д. соответственно. В случае лиганда **9** сигналы протонов в группировках $-\text{CH}_2-\text{N}$ имеют форму триплета (4.85 м.д.) и мультиплета (4.78 м.д.), а сигналы фрагмента $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ наблюдаются в виде мультиплета диапазоне 2.08-1.89 м.д.

Аналогичным образом в соответствии со схемой *b in situ* было получено бисдииминовое производное хинолинбензимидазола **10**.

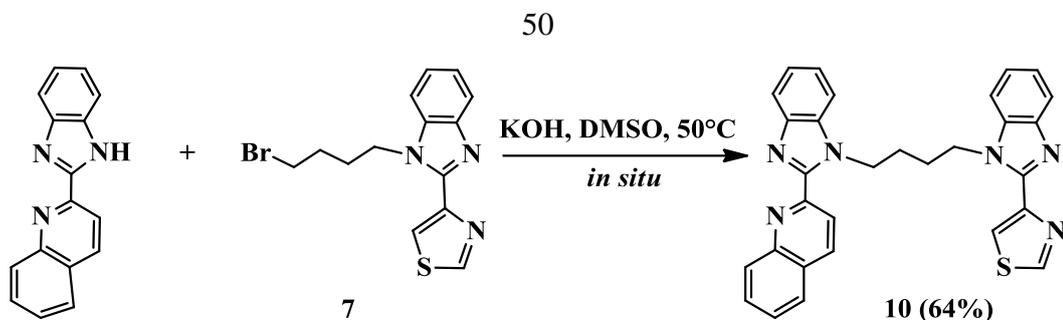


Схема 6.

В спектре ЯМР ^1H лиганда **10** сигналы протонов в группировках $-\text{CH}_2-\text{N}$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ проявляются в виде триплетов с хим. сдвигами 5.09 и 4.83 м.д. и мультиплета 2.15 м.д. соответственно. Полученные бисдииминовые лиганды в дальнейшем были использованы для синтеза биядерных комплексов меди(I).

2.2.2. Биядерные комплексы меди(I) на основе бисдииминовых лигандов

На основе полученных выше бисдииминовых лигандов **4**, **5**, **8-10** синтезированы биядерные комплексы меди(I) (схема 7), проявляющие интенсивную фото- и электролюминесценцию [61].

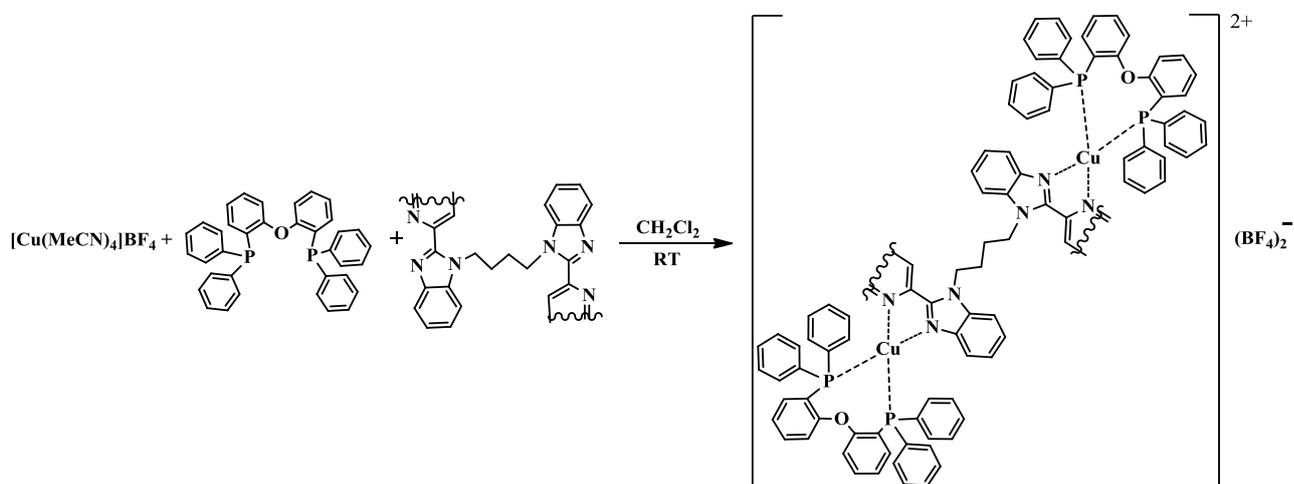


Схема 7. Синтез биядерных комплексов меди(I).

Соединения **11-15** (рис. 15) выделены в виде устойчивых на воздухе твердых веществ желтого (**11** и **14**) и оранжевого цветов **12**, **13** и **15**). Чистота полученных соединений контролировалась методом ВЖХ. Результаты элементного анализа, ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждают состав полученных соединений **11-15**. В спектре ЯМР ^{31}P для симметричных

комплексов **11** и **12** наблюдается один синглет при -11.52 и -11.08 соответственно (атомы фосфора эквивалентны). В случае несимметричных **13-15** в ЯМР ^{31}P присутствуют два сигнала (атомы фосфора неэквивалентны) - -11.79 и -10.58 , -12.30 и -11.48 , -12.30 и -10.93 соответственно, что свидетельствует в пользу гетеролигандных комплексов меди(I).

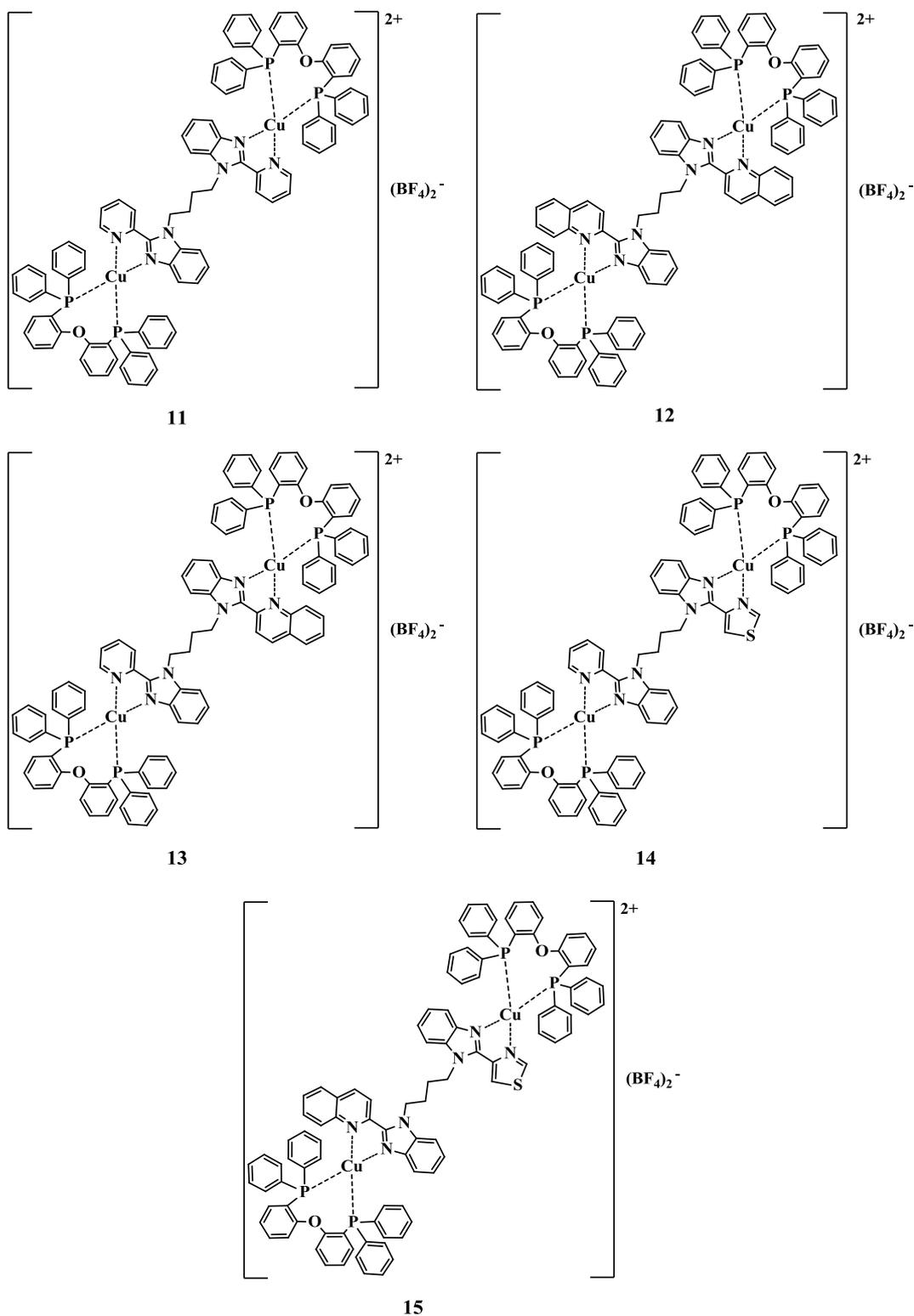


Рис. 15. Структурные формулы биядерных комплексов меди(I).

Изучение фотофизических свойств комплексов **11-15** показало, что в спектрах поглощения содержатся широкие полосы низкой интенсивности в области 325-400 нм, которые, как и аналогичные полосы в спектрах известных комплексов меди [34, 62], могут быть обусловлены переходом с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT) (рис. 16, табл. 8). Полосы в диапазоне 250-325 нм относятся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах фосфиновых и замещенных бензимидазольных лигандах.

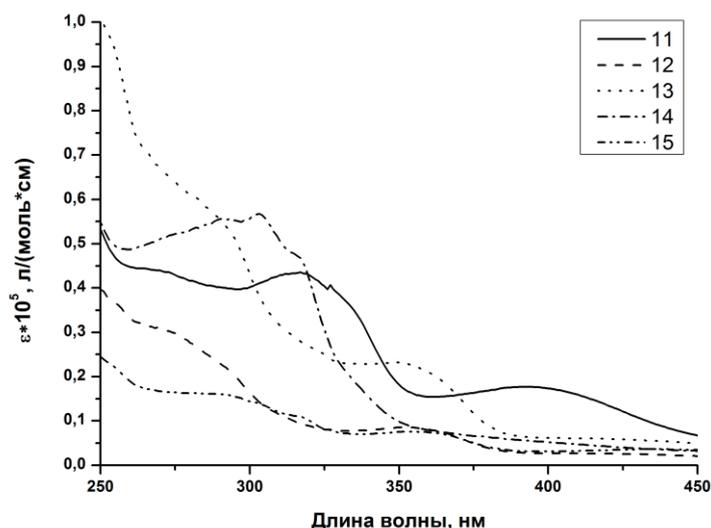


Рис. 16. Спектры поглощения комплексов **11-15** в CH_2Cl_2 ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}).

Таблица 8. Фотофизические характеристики **11-15**

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ нм ($\epsilon \cdot 10^{-5}$ л/(моль \cdot см)), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$, нм, (пленка)
11	272 (0.44), 317 (0.44), 393 (0.18)	534
12	272 (0.30), 355 (0.23), 410 (0.07)	400, 572
13	272 (0.66), 359 (0.08), 410 (0.06)	400, 574
14	285 (пл., 0.54), 305 (пл., 0.57), 320 (пл., 0.42), 400 (0.05)	532
15	290 (0.16), 355 (0.08), 400 (0.03)	400, 577

В спектрах ФЛ соединений **11-15** (рис. 17, табл. 8) в тонких пленках присутствуют широкие полосы в области 532-577 нм, относящиеся к MLCT

переходам. Введение хинолинового фрагмента сдвигает спектр ФЛ в более длинноволновую область. Предполагаем, что, как и в аналогичном комплексе меди(I) с 2-(2-хиолин)бензимидазолом (НОМО→LUMO 2.51 eV) [40], сдвиг максимума ФЛ в оранжевую область обусловлен понижением энергетической щели между основным и первым возбужденным состоянием на 0.14 eV по сравнению с аналогичным комплексом меди(I) с 2-(2-пиридин)бензимидазольным лигандом (НОМО→LUMO 2.65 eV) [63], что соответствует разнице в 40 нм. Такая разница в электронном строении, очевидно, обусловлена природой лигандов, а именно расширением ароматической системы в случае 2-(2-хиолин)бензимидазольного лиганда. Для соединений **12**, **13** и **15** с 2-(2-хиолин)бензимидазольным фрагментом в спектре ФЛ наблюдаются две полосы. Предполагаем, что в данном случае, как и в известных в литературе комплексах меди(I) [64], протекают два процесса: LLCT-переход (Ligand to Ligand Charge Transfer - внутримолекулярный перенос заряда с лиганда на лиганд) (400 нм) и MLCT-переход (570 нм). В спектрах ФЛ **11** и **14** лигандцентрированная эмиссия отсутствует.

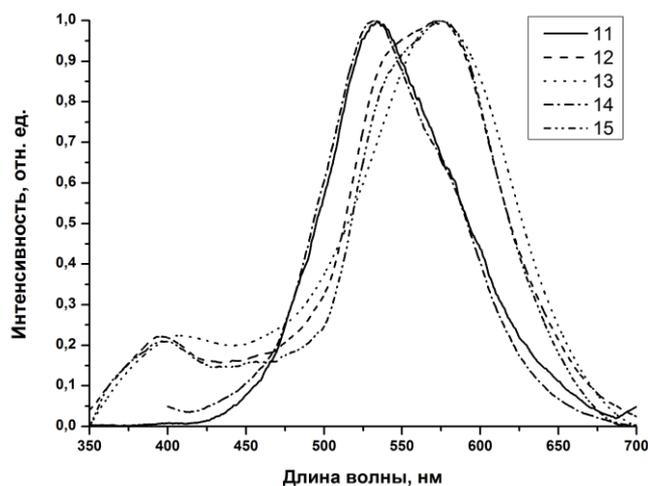


Рис. 17. Спектры ФЛ соединений **11-15** в тонких пленках, $\lambda_{ex} = 320$ нм.

Следует отметить, что в дегазированном растворе CH_2Cl_2 комплексы меди(I) **11-15**, как и все последующие, включая медьсодержащие полимеры, не проявляют люминесцентные свойства. Согласно литературным данным, при переходе от растворов к твердым состояниям происходит подавление

безизлучательной релаксации состояний MLCT, что согласуется с увеличением времен жизни возбужденного состояния и квантовых выходов ФЛ. Уменьшение безизлучательных потерь при переходе от раствора к твердому образцу можно объяснить следующим образом: в твердом состоянии по сравнению с раствором снижена вероятность искажения геометрии возбужденного состояния от тетраэдрической к плоско-квадратной, а также уменьшением колебательных движений молекул, приводящих к рассеиванию энергии [65].

Электролюминесцентные свойства синтезированных комплексов меди(I) исследованы на модельных трехслойных OLED-устройствах конфигурации ITO/Cu-комплекс(5-20 мас. %):PVK/BATH/Alq₃/Yb. Эмиссионный слой состоял из комплекса меди(I), допированного в матрицу PVK с различным содержанием допанта 5, 10 и 20 мас. %. В спектрах ЭЛ (рис. 18) присутствуют полосы низкой интенсивности в области 400-450 нм, относящиеся к эмиссии PVK, что свидетельствует о неполной передачи энергии с матрицы на комплексы меди(I), и полосы MLCT-перехода в комплексах меди(I) при 530-540 нм (соединения **11-14**) и 580 нм для комплекса **15**. Максимальная яркость OLED-устройств в каждой серии образцов достигнута для массовой концентрации допанта (комплекса меди(I)) в PVK равной 5%. Яркость органического светоизлучающего диода составила более 1100 кд/м², дальнейшее увеличение содержания люминесцентного комплекса меди(I) приводит к снижению яркости до 500-600 кд/м² (табл. 9). По всей видимости, в данном случае играет немаловажную роль концентрационное тушение, имеющее место в данном случае. OLED-ячейки генерируют излучение оранжевого, желтого и желто-зеленого цветов. В случае комплексов с 2-(2-пиридин)бензимидазольным фрагментом, OLED генерирует излучение желтого цветов, для 2-(2-хинолин)бензимидазола - оранжевого, присутствие тиабендазола сдвигает спектр в желто-зеленую область (табл. 9).

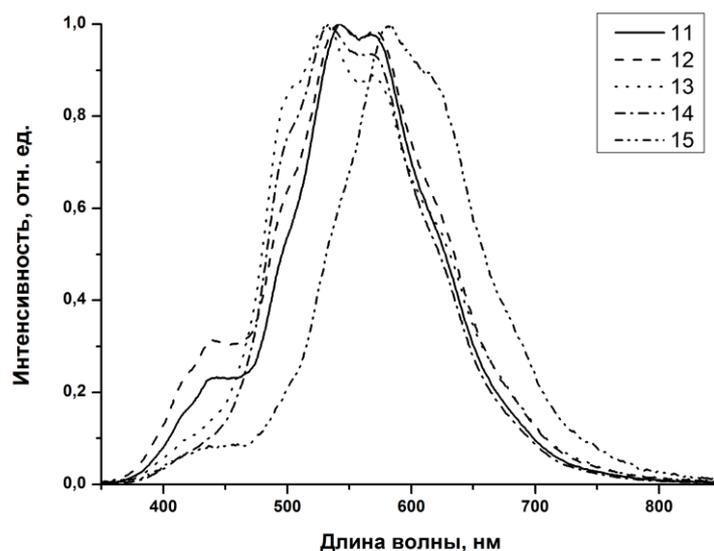


Рис. 18. Спектры ЭЛ светодиодов на основе соединений **11-15**.

Согласно вольт-амперным зависимостям (рис. 19), наилучшей проводимостью обладают комплексы **11-13**. Введение тиабендазольного фрагмента заметно уменьшает зарядо-проводящие свойства комплексов **14** и **15**. Однако, сравнение максимальных эффективностей по току и по мощности для OLED на основе **11-15** при концентрации допанта 5 мас.% показало, что для комплекса **15** эти значения максимальны и составляют 2.47 кд/А и 0.28 Лм/Вт при 28 В соответственно.

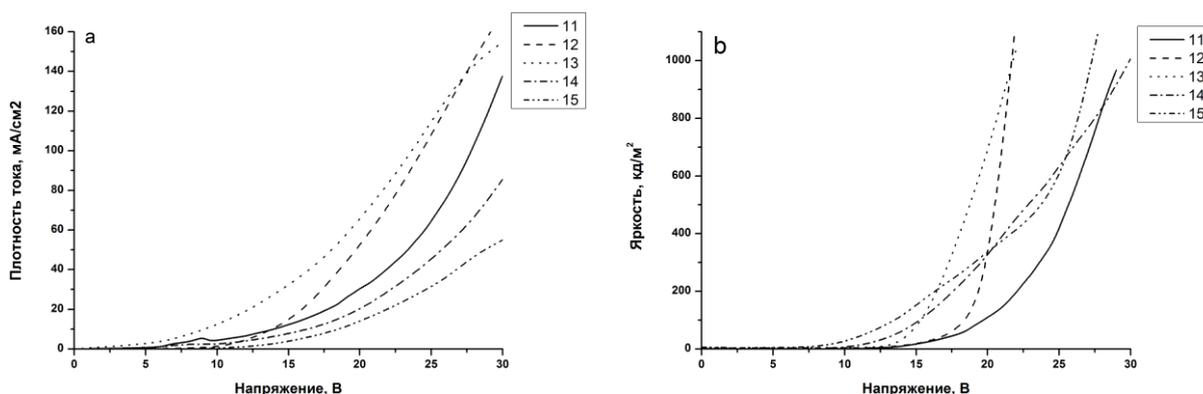
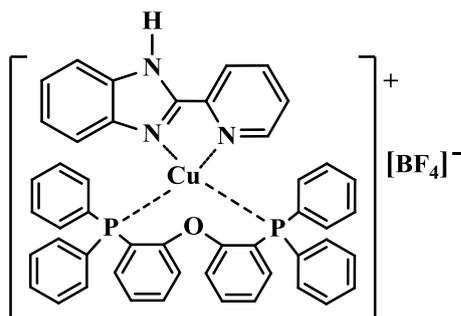


Рис.19. Вольт-амперные (a) и вольт-яркостные (b) характеристики светодиодов на основе соединений **11-15**.

Таблица 9. ЭЛ характеристики соединений 11-15

Соединение	масс.% в PVK	Яркость, кд/м ²	Напряжение включения, В	Максимальная эффективность		CIE (x, y)
				по току, кд/А	по мощности, Лм/Вт	
11	5	1123 (30)	15	0.97 (30)	0.11 (21)	0.42, 0.45
	10	548 (30)	14	0.57 (28)	0.05 (14)	0.41, 0.47
	20	430 (30)	14	1.39 (19)	0.88 (16)	0.47, 0.46
12	5	1155 (22)	14	1.61 (22)	0.23 (22)	0.39, 0.41
	10	518 (30)	14	0.94 (21)	0.15 (18)	0.385, 0.42
	20	561 (24)	12	0.435 (20)	0.075 (18)	0.48; 0.41
13	5	1042 (22)	6	1.25 (22)	0.18 (22)	0.53; 0.45
	10	534 (30)	8	3.52 (12)	0.92 (12)	0.55; 0.39
	20	639 (26)	4	2.03 (18)	0.35 (18)	0.52; 0.41
14	5	1134 (29)	8	1.25 (16)	0.26 (14)	0.38, 0.46
	10	1033 (30)	10	1.71 (20)	0.27 (20)	0.37, 0.46
	20	882 (18)	8	0.65 (16)	0.13 (16)	0.35, 0.46
15	5	1166 (28)	4	2.47 (28)	0.28 (28)	0.46; 0.39
	10	500 (20)	6	0.93 (16)	0.18 (16)	0.51; 0.41
	20	618 (28)	6	2.63 (18)	0.46 (18)	0.55; 0.40

С целью сравнить ЭЛ характеристики биядерных и моноядерных комплексов меди(I) было создано аналогичное модельное устройство OLED на основе известного комплекса меди(I) с 2-(2-пиридин)бензимидазолом **16**, ЭЛ свойства которого ранее не были изучены [63].



16

OLED-ячейки были получены в идентичных условиях, с типовой конфигурацией и одинаковыми толщинами. Массовая концентрация допанта (соединения **16**) в PVK составляла 5 мас. %, что согласуется с аналогичным содержанием комплексов **11-15**, для которого были получены наилучшие ЭЛ характеристики. В спектре ЭЛ (рис. 20) также присутствует полоса MLCT-

перехода в комплексе **16** при 573 нм и полоса низкой интенсивности в диапазоне 400-450 нм, относящаяся к эмиссии PVK.

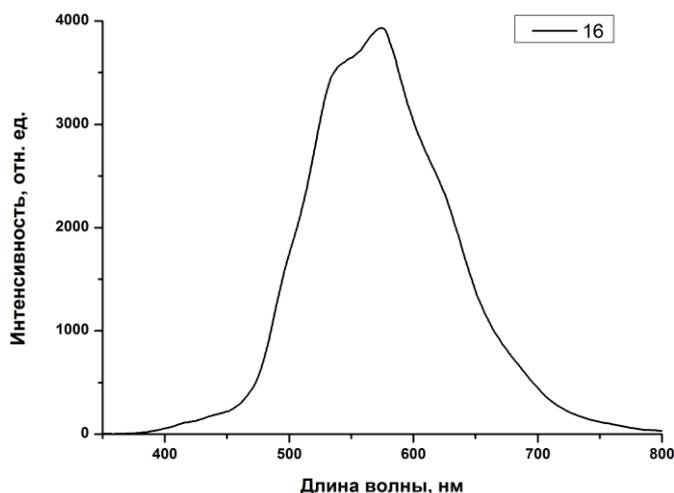


Рис. 20. Спектр ЭЛ светодиода на основе соединения **16**.

Яркость OLED составила 3932 кд/м² (22 В), что более чем в три раза превышает максимальную яркость органических светоизлучающих диодов на основе полученных биядерных комплексов **11-15**. Кроме того, для мооядерного комплекса **16** достигнуты лучшие значения эффективности по току (5.9 кд/А) и по мощности (1.4 Лм/Вт) (табл. 10). Зарядо-проводящие свойства для соединения **16** также заметно улучшились. Устройство генерирует излучение желтого цвета с координатами цветности (0.46; 0.46).

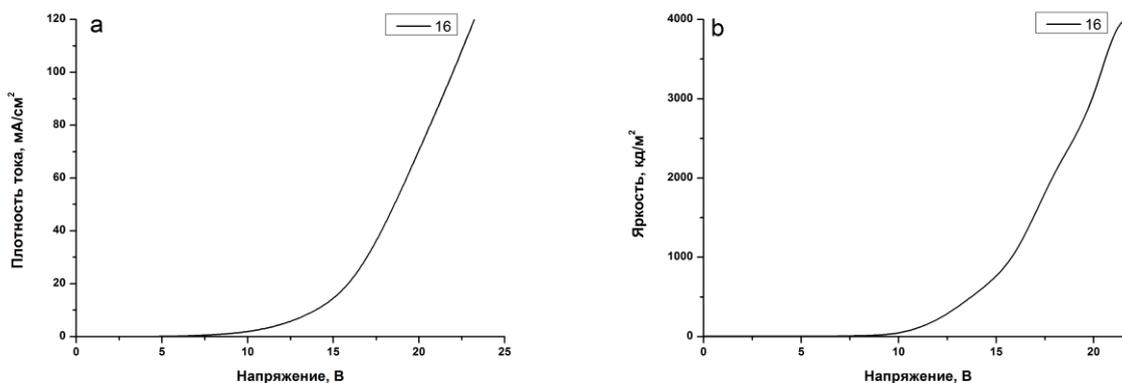


Рис. 21. Вольт-амперная (а) и вольт-яркостная (б) характеристика светодиода на основе соединения **16**.

Таблица 10. ЭЛ характеристики соединения 16

Соединение	масс.% в PVK	Яркость, кд/м ²	Напряжение включения, В	Максимальная эффективность		CIE (x, y)
				по току, кд/А	по мощности, Лм/Вт	
16	5	3932 (22)	4	5.9 (14)	1.3 (14)	0.46; 0.46

Таким образом, можно сделать вывод, что моноядерные ионные комплексы меди(I) с дииминовыми лигандами являются более перспективными люминофорами, по сравнению с биядерными. Поэтому для дальнейшей функционализации норборненом и введения в полимерную цепь были выбраны моноядерные комплексы меди(I).

2.3. Медьсодержащие сополимеры на основе норборненовых мономеров. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства

Известно, что ряд низкомолекулярных комплексов меди(I) обладает эффективными электролюминесцентными свойствами [3]. Сведения об электролюминесцентных медьсодержащих полимерах к моменту начала наших исследований отсутствовали.

В соответствии с общей целью работы при выполнении исследований необходимо было решить три основные задачи. Первая заключалась в разработке методов синтеза и получении новых органических и медьсодержащих норборненовых мономеров. Вторая задача состояла в получении методом метатезисной полимеризации медьсодержащих карбоцепных сополимеров и изучении их фото- и электролюминесцентных свойств. Третья задача заключалась в установлении зависимостей между составом и строением полученных полимерных материалов и их люминесцентными характеристиками. Благодаря решению последней задачи

удалось синтезировать медьсодержащие полимерные эмиттеры с наиболее эффективными электролюминесцентными свойствами.

Одними из наиболее активных мономеров в реакциях ROMP являются производные норборнена. Такие мономеры легко синтезируются реакцией Дильса-Альдера с участием циклопентадиена и активированных олефинов. Поэтому в данной работе для получения люминесцентных медьсодержащих полимеров используются мономеры на основе норборнена.

Выбор метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP – Ring-Opening Metathesis Polymerization) обусловлен тем, что, как правило, такие процессы легко протекают при комнатной температуре в режиме контролируемой живой полимеризации и позволяют получать самые разнообразные полимеры с узким молекулярно-массовым распределением и заданными молекулярными массами [66]. В качестве катализаторов реакций ROMP используются карбеновые комплексы рутения (катализаторы Граббса I, II, и III поколений) и алкилиденные комплексы молибдена и вольфрама (катализаторы Шрока). В данной работе использованы катализаторы Граббса, поскольку, в отличие от молибденовых и вольфрамовых катализаторов, они устойчивы на воздухе и менее чувствительны к функциональным группам.

2.3.1. Комплекс меди(I) с норборнензамещенным пиразолонатным лигандом и полимеры на его основе

С целью получения карбоцепных медьсодержащих полимерных эмиттеров на следующем этапе работы была проведена функционализация норборненом полученных ранее комплексов меди(I), проявивших ФЛ и ЭЛ свойства. Медьсодержащий мономер **17** получали в соответствии со схемой 8. При взаимодействии NBE-RMPH с *трет*-бутоксидом меди в присутствии бис(2-дифенилфосфино)фенилового эфира (DPEphos) в растворе THF при комнатной температуре образуется целевой норборненсодержащий комплекс меди(I) **17**. Время реакции составило 3 часа. Полученное соединение хорошо

растворяется в CHCl_3 , CH_2Cl_2 , ограниченно растворяется в метаноле. Состав соединения подтвержден элементным анализом, ИК- и ЯМР-спектроскопией.

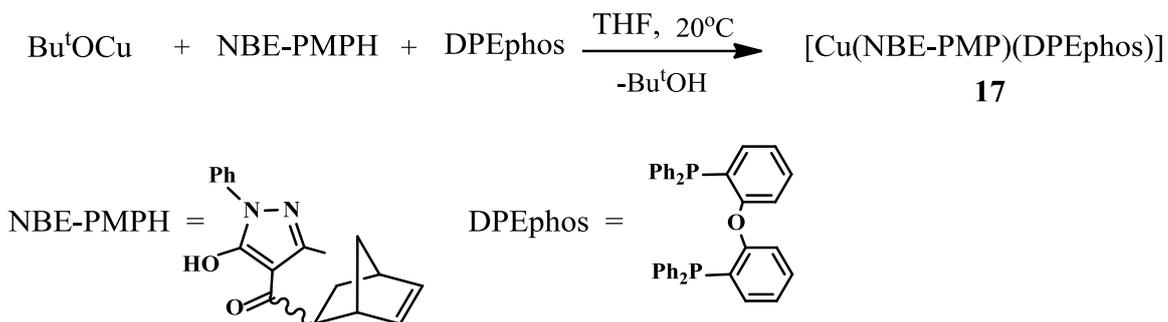


Схема 8. Синтез соединения **17**.

Полученный медьсодержащий мономер вступает в реакцию ROMP. Для получения медьсодержащих сополимеров в качестве сомономера были использованы карбазолсодержащее производное 9-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-9*H*-карбазол (NBE(CH₂)₅carb) и (NBEC(O)carb), поскольку известно, что введение карбазольных групп в полимерные эмиттеры улучшает их зарядо-транспортные свойства и электролюминесцентные характеристики [4]. Сополимеризация протекает в присутствии катализатора Граббса III поколения при комнатной температуре и приводит к образованию целевых медьсодержащих сополимеров с высокими выходами (схема 9):

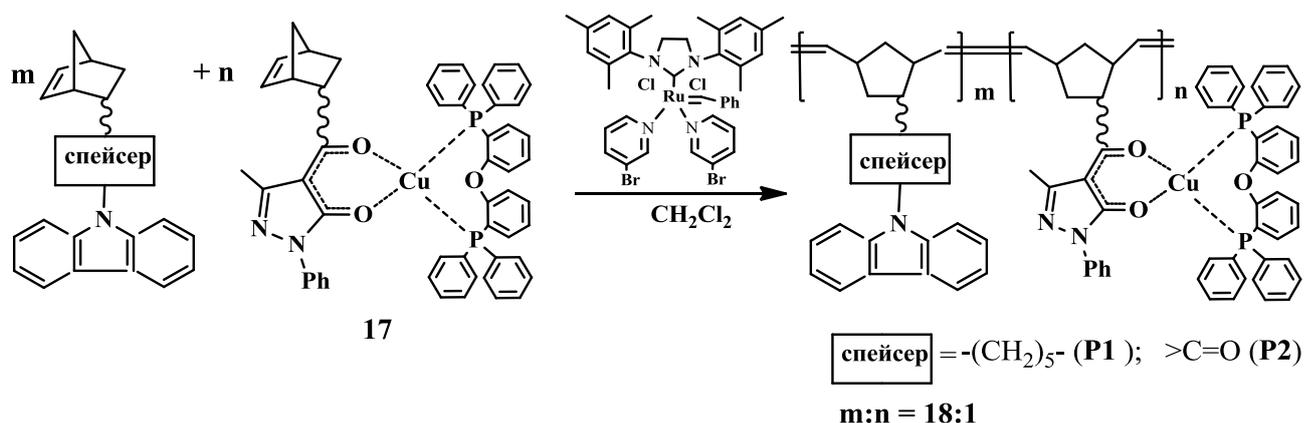


Схема 9.

Соотношение карбазол- и медьсодержащего мономеров $m:n$ составляло 18:1. Данное соотношение было выбрано исходя из наиболее часто используемой концентрации допанта комплекса меди(I) в полимерной матрице согласно литературным данным. Количество катализатора составляло 1.0 моль % по отношению к общему количеству мономеров. Методом тонкослойной

хроматографии установлено, что реакции сополимеризации завершаются за 6 часов. Выделенные сополимеры представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества бледно-желтого цвета, хорошо растворимые в ТГФ, CH_2Cl_2 , CHCl_3 . Молекулярно-массовые характеристики сополимеров **P1** и **P2** приведены в таблице 11.

Таблица 11. Молекулярно-массовые характеристики сополимеров **P1**, **P2**

Сополимер	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
P1	27600	16400	1.7
P2	20800	13900	1.5

В спектрах поглощения медьсодержащих полимерных продуктов **P1**, **P2** (Рис. 22, Табл. 12) присутствуют полосы в диапазоне 250-350 нм, относящиеся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах карбазольных групп, фосфиновых и замещенных пиразолонатных лигандах.

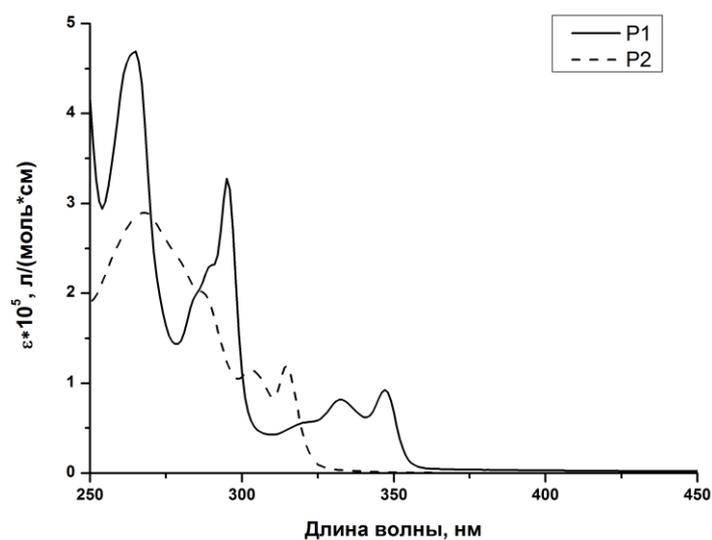


Рис. 22. Спектры поглощения сополимеров **P1**, **P2** в CH_2Cl_2 ($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}).

Таблица 12. Фотофизические характеристики **P1**, **P2**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ нм ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$ л/(моль \cdot см)), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм, (пленка)
P1	264 (4.67), 290 (2.31), 295 (3.28), 322 (пл, 0.57), 333 (0.82), 347 (0.93)	450, 490
P2	234 (5.89), 269 (2.89), 287 (пл, 2.01), 303 (1.15), 315 (1.19)	450, 490

Мономер **17** и сополимеры **P1** и **P2** обладают ФЛ свойствами при комнатной температуре в твердом состоянии. В спектре эмиссии комплекса **17** (рис. 23) присутствуют широкие полосы с максимумами при 450 и 490 нм (табл. 12). По всей видимости, в данном случае так же, как и в комплексах **1** и **2**, имеют место $T_1 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$ переходы, обладающие разными значениями энергий.

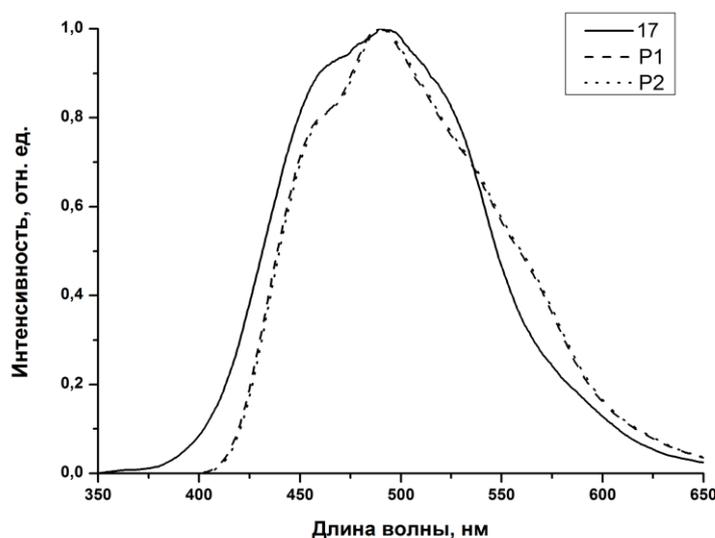


Рис. 23. Спектры ФЛ соединений **17**, **P1**, **P2** в тонких пленках, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

В спектрах ФЛ сополимеров **P1** и **P2** (рис. 23), вероятно, происходит суперпозиция полос эмиссии низко-энергетических эксимеров карбазольных групп и комплексов меди(I), связанных с полимерной цепью.

На основе полученных сополимеров **P1** и **P2** были изготовлены модельные трехслойные OLED-устройства конфигурации ITO/Cu-

сополимер/VATN/Alq₃/Yb. Однако, полимеры **P1** и **P2** на основе нейтрального комплекса меди(I) **17** не обладают ЭЛ свойствами.

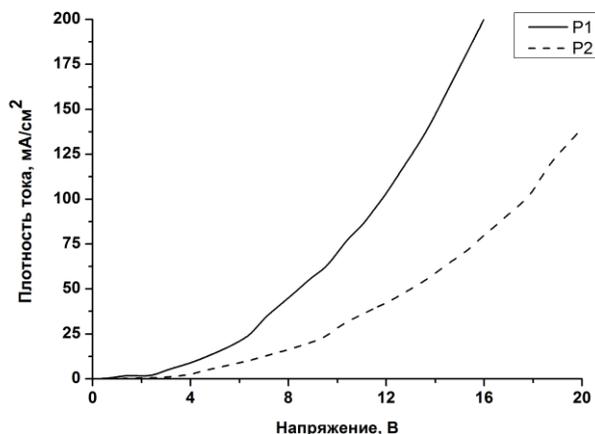


Рис. 24. Вольт-амперные характеристики светодиодов на основе сополимеров **P1**, **P2**.

Вольт-амперные характеристики светодиодов (рис. 24) показывают, что **P1** и **P2** обладают достаточно высокими зарядо-проводящими свойствами, однако, отсутствие люминесценции свидетельствует о том, что передача энергии возбуждения на люминесцентные медьсодержащие звенья неэффективна. По всей видимости, присутствие карбазольной матрицы в случае сополимеров **P1** и **P2** приводит к несбалансированности носителей зарядов в эмиссионном слое, в результате чего рекомбинация электронов и дырок происходит вне эмиссионного слоя. Подтверждением этого может служить то, что OLED-устройства, полученные методом вакуумного испарения (матрица отсутствует), на основе низко-молекулярных комплексов **1** и **2** с пиразолонатным лигандом генерируют ЭЛ с заметной яркостью.

2.3.2. Комплексы меди(I) с норборнензамещенным фенилимидазофенантролиновым лигандом и полимеры на их основе

Недавно сообщалось о синтезе и эффективных фотолюминесцентных (ФЛ) свойствах комплекса меди(I) с 1-этил-2-фенил-имидазо[4,5-f]-1,10-фенантролиновым лигандом [62]. Для получения аналогичного норборненсодержащего производного меди, способного выступать в роли медьсодержащего мономера, нами были использованы два альтернативных пути, приведенные на схеме 10 [67]:

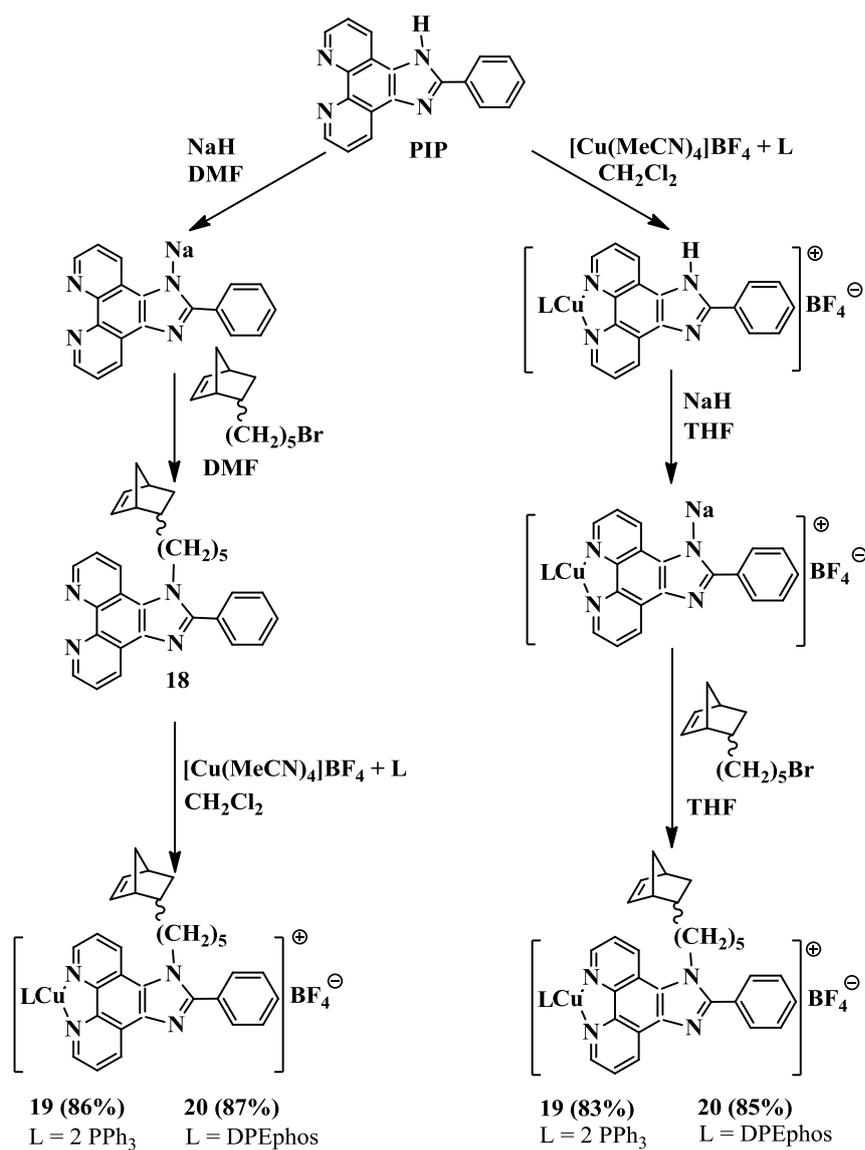


Схема 10.

Исходным реагентом в обоих случаях служит 1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-пентил)-2-фенил-1H-имидазо[4,5-f]-1,10-фенантролин (PIP). По первому методу первоначально синтезируется норборнезамещенный фенантролиновый лиганд **18**, последующее взаимодействие которого с ацетонитрильным

комплексом меди в присутствие трифенилфосфина или бис(2-дифенилфосфино)фенилового эфира (DPEphos) приводит к образованию целевых медьсодержащих мономеров **19** и **20**. По второму способу на начальной стадии синтезируются комплексы меди с лигандом PIP. Затем, водород в имидазольном кольце дииминового лиганда, связанного с медью, замещается на норборненовый фрагмент. В результате образуются комплексы **19** и **20**.

Соединения **19** и **20** выделены в виде устойчивых на воздухе твердых веществ желтого цвета. По данным ЯМР спектроскопии комплексы представляют собой смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров с соотношением 80:20.

Для получения медьсодержащих сополимеров в качестве сомономера было использовано карбазолсодержащее производное NBE(CH₂)₅carb. Сополимеризация протекает в присутствии катализатора Граббса III поколения при комнатной температуре и приводит к образованию целевых медьсодержащих сополимеров с высокими выходами (схема 11) [67]:

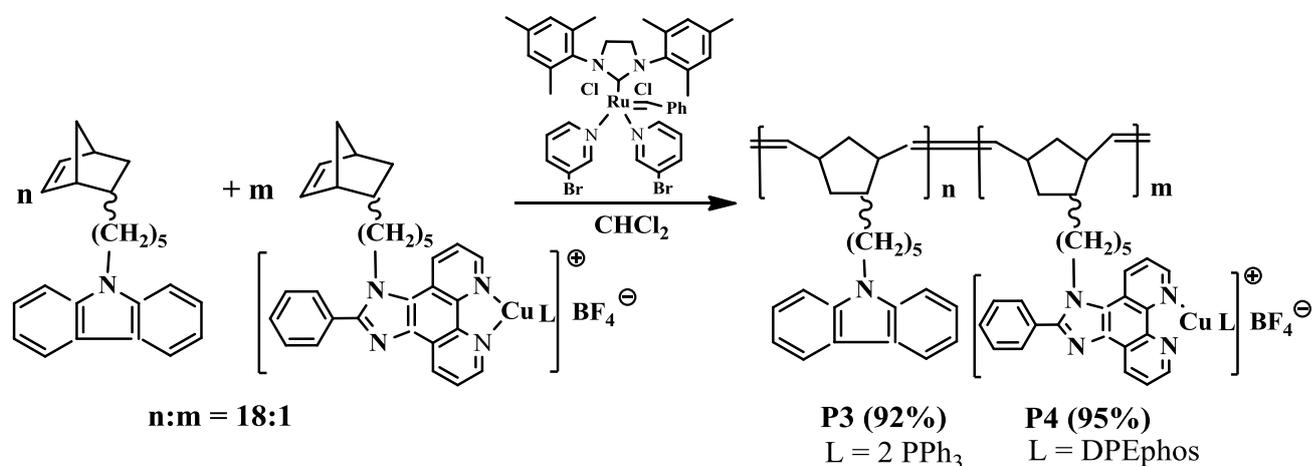


Схема 11.

Количество катализатора составляло 1.0 моль % по отношению к общему количеству мономеров. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что реакции сополимеризации завершаются за 6 часов. Выделенные сополимеры **P3-P4** (Табл. 13) представляют собой устойчивые на воздухе

твердые вещества желтого цвета, хорошо растворимые в ТГФ, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , что отвечает требованиям для пленкообразования в OLED-устройствах.

Таблица 13. Молекулярно-массовые характеристики и температуры разложения сополимеров **P3**, **P4**

Сополимер	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$
P3	33460	20950	1.60	293
P4	23200	12170	1.91	338

^a Температура при 5 % потере веса.

Изучение фотофизических свойств полученных соединений показало, что электронные спектры поглощения медьсодержащих мономеров **19**, **20** и полимерных продуктов **P3**, **P4** (рис. 25, табл. 14) аналогичны и содержат набор полос в диапазоне 250-350 нм, относящихся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах фосфиновых и замещенных фенантролиновых лигандов и карбазольных фрагментов. Широкие полосы более низкой интенсивности в области 350-400 нм, как и аналогичная полоса в спектрах известных комплексов меди с фенантролиновыми лигандами [34, 62] обусловлена MLCT-переходом.

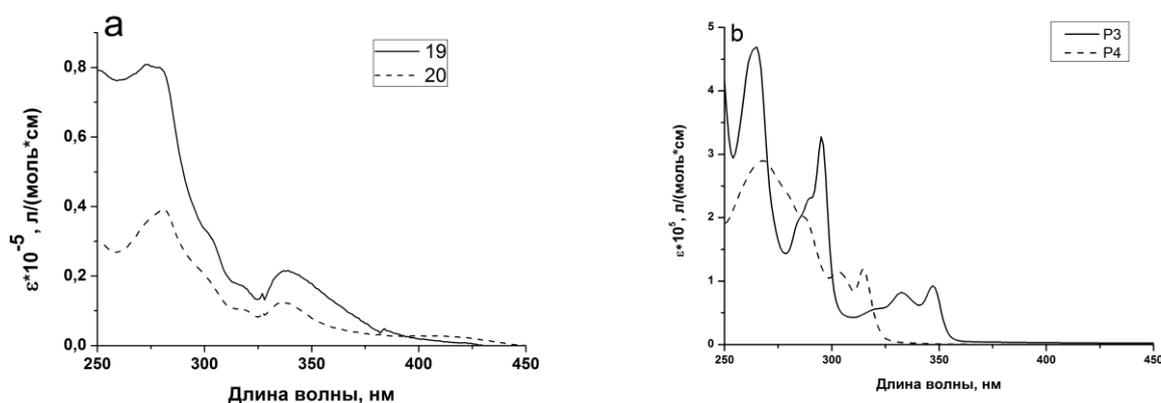
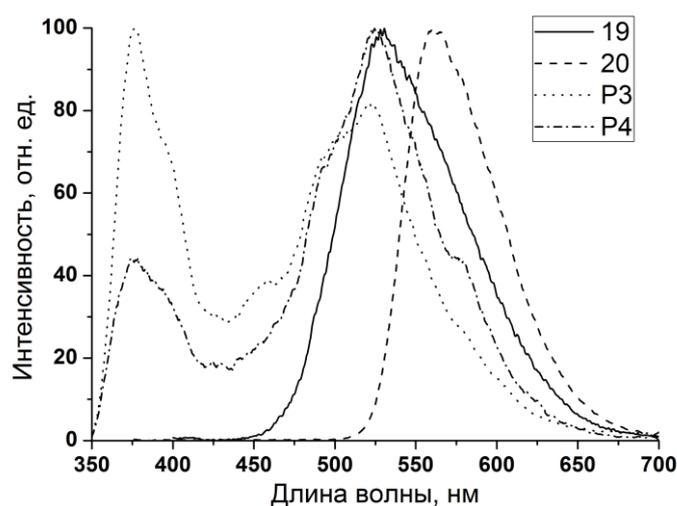


Рис. 25. Спектры поглощения комплексов **19**, **20** (а) и сополимеров **P3**, **P4** (b) в CH_2Cl_2 .

Таблица 14. Фотофизические характеристики **19**, **20**, **P3**, **P4**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ нм ($\varepsilon \cdot 10^{-5}$ л/(моль \cdot см)), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм, (пленка)
19	275 (0.80), 300 (пл, 0.33), 318 (пл, 0.10), 338 (0.21), 420 (пл, 0.008)	530
20	280 (0.39), 302 (пл, 0.19), 318 (пл, 0.10), 337(0.12), 420 (пл, 0.02)	560
P3	267 (4.70), 284 (3.00), 296 (3.26), 319 (пл, 1.03), 335 (1.43), 347 (1.53)	375, 520
P4	265 (4.28), 285 (1.97), 296 (2.88), 320 (пл, 0.55), 333 (0.79), 347 (0.89)	375, 525

Спектры ФЛ мономеров **19**, **20** и сополимеров **P3**, **P4** (рис. 26, табл. 14) в тонких пленках содержат широкие полосы в области 520-560 нм, относящиеся к MLCT переходам.

Рис. 26. Спектры ФЛ соединений **19**, **20**, **P3**, **P4** в тонких пленках, $\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм.

В спектрах сополимеров наблюдаются также полосы высокоэнергетических эксимеров карбазольных групп (375-380 нм) [68], что свидетельствует о неполной передаче энергии возбуждения с полимерной матрицы на люминофорные комплексы меди.

Для изучения ЭЛ свойств синтезированных медьсодержащих сополимеров были изготовлены модельные трехслойные OLED-устройства конфигурации ITO/Cu-сополимер/BATH/Alq₃/Yb. Спектры ЭЛ сополимеров **P3** и **P4**, а также рабочие характеристики OLED-устройств на их основе, представлены на рисунках 27, 28 и в табл. 15.

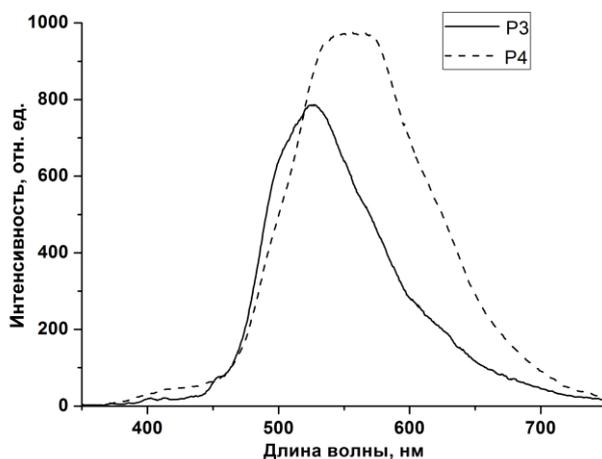


Рис. 27. Спектры ЭЛ светодиодов на основе **P3** и **P4**.

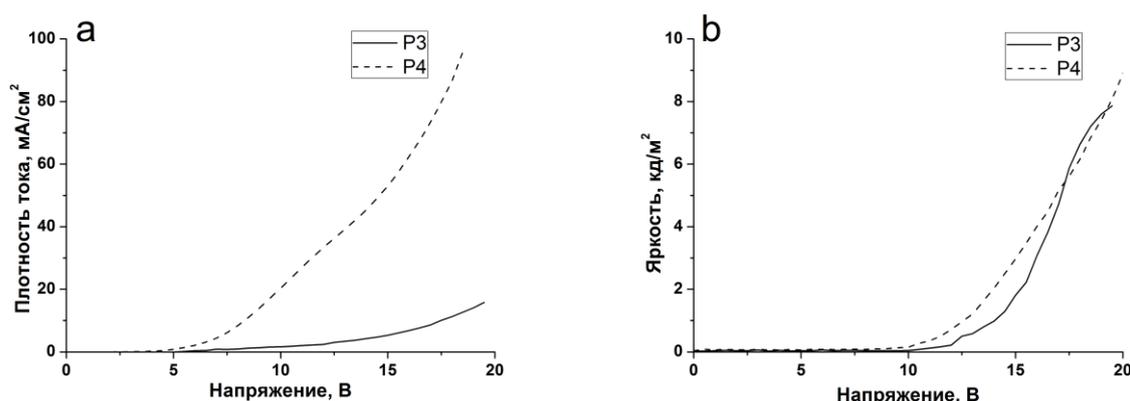


Рис. 28. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе сополимеров **P3**, **P4**.

Таблица 15. Характеристики органических светодиодов на основе полимеров **P3-P4**

Сополимер	Максимальная яркость, кд/м ²	Напряжение включения, В	Максимальная эффективность		Координаты цветности в диаграмме CIE (x;y)
			по току, кд/А	по мощности, лм/Вт	
P3	8 (19)	14	0.06 (18)	0.01 (18)	0.30; 0.53
P4	10 (20)	12	0.04 (18)	0.007 (18)	0.42; 0.48

В спектрах ЭЛ наблюдаются широкие полосы с максимумами при 525 нм (**P3**) и 560 нм (**P4**), относящиеся к MLCT переходам в комплексах меди, связанных с полимерной цепью. Отсутствие эмиссии полимерной матрицы свидетельствует об эффективной передаче энергии возбуждения с карбазольных фрагментов на медьсодержащие люминесцентные центры по механизму Форстера [69]. Полоса эмиссии в спектре ЭЛ сополимера **P4** с DPErphos лигандами у атома меди смещена в длинноволновую область на 35 нм по сравнению с эмиссией сополимера **P3**, содержащего люминофорные комплексы меди с PPh₃ лигандами. Аналогичное смещение полос эмиссии наблюдается в спектрах ЭЛ низкомолекулярных комплексов меди с PPh₃ и DPErphos лигандами [36]. Авторы объясняют данный факт различием электронного строения комплексов меди(I) в зависимости от фосфиновых лигандов. Так для комплексов меди(I) с DPErphos энергетическая щель ΔE между основным и возбужденным состоянием меньше на 0.1 эВ, чем для PPh₃, притом, что НОМО остается на одном и том же уровне (5.55 эВ), в связи с этим спектр эмиссии сдвигается в более длинноволновую область [36]. OLED-устройства на основе сополимеров **P3** и **P4** генерируют излучение зеленого и желтого цветов соответственно (табл. 15). Согласно вольт-амперным зависимостям (рис. 28а), зарядо-проводящие свойства **P3** на порядок выше по сравнению с **P4**. Однако, оба светодиода на основе сополимеров **P3** и **P4** показали невысокую яркость свечения (8 кд/м² при 19 В (**P3**), и 10 кд/м² при 20 В (**P4**)) и низкие эффективности по току (<0.1 кд/А) и по мощности (<0.01 Лм/Вт) (табл. 15). Вероятно, это связано с тем, что релаксация возбужденных состояний комплексов меди в процессе электролюминесценции протекает в значительной степени безызлучательным путем.

Повышение эффективности полимерных эмиттеров, очевидно, может быть достигнуто путем изменения лигандного окружения в люминофорных комплексах меди, а также оптимизацией соотношения зарядо-проводящих и люминесцентных звеньев. Для дальнейших исследований в качестве фосфинового лиганда в комплексах меди(I) был выбран бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир, поскольку согласно имеющимся в литературе сведениям [36] комплексы одновалентной меди(I) на его основе проявляют лучшие электролюминесцентные характеристики.

2.3.3. Комплекс меди(I) с норборнензамещенным пиридинилбензимидазольным лигандом и полимеры на его основе

Из литературных данных известно, что комплексы меди(I) с 2-(2-пиридин)бензимидазолом демонстрируют рекордные значения яркости в OLED-устройствах [38]. В связи с этим, нами был синтезирован двумя путями (схема 12) новый норборненсодержащий комплекс меди **22** [70]. Согласно первому пути на первой стадии по упрощенной методике с более высоким выходом (70%) был получен известный норборненсодержащий пиридинилбензимидазольный лиганд **21** [71]. В процессе реакции образуется описанное выше калийное производное 2-пиридинилбензимидазола, при взаимодействии которого (*in situ*) с NBE(CH₂)₅Br образуется соединение **21**, последующая реакция последнего с ацетонитрильным комплексом меди(I) в присутствии бис(2-дифенилфосфино)фенилового эфира приводит к образованию целевого медьсодержащего мономера **22**. Согласно второму пути была проведена функционализация пиридинилбензимидазольного лиганда, входящего в состав известного производного меди **16**, обладающего эффективными люминесцентными свойствами [38]:

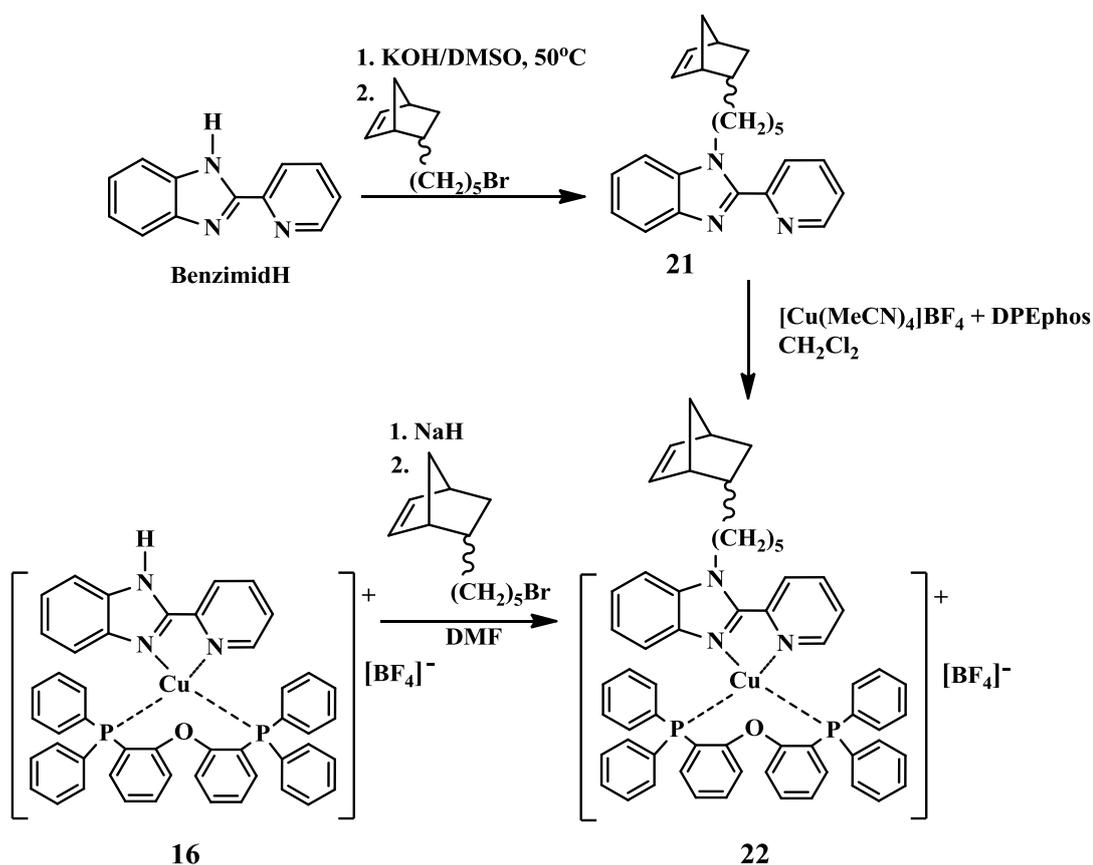


Схема 12.

Соединение **22** представляет собой устойчивое на воздухе твердое вещество бледно-желтого цвета.

Установлено, что мономер **22** вступает в реакцию ROMP в присутствии катализатора Граббса III поколения и приводит к образованию гомополимера **P5** [70]:

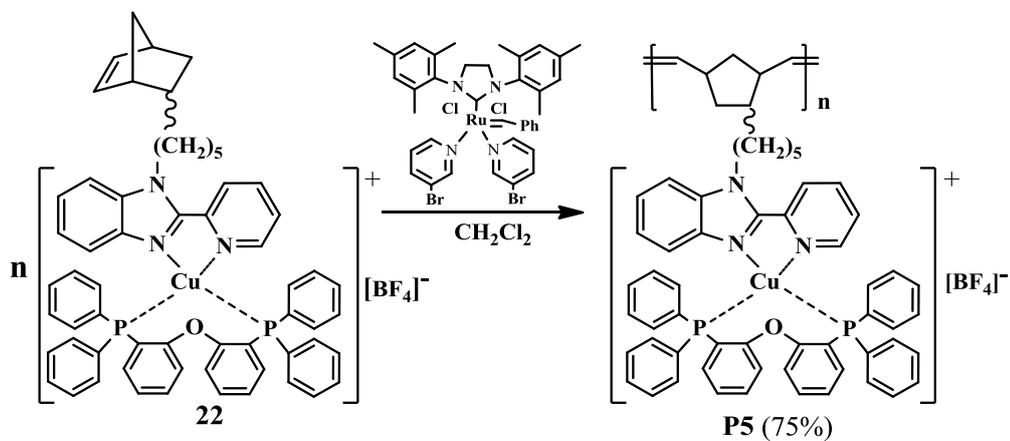


Схема 13.

Гомополимер **P5** представляет собой устойчивое на воздухе твердое вещество бледно-желтого цвета, хорошо растворимое в THF, CH₂Cl₂, CHCl₃.

Для улучшения зарядо-проводящих свойств [4] в качестве сомономеров были использованы карбазолсодержащие производные NBE(CH₂)₅carb и NBEC(O)carb. Сополимеризация, также как и гомополимеризация, протекает в присутствии катализатора Граббса III поколения и приводит к образованию целевых полимерных продуктов с высокими выходами [70]:

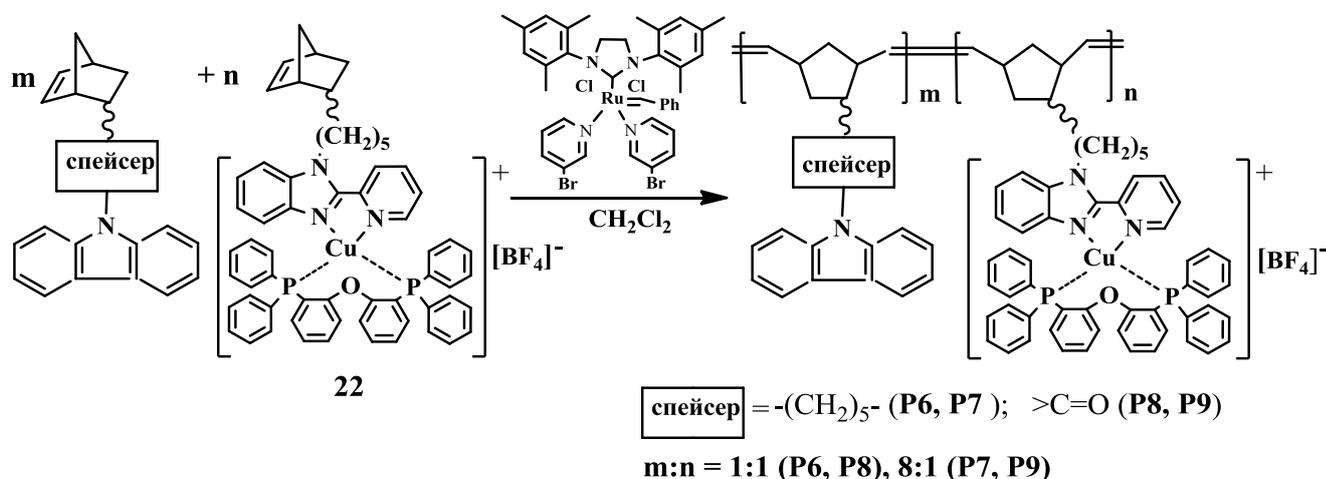


Схема 14.

Ранее сообщалось, что люминесцентные свойства металлосодержащих сополимеров существенно зависят от соотношения зарядо-проводящих органических звеньев и эмиссионных металлосодержащих звеньев [72-75]. Для получения медьсодержащих сополимеров в настоящей работе мы использовали соотношение карбазол- и медьсодержащих сомономеров равное 1:1 и 8:1. Выделенные сополимеры **P6-P9** являются устойчивыми на воздухе твердыми веществами бледно-желтого цвета. Растворимость их подобна растворимости гомополимера **P5**. Молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов **P5-P9** приведены в таблице 16.

Таблица 16. Молекулярно-массовые характеристики медьсодержащих полимеров

Полимер	\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w/\bar{M}_n	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$
P5	20800	17000	1.2	265

P6	17500	12700	1.4	281
P7	15000	8300	1.8	305
P8	15900	10000	1.6	287
P9	28800	18100	1.6	293

^a Температура при 5 % потере веса.

Исследование фотофизических свойств полученных соединений показало, что в спектре поглощения мономера **22** (рис. 29, табл. 17) содержится набор полос в диапазоне 250-350 нм, относящихся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах фосфинового и замещенного бензимидазольного лигандов. Широкая полоса более низкой интенсивности в области 350-450 нм, как и аналогичная полоса в спектре известного комплекса меди с незамещенным пиридинилбензимидазольным лигандом, может быть обусловлена переходом с переносом заряда с металла на лиганд (MLCT) [38].

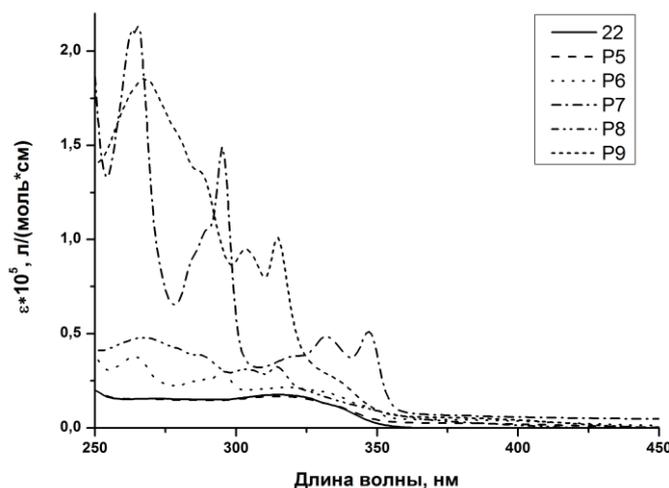


Рис. 29. Спектры поглощения соединений **22**, **P5-P9** в CH_2Cl_2
($C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль л^{-1}).

Таблица 17. Фотофизические характеристики **22**, **P5-P9**

Соединение	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}/ \text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/ \text{нм}$, (пленка)
22	274 (0.21), 315 (0.23), 338 (пл, 0.18), 395 (0.04)	532
P5	271 (0.15), 315 (0.17), 338 (пл, 0.11), 395 (0.02)	532

P6	265 (0.14), 289 (пл, 0.13), 295 (0.14), 319 (0.15), 341 (пл, 0.08), 395 (0.02)	532
P7	265 (2.13), 289 (пл, 1.04), 295 (1.49), 319 (0.38), 341 (пл, 0.37), 395 (0.06)	532
P8	268 (0.47), 285 (пл, 0.38), 304 (0.32), 315 (0.33), 339 (пл, 0.13), 395 (0.02)	532
P9	268 (1.85), 285 (пл, 1.38), 304 (0.95), 315 (1.00), 339 (пл, 0.22), 395 (0.05)	532

Спектр поглощения гомополимера **P5** (рис. 29, табл. 17) подобен спектру поглощения мономера **22**. В спектрах сополимеров **P6-P9**, кроме полос поглощения комплексов меди, содержатся дополнительные полосы в диапазоне 285-350 нм, обусловленные поглощением карбазольных групп, связанных с полимерной цепью [76].

Фотолюминесценция (ФЛ) комплекса **22** и полимерных соединений **P5-P9** (рис. 30, табл. 17) в тонкой пленке проявляется в виде широкой полосы с максимумом при 532 нм, относящейся к MLCT переходам в комплексах меди. По всей видимости, уменьшение содержания карбазольных фрагментов в полимерной цепи **P6-P9** (8:1 и 1:1) по сравнению с **P3-P4** (18:1) привело к более эффективной передаче энергии возбуждения с полимерной матрицы на комплексы меди(I), о чем свидетельствует отсутствие полос эмиссии карбазольных групп в спектрах ФЛ сополимеров **P6-P9** (рис. 30).

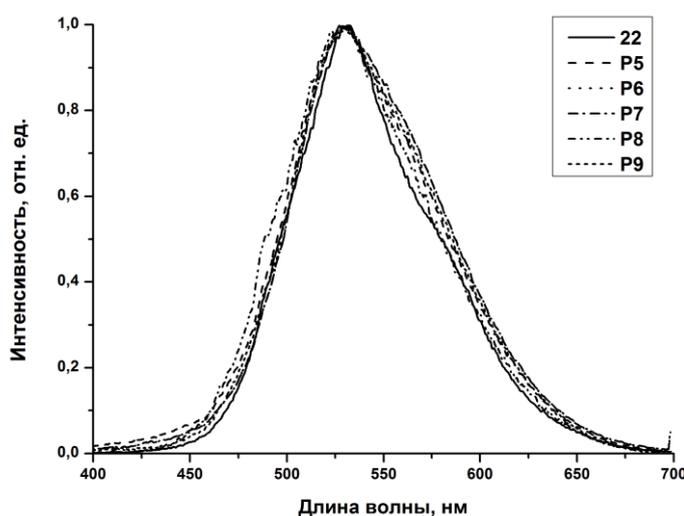


Рис. 30. Спектры ФЛ соединений **22**, **P5-P9** в тонких пленках, λ_{ex} = 350 нм.

Для изучения ЭЛ свойств полученных медьсодержащих полимеров были изготовлены модельные OLED-устройства конфигурации ITO/Cu-полимер/BATH/Alq₃/Yb. Спектры ЭЛ, вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики светодиодов приведены соответственно на рисунках 31 и 32. Основные рабочие характеристики представлены в таблице 18.

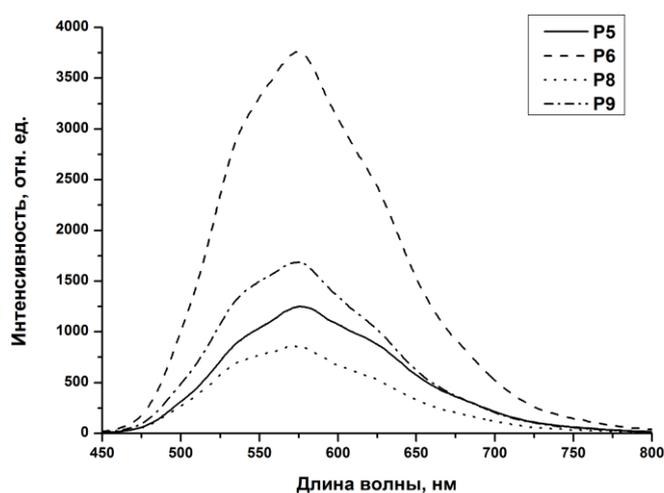


Рис. 31. Спектры ЭЛ полимеров P5, P6, P8 и P9.

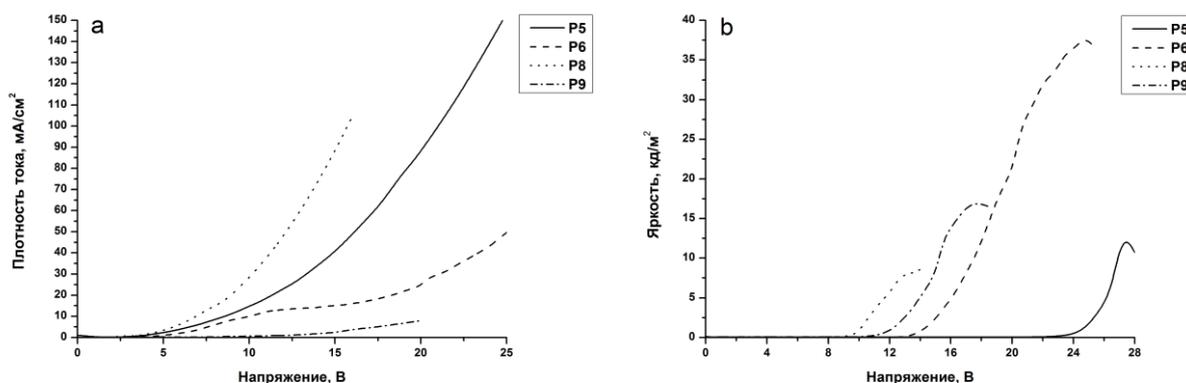


Рис. 32. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе полимеров P5, P6, P8 и P9.

Таблица 18. Характеристики органических светодиодов на основе полимеров P5-P9

Полимер	Максимальная яркость, кд/м ²	Напряжение включения, В	Максимальная эффективность		Координаты цветности в диаграмме CIE (x;y)
			по току, кд/А	по мощности, лм/Вт	

P5	12.5 (27.5)	24.5	0.004 (27)	0.001 (27)	0.52; 0.44
P6	37.5 (24.5)	14.5	0.1 (21)	0.01 (21)	0.51; 0.45
P7	<1	-	-	-	-
P8	8.6 (14)	10.0	0.01 (13)	0.003 (13)	0.49; 0.46
P9	17 (17.5)	10.0	0.4 (16)	0.08 (16)	0.50; 0.46

В спектрах ЭЛ гомополимера **P5** и сополимеров **P6**, **P8** и **P9** содержится широкая полоса с максимумом при 575 нм, относящаяся к MLCT переходам в комплексах меди, связанных с полимерной цепью. Отсутствие полос эмиссии карбазольных групп в спектрах сополимеров говорит о том, что в процессе ЭЛ, так же, как и в случае ФЛ, происходит эффективная передача энергии возбуждения с карбазольных фрагментов на комплексы меди по механизму Форстера [69]. Излучение светодиодов имеет желто-оранжевый цвет. По сравнению со спектрами ФЛ полоса эмиссии в спектрах ЭЛ сдвинута в длинноволновую область на 43 нм. Аналогичное смещение полосы эмиссии ЭЛ в красную область по сравнению с полосой эмиссии ФЛ наблюдалось ранее для комплексов галогенидов меди(I) с фосфиновыми лигандами [22]. Авторы объясняют это тем, что в процессе ЭЛ эмиссия происходит с более низколежащего возбужденного состояния имеющего плоскую геометрию, тогда как в процессе ФЛ эмиссия происходит с более высоколежащего возбужденного состояния, имеющего искаженную тетраэдрическую геометрию. Можно предположить, что батохромный сдвиг полосы эмиссии в спектрах ЭЛ полимеров **P5-P9** также вызван изменением геометрии возбужденного состояния комплексов меди, связанных с полимерной цепью. Как видно из таблицы 18, светодиод на основе гомополимера **P5** имеет низкую яркость свечения, высокое напряжение включения и крайне низкие значения эффективностей по току и по мощности. Введение карбазолсодержащих звеньев в полимерную цепь (сополимеры **P6**, **P8** и **P9**) приводит к заметному снижению плотности тока, значительному снижению напряжения включения и увеличению на порядок максимальных эффективностей по току и по мощности (рис. 32, табл. 18). Однако заметное увеличение максимальной яркости свечения происходит только для светодиода на основе сополимера **P6**, содержащего карбазольные группы, связанные с основной полимерной цепью

посредством углеводородного мостика $-(CH_2)_5-$. Можно предположить, что менее жесткая структура сополимера **P6** по сравнению с сополимерами **P8** и **P9** способствует уменьшению дезактивации возбужденных состояний вследствие триплет-триплетной аннигиляции. Также следует отметить, что в случае сополимеров **P6** и **P7** увеличение содержания карбазольных звеньев в полимерной цепи не улучшило показатели ЭЛ (яркость OLED на основе **P7** составила менее 1 кд/м^2). В случае сополимеров со спейсером $>C=O$ (**P8** и **P9**) наблюдается обратная зависимость: увеличение содержания карбазольных звеньев привело к улучшению ЭЛ характеристик, а именно яркости и эффективностей по току и по мощности (табл. 18). Таким образом, можно сделать вывод, что соотношение люминесцентных и зарядо-транспортных звеньев, природа спейсера в карбазольном фрагменте оказывает сильное влияние на баланс зарядов в эмиссионном слое, что сказывается на ЭЛ характеристиках OLED-ячеек.

С целью дальнейшего изучения влияния спейсера на ЭЛ свойства медьсодержащих карбоцепных сополимеров был получен ряд полимеров с 9-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил)-9*H*-карбазолом (NBEC H_2 carb) с различным соотношением люминесцентных и зарядо-транспортных звеньев [77]. Реакции ROMP проводили в присутствии катализатора Граббса III поколения при комнатной температуре (схема 15):

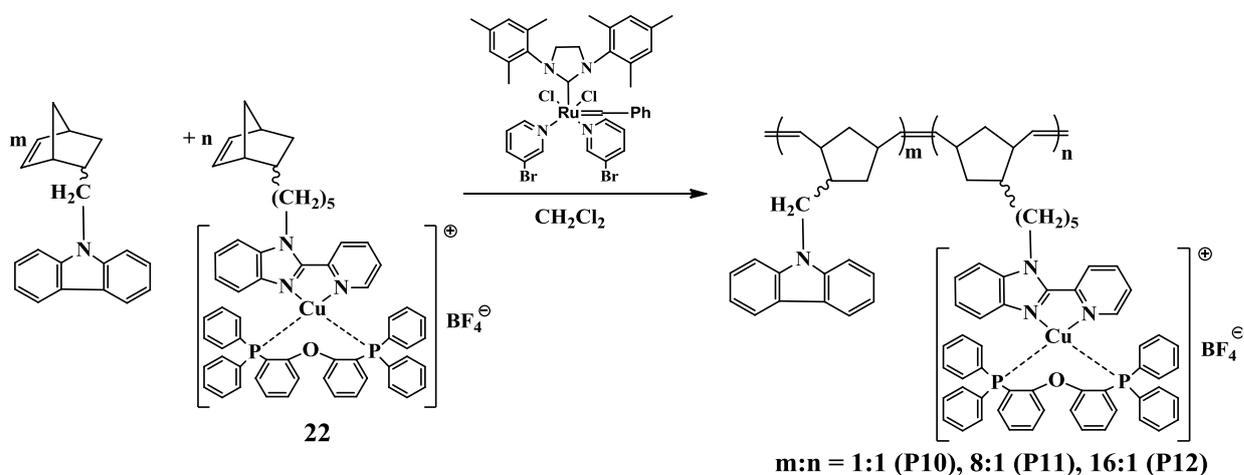


Схема 15.

Количество катализатора во все реакции составляло 1 мол% по отношению к общему количеству сомономеров. Методом ТСХ установлено, что процессы полимеризации завершаются за 6 часов. Выделенные полимеры продукты представляют собой устойчивые на воздухе твердые вещества желтого цвета, хорошо растворимые в ТГФ, CH_2Cl_2 , CHCl_3 . Молекулярно-массовые характеристики и температуры разложения полимерных продуктов **P10-P12** приведены в таблице 19.

Таблица 19. Молекулярно-массовые характеристики медьсодержащих полимеров **P10-P12**

Полимер	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_d(^{\circ}\text{C})^a$
P10	5700	3900	1.4	280
P11	19700	11900	1.6	305
P12	24200	16300	1.5	292

^a Температура при 5 % потере веса.

При исследовании фотофизических свойств полученных сополимеров **P10-P12** было установлено, что в спектрах поглощения (рис. 33, табл. 20) присутствуют интенсивные полосы в диапазоне 250-350 нм, относящиеся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах карбазольных фрагментов, фосфиновых и замещенных бензимидазольных лигандов, а также полосы низкой интенсивности в области 350-400 нм, характерные для MLCT-переходов в пиридинилбензимидазольных комплексах меди(I) [38, 62].

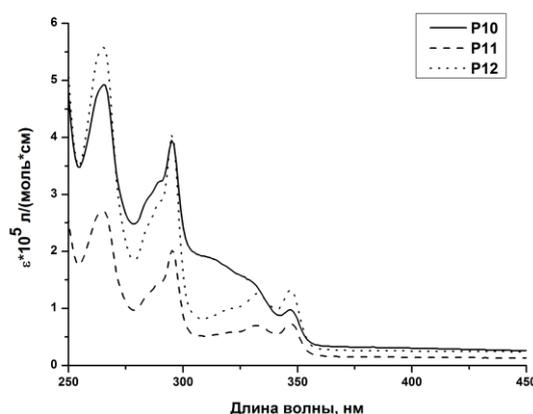


Рис. 33. Спектры поглощения сополимеров **P10 - P12** в CH_2Cl_2 ($c = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л).

Таблица 20. Фотофизические характеристики **P10-P12**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}$, нм ($\varepsilon \cdot 10^5$ л/(моль·см)), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм в пленке
P10	265 (4.92), 279 (2.48), 295 (3.95), 320 (пл, 1.71), 332 (1.40), 347 (0.98)	380, 540
P11	265 (2.71), 279 (0.97), 295 (2.02), 320 (пл, 0.58), 332 (0.7), 347 (0.74)	380, 480, 530
P12	265 (5.58), 279 (1.84), 295 (4.04), 320 (пл, 0.99), 332 (1.26), 347 (1.33)	380, 480, 530

Спектры ФЛ полимеров **P10-P12** в тонких пленках (рис. 34, табл. 20) содержат интенсивные широкие полосы с максимумами в области 480-535 нм, относящиеся к MLCT переходам в комплексах меди(I) и полосы более низкой интенсивности в области 350-415 нм, характерные для эмиссии карбазольных групп [68].

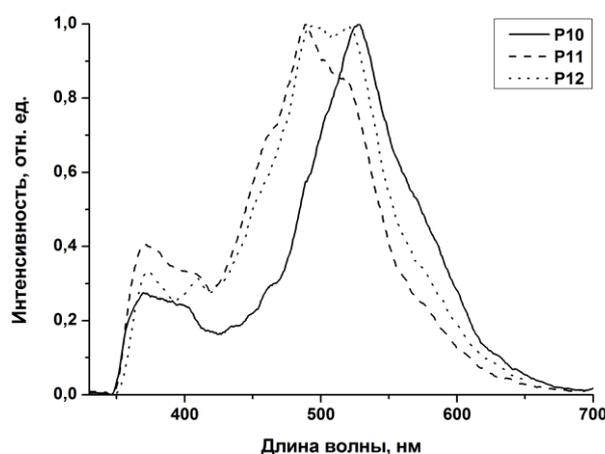


Рис. 34. Нормализованные спектры ФЛ сополимеров **P10-P12** в тонких пленках, $\lambda_{\text{ex}} = 320$ нм.

ЭЛ свойства полученных медьсодержащих полимеров были изучены на модельных OLED-устройствах конфигурации ITO/Cu-полимер/BATH/Alq₃/Yb. Спектры ЭЛ, вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики светодиодов

представлены на рисунках 35 и 36. Рабочие характеристики приведены в таблице 21.

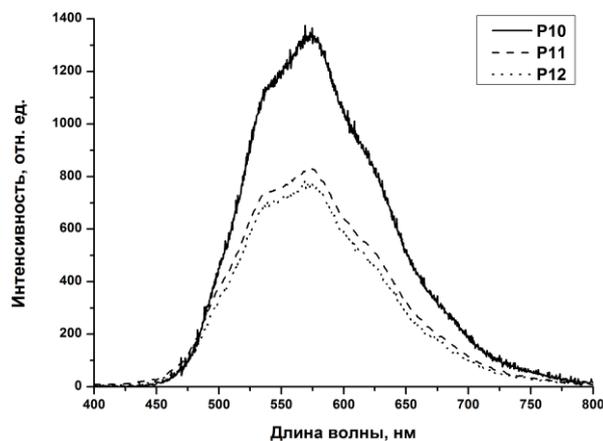


Рис. 35. Спектры ЭЛ светодиодов на основе полимеров **P10-P12** при максимальной яркости.

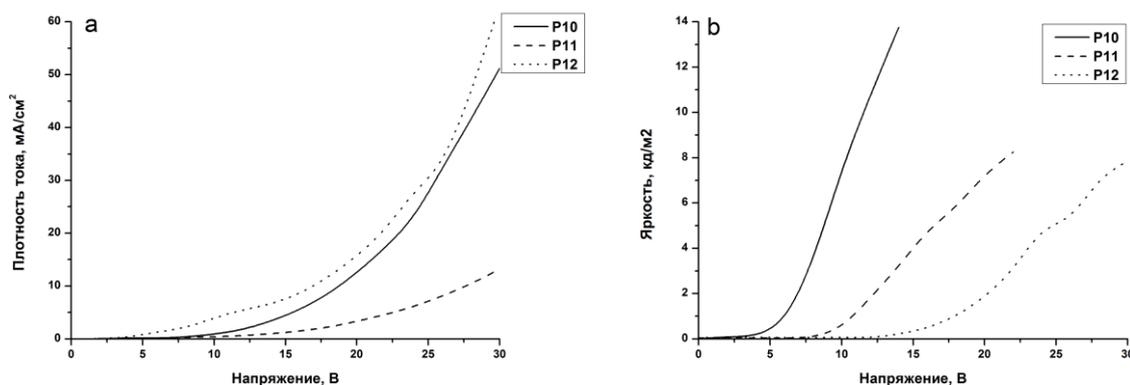


Рис. 36. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе сополимеров **P10-P12**.

Таблица 21. Рабочие характеристики^а органических светоизлучающих диодов на основе сополимеров **P10-P12**

Сополимер	$\lambda_{\max}^{\text{em}}$, нм	Максимальная яркость, кд/м ²	Напряжение включения ^б , В	Максимальная эффективность		Координаты цветности в диаграмме CIE (x/y)
				по току, кд/А	по мощности, лм/Вт	
P10	575	13.8 (14)	7	0.96 (8)	0.38 (8)	0.48/0.46
P11	575	8.5 (22)	12	0.33 (14)	0.08 (12)	0.46/0.46
P12	575	8 (30)	18	0.02 (24)	0.003 (18)	0.43/0.47

Примечание.

а) В скобках указано напряжение, при котором определены рабочие характеристики.

б) Напряжение включения при яркости 1 кд/м².

Спектры ЭЛ светодиодов на основе полимерных эмиттеров **P10-P12** аналогичны и содержат широкие полосы с максимумом при 575 нм, соответствующие MLCT переходам комплексах меди. Координаты цветности (табл. 21) соответствуют желтому цвету. Среди изученных полимерных эмиттеров наибольшую ЭЛ эффективность показал сополимер **P10** с эквимольным соотношением карбазольных групп и комплексов меди. При увеличении содержания карбазольных групп в макромолекулах (сополимеры **P10, P12**) происходит понижение их ЭЛ эффективности (рис. 36, табл. 21). Вероятно, это связано с тем, что в сополимерах с большим содержанием органических звеньев возрастает несбалансированность носителей зарядов (электронов и дырок) и, как результат, ухудшаются их ЭЛ свойства.

Следует отметить, что яркость OLED-ячеек для сополимеров **P10** (13.8 кд/м²) и **P6** (37.5 кд/м²) отличается в 3 раза. В случае разной длины спейсера для комплекса меди(I) $\{-(\text{CH}_2)_5-\}$ и карбазолсодержащего мономера $\{-(\text{CH}_2)-\}$ в полимере **P10** показатели ЭЛ хуже, чем для **P6** с одинаковым спейсером $-(\text{CH}_2)_5-$. Из литературы известно, что карбазолсодержащие полимеры, в которых карбазольные группы связаны с полимерной цепью углеводородным спейсером различной длины, обладают различными зарядо-проводящими свойствами и различной способностью к передачи энергии возбуждения [78-79]. По всей видимости, равноудаленность люминесцентных и зарядо-транспортных звеньев от основной полимерной цепи в **P6** и **P10** приводит к лучшей сбалансированности зарядов и более эффективной передачи энергии возбуждения на люминофорные комплексы меди(I).

2.3.4. Комплексы меди(I) с норборнензамещенными пиридинил-, хинолин-, тиазолилбензимидазольными лигандами и полимеры на их основе

С целью дальнейшего изучения влияния длины линкера и природы дииминового лиганда в комплексах меди(I) на люминесцентные свойства, были получены норборненсодержащие производные 2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазола, 2-(хинолин-2-ил)-1*H*-бензимидазола, 4-(1*H*-бензимидазол-2-ил)тиазола (схема 16) [80]:

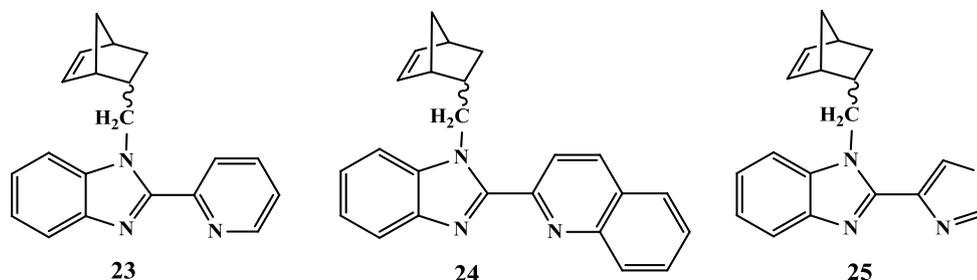


Схема 16. Структурные формулы норборненсодержащих NN-лигандов.

Введение пиридинильного, хинолинового и тиазольного заместителей в бензимидазоле оказывает существенное влияние на цвет люминесценции за счет разного электронного строения. Так, согласно литературным данным, известны комплексы меди(I) с 2-(2-пиридин)бензимидазолом, генерирующие в OLED желтый свет, 2-(2-хинолин)бензимидазолом - оранжевый и тиабендазолом - зеленый. Функционализация норборненом гетероароматических азотсодержащих соединений была проведена по схеме 17:

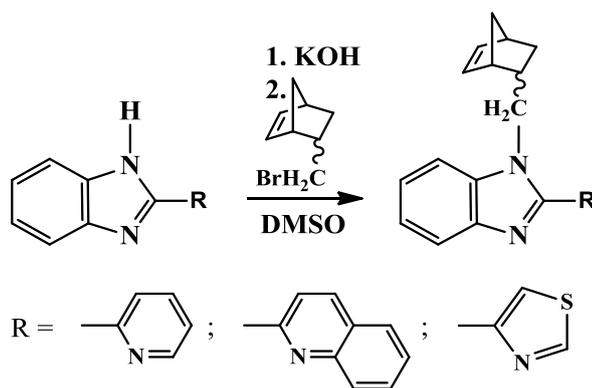


Схема 17. Синтез норборненсодержащих гетероароматических соединений.

В процессе реакции (*in situ*) образуется калийное производное BenzimidK **3**, при взаимодействии которого с NBCH_2Br образуются целевые продукты с выходами более 60%. Соединения **23-25** представляют собой маслообразные вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимые в THF, CH_2Cl_2 и CHCl_3 . Последующее взаимодействие полученных лигандов с ацетонитрильным

комплексом меди(I) в присутствии DPEphos приводит к образованию медьсодержащих мономеров **26-28** (схема 18) [80]:

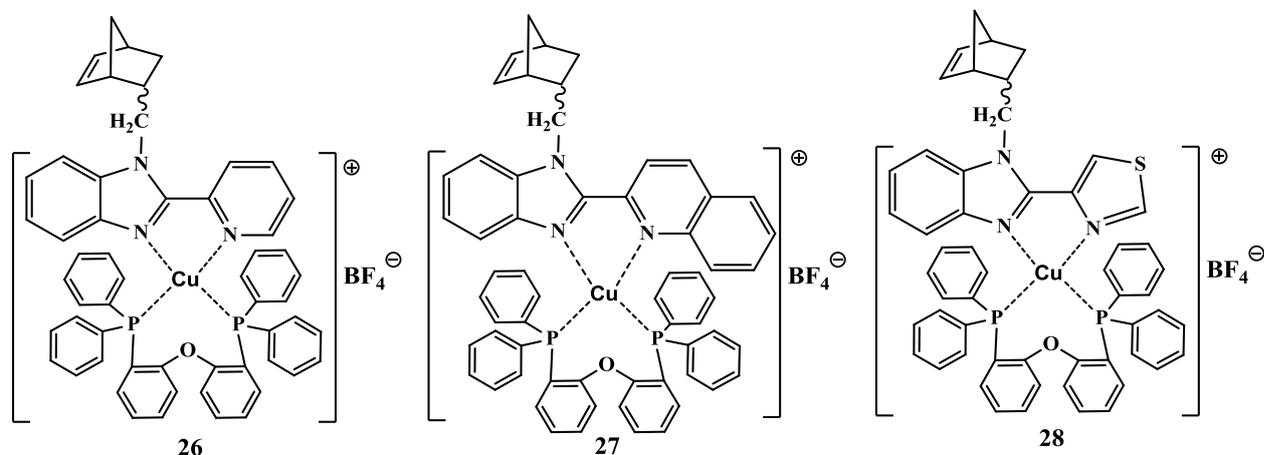


Схема 18. Медьсодержащие мономеры **26-28**.

Комплексы меди **26-28** выделены в виде устойчивых на воздухе твердых веществ желтого цвета. По данным ЯМР-спектроскопии, комплексы представляют собой смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров с соотношением 90:10.

Установлено, что мономеры **26-28** вступают в реакцию ROMP в присутствии катализатора Граббса III поколения и приводят к образованию сополимеров **P13-P24** с высокими выходами (рис. 37) [80]:

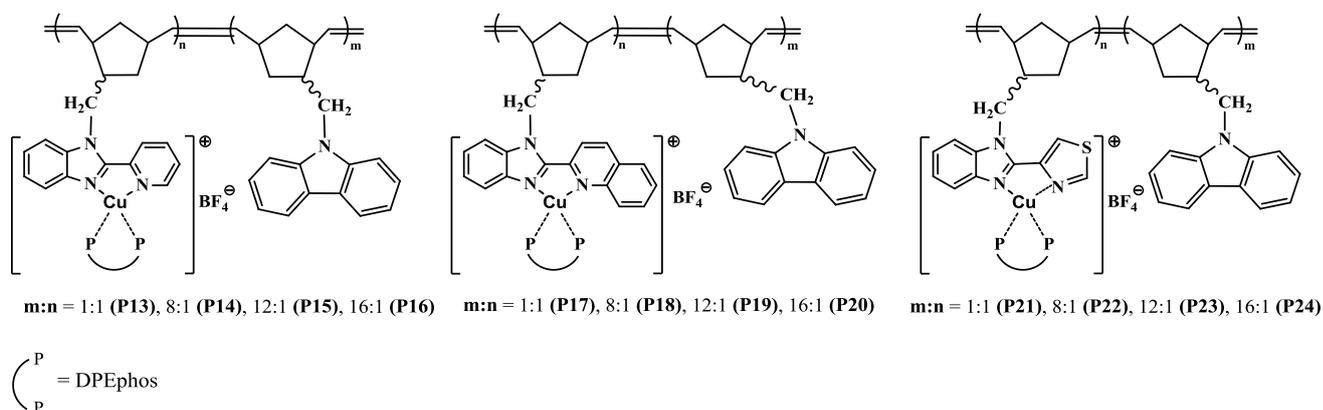


Рис. 37. Структурные формулы медьсодержащих полимеров **P13-P24**.

Соотношение карбазол- и медьсодержащего мономеров $m:n$ составляло 1:1, 8:1, 12:1, 16:1 для каждого комплекса меди **26-28**. Полимерные продукты представляют собой устойчивые на воздухе вещества желтого цвета, хорошо растворимые в THF, CHCl_3 и CH_2Cl_2 . Молекулярно-массовые характеристики полимерных продуктов **P13-P24** приведены в таблице 22.

Таблица 22. Молекулярно-массовые характеристики медьсодержащих полимеров **P13-P24**

Сополимер	\overline{M}_w	\overline{M}_n	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
P13	19 500	13 300	1.5
P14	23 700	14 400	1.6
P15	23 100	11 700	1.9
P16	24 100	12 600	1.9
P17	17 000	10 000	1.7
P18	21 600	13 000	1.7
P19	23 100	13 100	1.8
P20	25 000	15 000	1.7
P21	8 800	6 700	1.3
P22	24 700	14 400	1.7
P23	21 400	12 300	1.7
P24	21 400	13 000	1.6

Исследование фотофизических свойств полученных соединений показало, что в спектре поглощения мономеров **26-28** (рис. 38-40, табл. 23) содержится набор полос в диапазоне 250-350 нм, относящихся к $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах фосфинового и замещенного бензимидазольного лигандов. Широкие полосы низкой интенсивности в области 350-450 нм обусловлены MLCT-переходом [38].

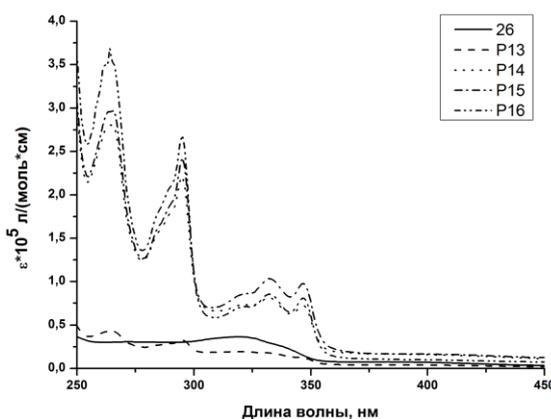


Рис. 38. Спектры поглощения комплекса **26** и сополимеров **P13 - P16** в CH_2Cl_2 ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

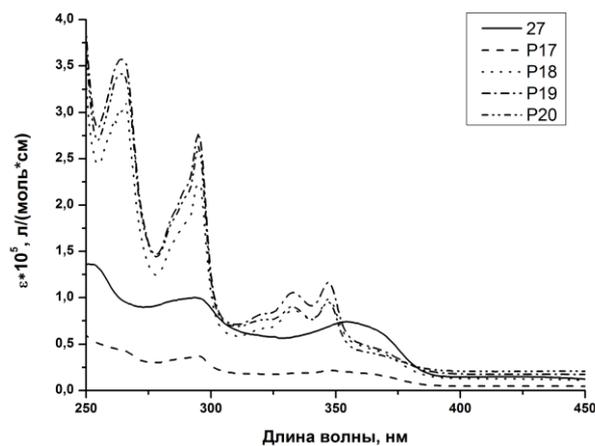


Рис. 39. Спектры поглощения комплекса **27** и сополимеров **P17 - P20** в CH_2Cl_2 ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

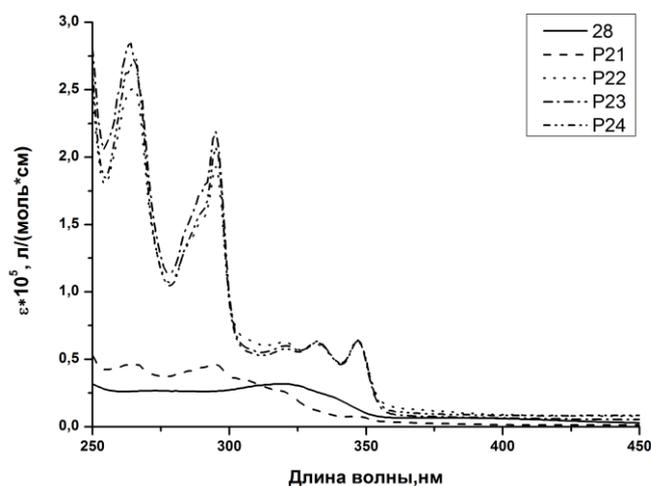


Рис. 40. Спектры поглощения комплекса **28** и сополимеров **P21 - P24** в CH_2Cl_2 ($c = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

В спектрах сополимеров **P13-P24**, кроме полос поглощения комплексов меди, содержатся дополнительные полосы в диапазоне 285-350 нм, обусловленные поглощением карбазольных групп, связанных с полимерной цепью [76]. Как видно из табл. 23, с увеличением содержания карбазольного фрагмента в полимерной цепи молярный коэффициент экстинкции также возрастает.

Таблица 23. Фотофизические характеристики комплексов **26-28** и сополимеров **P13-P24**

Соединение	$\lambda_{\max}^{\text{abs}}/\text{нм}$ ($\epsilon \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), в CH_2Cl_2	$\lambda_{\max}^{\text{em}}/\text{нм}$, (пленка)
26	249 (0.36), 321 (0.36), 400 (0.07)	531
27	253 (1.36), 295 (1.00), 355 (0.74), 424 (0.15)	578
28	248 (пл., 0.33), 305 (0.29), 316 (пл., 0.32), 440 (0.03)	516
P13	245 (пл., 0.60), 265 (0.43), 295 (0.33), 320 (0.19), 332 (0.18), 347 (0.12), 402 (0.04)	380, 532
P14	245 (пл., 3.81), 265 (2.80), 295 (2.21), 320 (0.73), 332 (0.81), 347 (0.73), 402 (0.16)	380, 531
P15	245 (пл., 3.89), 265 (2.97), 295 (2.43), 320 (0.85), 332 (1.03), 347 (0.98), 402 (0.16)	390, 530
P16	245 (пл., 4.23), 265 (3.53), 295 (2.68), 320 (0.71), 332 (0.86), 347 (0.81), 402 (0.10)	375, 530
P17	246 (пл., 0.65), 264 (0.44), 295 (0.38), 321 (пл., 0.18), 333 (0.19), 347 (0.22), 368 (пл., 0.16), 427 (0.05)	400, 579
P18	246 (пл., 4.55), 264 (3.01), 295 (2.23), 321 (пл., 0.67), 333 (0.87), 347 (0.99), 368 (пл., 0.41), 427 (0.12)	400, 579
P19	246 (пл., 4.87), 264 (3.57), 295 (2.78), 321 (пл., 0.83), 333 (1.06), 347 (1.17), 368 (пл., 0.44), 427 (0.17)	400, 578
P20	246 (пл., 4.65), 264 (3.41), 295 (2.64), 321 (пл., 0.76), 333 (0.90), 347 (0.96), 368 (пл., 0.38), 427 (0.21)	400, 578
P21	247 (0.60), 264 (0.46), 284 (пл., 0.41), 290 (пл., 0.44), 295 (0.46), 319 (0.27), 333 (0.11), 347 (0.08), 440 (0.01)	403, 516
P22	247 (3.11), 264 (2.50), 284 (пл., 1.32), 290 (пл., 1.54), 295 (1.93), 319 (0.63), 333 (0.61), 347 (0.63), 440 (0.08)	403; 491, 516

P23	247 (3.13), 264 (2.85), 284 (пл., 1.46), 290 (пл., 1.74), 295 (2.19), 319 (0.60), 333 (0.63), 347 (0.64), 440 (0.05)	403; 491, 516
P24	247 (3.33), 264 (2.68), 284 (пл., 1.34), 290 (пл., 1.60), 295 (2.07), 319 (0.57), 333 (0.62), 347 (0.65), 440 (0.08)	390, 516

Фотолюминесценция комплекса **26** и соответствующих полимерных соединений **P13-P16** (рис. 41, табл. 23) в тонкой пленке проявляется в виде широкой полосы с максимумом при 530-532 нм, относящейся к MLCT-переходам в комплексах меди. Присутствие полос эмиссии карбазольных групп (375-390 нм) [68] в спектрах сополимеров **P13-P16** свидетельствует о неполной передаче энергии возбуждения с полимерной матрицы на комплексы меди(I). Причем, с увеличением содержания карбазольных фрагментов в полимерной цепи при переходе от **P13** к **P16**, как и для всех последующих сополимеров, интенсивность полосы эмиссии карбазольных групп возрастает.

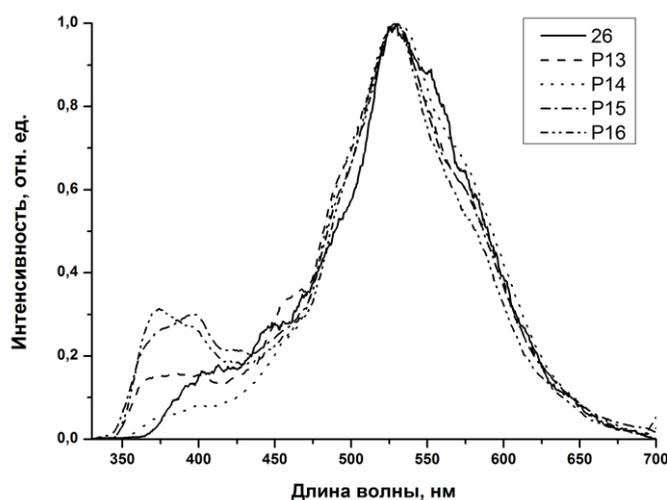


Рис. 41. Спектры ФЛ комплекса меди **26** и сополимеров **P13-P16** ($\lambda_{ex}=320$ нм).

В случае комплекса **27** и сополимеров **P17-P20** (рис. 428) максимум ФЛ сминут в более длинноволновую область (578 нм) по сравнению с **P13-P16**. По всей видимости, расширение ароматической системы в хинолиновом лиганде, по сравнению с пиридицильным, приводит к увеличению акцепторных свойств

дииминового лиганда и, соответственно, понижению энергии MLCT-состояния, максимум эмиссии при этом сдвигается в более длинноволновую часть спектра [40]. В спектрах ФЛ сополимеров также присутствуют полосы эмиссии карбазольных фрагментов (380-400 нм) за счет неполной передачи энергии по механизму Форстера.

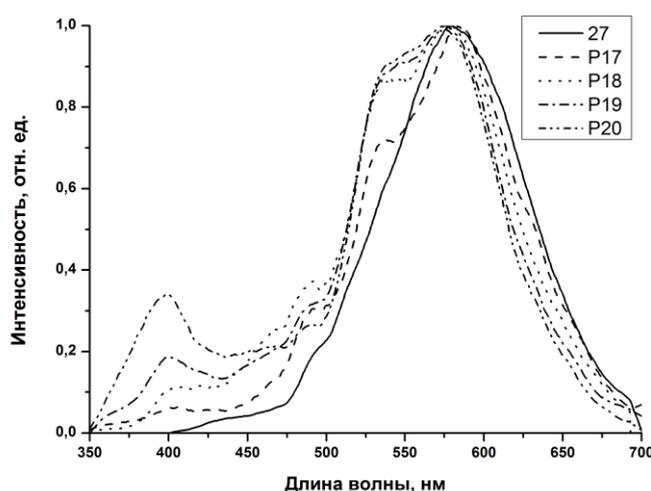


Рис. 42. Спектры ФЛ комплекса меди **27** и сополимеров **P17-P20** ($\lambda_{ex}=320$ нм).

Для комплекса **28** и сополимеров **P21-P24** наблюдается смещение максимума в спектре ФЛ в более коротковолновую область (516 нм) по сравнению с **P13-P16** (рис. 43). В спектре ФЛ сополимеров проявляются полосы эмиссии карбазольных групп (390-400 нм). Исходя из строения лиганда и распределения электронной плотности в молекуле, можно предположить, что введение тиазольного фрагмента, акцепторные свойства которого выражены значительно слабее по сравнению с пиридилильным, повышает энергию MLCT-состояния, вызывая тем самым сдвиг спектра в более коротковолновую область [41].

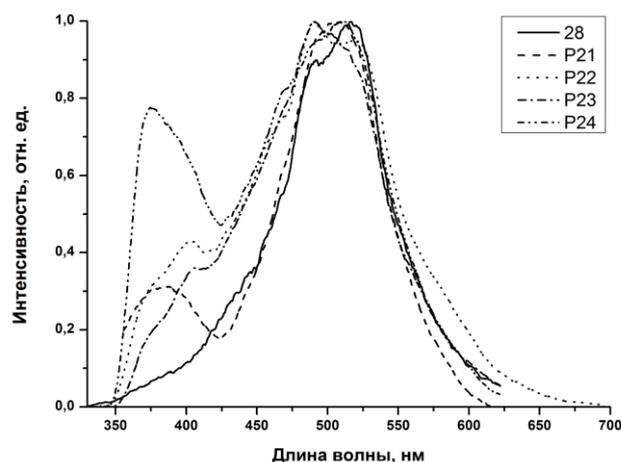


Рис. 43. Спектры ФЛ комплекса меди **28** и сополимеров **P21-P24** ($\lambda_{\text{ex}}=320$ нм).

Электрولюминесцентные свойства синтезированных медьсодержащих сополимеров исследованы на модельных OLED-устройствах конфигурации ИТО/Cu-сополимер/VATN/Alq₃/Yb. Наилучшие ЭЛ свойства для каждой серии полимерных эмиттеров проявили сополимеры с соотношением медьсодержащих люминесцентных и карбазольных дырочно-транспортных звеньев (m:n) равным 1:1 (**P13**, **P21**) и 8:1 (**P18**) (табл. 24). Дальнейшее введение карбазольных фрагментов не привело к улучшению ЭЛ характеристик. Можно предположить, что увеличение дырочно-транспортных звеньев в полимерной цепи приводит к несбалансированности носителей заряда в эмиссионном слое, в результате чего рекомбинация электронов и дырок происходит вне эмиссионного слоя. Последнее, в свою очередь, напрямую влияет на показатели яркости ЭЛ.

Таблица 24. Характеристики органических светодиодов на основе сополимеров **P13-P24**

Сополимер	Яркость, кд/м ² (напряжение, В)	Напряжение включения, В	Эффективность		$\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}/$ нм	CIE (x, y)
			по току, кд/А	по мощности, Лм/Вт		
P13	629 (29)	7	0.28 (28)	0.06 (11)	577	0.51; 0.44
P14	83 (28)	10	0.30 (16)	0.06 (14)	576	0.51; 0.44

P15	202 (26)	14	0.33 (22)	0.05 (22)	576	0.52; 0.44
P16	76 (19)	13	0.07 (19)	0.01 (19)	575	0.49; 0.45
P17	114 (28)	11	0.02 (25)	0.003 (23)	616	0.62; 0.38
P18	615 (24)	8	0.70 (16)	0.15 (14)	616	0.63; 0.37
P19	156 (28)	14	0.22 (20)	0.03 (22)	616	0.62, 0.38
P20	225 (27)	12	0.50 (20)	0.08 (18)	616	0.61; 0.38
P21	135 (24)	14	0.14 (22)	0.02 (20)	531	0.35; 0.49
P22	68 (30)	14	0.58 (16)	0.12 (16)	531	0.40; 0.47
P23	30 (19)	14	0.08 (17)	0.014 (17)	532	0.39; 0.46
P24	10 (30)	13	0.005 (21)	0.0007 (21)	532	0.39; 0.47

В спектрах ЭЛ сополимеров **P13-P16** (рис. 44) наблюдаются широкие полосы с максимумами при 575-577 нм, относящиеся к MLCT-переходам в комплексах меди(I), связанных с полимерной цепью. Полосы эмиссии полимерной матрицы отсутствуют. Светодиоды на основе **P13-P16** показали высокую яркость свечения. Максимальное значение яркости ЭЛ было достигнуто для сополимера **P13** (629 кд/м²). Устройство генерирует излучение желтого цвета с координатами $x=0.51$, $y=0.44$ по диаграмме цветности CIE. Вольт-амперные и вольт-яркостные зависимости представлены на рис. 45. Сдвиг полосы эмиссии ЭЛ в длинноволновую область по сравнению со спектрами ФЛ, по всей видимости, вызван изменением геометрии возбужденного состояния комплексов меди(I) [22], связанных с полимерной цепью, как и в предыдущих случаях.

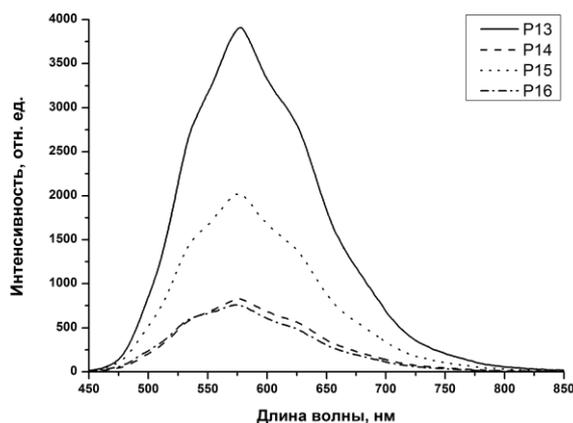


Рис. 44. Спектр ЭЛ органических светодиодов P13-P16.

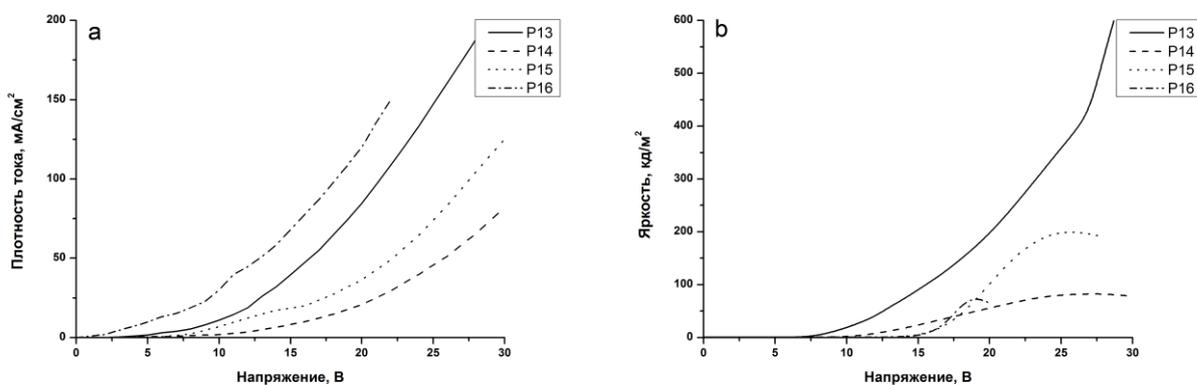


Рис. 45. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе сополимеров P13-P16.

Исследование ЭЛ свойств сополимеров P17-P20 с 2-(2-хинолин)бензимидазольным фрагментом показало, что устройства генерируют излучение оранжевого цвета ($x=0.62$, $y=0.38$). Максимальная яркость ЭЛ (615 кд/м^2) была достигнута для сополимера P18 с соотношением зарядо-транспортных и люминесцентных звеньев m:n равным 8:1. Дальнейшее увеличение содержания карбазольных дырочно-транспортных звеньев не привело к улучшению ЭЛ характеристик. В спектрах ЭЛ содержатся широкие полосы с максимумом 616 нм (рис. 46, табл. 24). В данном случае, также наблюдается батохромный сдвиг полосы эмиссии по сравнению со спектром ФЛ, что связано с изменением геометрии возбужденного состояния в комплексах меди(I) в составе полимерной цепи [22]. Вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики представлены на рис. 47.

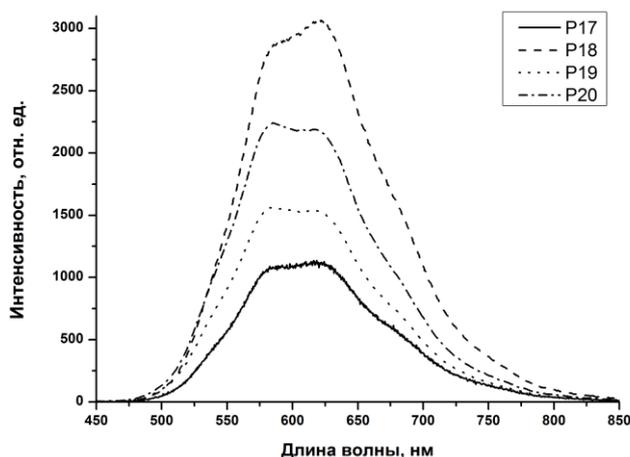


Рис. 46. Спектр ЭЛ органических светодиодов P17-P20.

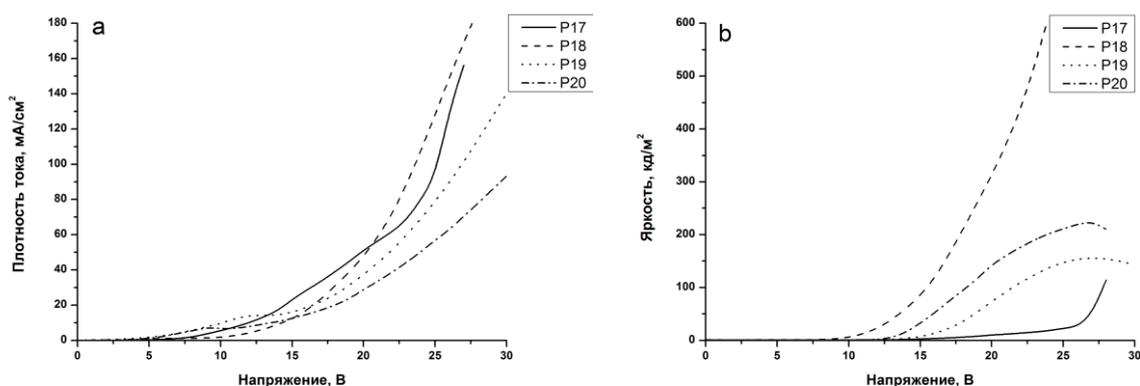


Рис. 47. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе сополимеров P17-P20.

Рабочие характеристики OLED-устройств на основе сополимеров P21-P24 представлены на рисунках 48, 49 и в таблице 24. Как видно из рисунка 48, спектры ЭЛ светодиодов с полимерными эмиттерами на основе тиабендазольного фрагмента содержат полосы эмиссии с максимумами в области 530-580 нм, относящиеся к MLCT-переходам в комплексах меди(I), связанных с полимерной цепью. Координаты цветности излучения в диаграмме CIE (0.39, 0.46) соответствуют желто-зеленому цвету и не зависят от напряжения. Наилучшие показатели ЭЛ обнаружены для сополимера P21 (135 cd/m^2), однако, данное значение значительно уступает полимерным эмиттерам на основе комплексов меди(I) с пиридинил- и хинолинбензимидазольных лигандами.

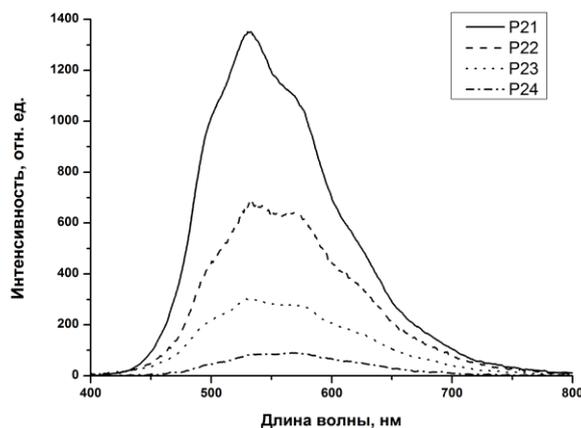


Рис. 48. Спектр ЭЛ органических светодиодов **P21-P24**.

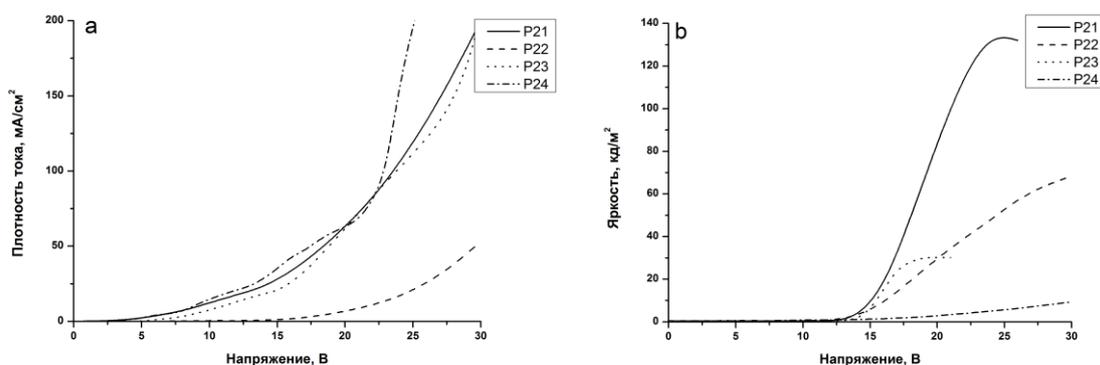


Рис. 49. Вольт-амперные (а) и вольт-яркостные (б) характеристики светодиодов на основе сополимеров **P21-P24**.

Таким образом, в соответствии с поставленными в работе задачами разработаны методы синтеза и получены новые моно- и биядерные комплексы меди(I) с β -дикетонатными и дииминовыми лигандами, а также функционализированные органические и медьсодержащие норборненовые мономеры. На основе последних методом ROMP синтезирована серия карбоцепных медьсодержащих полимеров. Выявлена зависимость между составом и строением полимеров на основе комплексов меди(I) и их люминесцентными характеристиками. Найдено, что наиболее эффективными ЭЛ характеристиками обладают сополимеры, на основе комплексов меди(I) и карбазола, связанных одинаковой длиной спейсера ($-\text{CH}_2-$) с полимерной цепью. Максимальная яркость неоптимизированных OLED-устройств на основе медьсодержащих полимеров составила более 600 кд/м^2 .

Глава III. Экспериментальная часть

3.1. Техника эксперимента и исходные реактивы

Все операции с легко окисляющимися и гидролизующимися веществами проводились с использованием стандартной техники Шленка. Используемые растворители очищали по известным методикам [81-82].

Растворители хранили в вакуумированных сосудах и отбирали в реакции непосредственно перед использованием конденсацией в вакууме.

Тетракис(ацетонитрил)медь(I) тетрафторборат $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ [83], *трет*-бутоксид меди(I) (Bu^tOCu) [84], 2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин (PIP) [62], 2-(2-пиридил)бензимидазол (*pbi*) [85], 1,4-бис[2-(2-пиридил)бензимидазолато]бутан [57], 2-(2-хинолин)бензимидазол [86], 1-фенил-3-метил-4-(5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил)-5-пиразолон [74], 2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролинобис(трифенилфосфин)медь(I) тетрафторборат ($[(\text{PPh}_3)_2\text{CuPIP}]\text{BF}_4$) [87], 2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин-(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди(I) тетрафторборат ($[(\text{DPEphos})\text{Cu PIP}]\text{BF}_4$) [88], 2-(2-пиридил)бензимидазол-бис(трифенилфосфин)медь(I) тетрафторборат ($[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{pbi}]\text{BF}_4$) [89], 2-(2-пиридил)бензимидазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди(I) тетрафторборат ($[\text{Cu}(\text{DPEphos})\text{pbi}]\text{BF}_4$) [38], 1-фенил-3-метил-4-изобутирил-5-пиразолон ($\text{Pr}^i\text{-PMPH}$) [90], 1-фенил-3-метил-(2,2-диметилпропан-1-ил)-5-пиразолон ($\text{Bu}^t\text{-PMPH}$) [91], бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил бромид (NBECCH_2Br) [92], бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил бромид ($\text{NBE}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$) [93], 9-(Бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил)-9*H*-карбазол ($\text{NBECCH}_2\text{carb}$) [94], 9-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-9*H*-карбазол ($\text{NBE}(\text{CH}_2)_5\text{carb}$) [95], бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-(9*H*-карбазол-9-ил)метанон ($\text{NBEC}(\text{O})\text{carb}$) [96], $(\text{H}_2\text{IMes})(3\text{-Br-}py)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ (катализатор Граббса III поколения) [97-98] синтезировали в соответствии с литературными методиками.

Трифенилфосфин (PPh_3), бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир (DPEphos), 4-(2-тиазолил)бензимидазола, 1,4-дибромбутан, поли-N-винилкарбазол (PVK), трис(8-оксихинолинат) алюминия (Alq_3) и 4,7-дифенил-1,10-фенантролин (BATH) (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

3.2. Физико-химические методы исследования соединений

ЯМР - спектры получены на спектрометре «Bruker DPX-200» (1H ЯМР: 200 МГц, ^{13}C ЯМР: 50.32 МГц) и «Bruker Avance III – 400» (1H ЯМР: 400 МГц, ^{13}C ЯМР: 100 МГц). Отнесение сигналов было проведено с использованием градиентной 2D-спектроскопии: протон - протонной корреляции (GE-COSY) и протон - углеродной корреляции (GE-HSQC). Химические сдвиги указаны в миллионных долях (м.д.) относительно тетраметилсилана в качестве внутреннего стандарта.

ИК-спектры получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне от 4000 до 400 cm^{-1} . Образцы мономерных соединений готовились прессованием таблеток (соотношение вещество:KBr 1:200). Образцы полимеров готовили в виде тонких пленок между пластинами KBr.

Молекулярно-массовое распределение полимеров определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) на хроматографе Knauer с дифференциальным рефрактометром Smartline RID 2300 в качестве детектора, с набором из двух колонок Phenomenex с сорбентом Phenogel с размером пор 10^4 и 10^5 Å (элюент – ТГФ, 2 мл/мин, 40°C). Калибровку колонок производили по 13 полистирольным стандартам.

Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре «Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS» в диапазоне от 250 до 700 нм.

Спектры фотолюминесценции получены на флуоресцентном спектрометре Perkin Elmer LS 55.

Спектры электролюминесценции, вольт-амперные и вольт-яркостные характеристики получены на модельных OLED-устройствах без

капсулирования с использованием автоматизированного, сопряженного с ПК комплекса, включающего источник питания «GW INSTRON PPE-3323», цифровой мультиметр «GW INSTRON GDM-8246» и спектрофлуориметр «Ocean Optics USB 2000».

Термогравиметрический анализ (ТГА) выполнен с помощью термогравиметра «Perkin Elmer PYRIS 6 TGA» в токе сухого азота (скорость потока $80 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

ГЖХ-анализ летучих продуктов выполнен на хроматографе «Цвето 800», детектор – катарометр, газ-носитель – гелий.

Температуры плавления (разложения) низкомолекулярных соединений определяли в вакуумированных запаянных капиллярах (приводятся без поправки).

Температуры стеклования полимерных продуктов определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе «DSC 204 F1 Phoenix (Ntztch)» в токе сухого аргона (скорость потока $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, скорость нагрева $5^\circ\text{C}/\text{мин}$).

С, Н - анализ полученных соединений проводился на лабораторной установке микроанализа.

Рентгеноструктурный анализ (РСА) выполнен на дифрактометре «Bruker AXS SMART APEX» (φ - ω сканирование, Mo-K_α -излучение, графитовый монохроматор) при 100 К. Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным МНК по F^2 для всех неводородных атомов в анизотропном приближении с помощью пакета программ SHELXTL [SHELXTL-1998, SHELXTL-2000]. Для введения поправок на поглощение использовали программу SADABS [SADABS-1998]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные позиции и уточнены изотропно в модели наездника. Кристаллографические данные и параметры рентгеноструктурного эксперимента приведены в таблицах 25-26.

DFT расчеты молекул 1 и 2 выполнены с использованием пакета Gaussian03 [99]. Проводилась полная оптимизация геометрии молекул в

низших по энергии синглетном и триплетном на уровне теории B3LYP / DGDZVP [100-101]. В рамках нестационарной ТФП (TD DFT) [102-107] для оценки энергии перехода $S_0 \rightarrow S_1$ были проведены расчеты с включением трех первых синглетных возбужденных состояний. Неограниченный формализм был использован для состояния T_1 с открытой оболочкой. Энергию перехода $T_1 \rightarrow S_0$ рассчитывали как разность между энергиями триплетного и синглетного состояний, соответствующих оптимизированным структурам. Энергия вертикального перехода $T_1 \rightarrow S_0$ рассчитывалась для состояния S_0 с молекулярной геометрией, оптимизированной для уровня T_1 . Для изучения направления переноса заряда при электронных переходах были исследованы изоповерхности граничных молекулярных орбиталей. Изменение электронной плотности перехода $T_1 \rightarrow S_0$ определялось путем нахождения разности электронных плотностей синглетного и триплетного состояний.

Изготовление OLED-устройств. В качестве несущей основы для OLED-устройств с конфигурацией ITO/Cu(40 нм)/BATH(30 нм)/Alq₃(30 нм)/Yb(150 нм) использовали стеклянную пластину с нанесенным слоем ITO (120 нм, 15 Ом/см²) (Lum Tec), играющего роль анода. Эмиссионный слой сополимеров и полимерных композитов (PVK:Cu(5-20 мас%)) на основе ионных комплексов меди(I) **11-15** наносили из раствора в CH₂Cl₂ (5 мг/мл) на центрифуге Spincoat G3-8 (3000 об/мин, 30 сек) и высушивали в вакууме при 70°C в течение 2 часов. Толщина слоя определялась при помощи эллипсометра META-900. Пленки нейтральных комплексов меди(I) **1** и **2**, дырочно-блокирующий слой BATH, электроно-проводящий слой Alq₃ и слой Yb (Aldrich), играющий роль катода, наносили испарением в вакууме (10⁻⁶ мм. рт. ст.) с отдельных терморезистивных испарителей. Толщину слоев контролировали с помощью калиброванного кварцевого резонатора. Активная площадь устройств представляла собой круг диаметром 5 мм.

3.3. Синтез нейтральных комплексов меди(I) с пиразолонатными лигандами

Синтез [Cu(Prⁱ-PMP)(DPEphos)] (1)

Смесь Bu^tOCu (0.08 г, 0.58 ммоль) и DPEphos (0.31 г, 0.58 ммоль) перемешивали в ТГФ (10 мл) при комнатной температуре. Prⁱ-PMPH (0.14 г, 0.58 ммоль) в ТГФ (10 мл) был добавлен через 1 ч. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Растворитель и летучие компоненты удаляли при пониженном давлении. Методом ГЖХ было обнаружено 0.03 г (91%) *трет*-бутилового спирта. Остаток промывали гексаном и перекристаллизовывали из смеси растворителей $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 1:1$. Продукт выделен в виде устойчивых на воздухе бесцветных кристаллов массой 0.30 г (выход 61 %). Т. разл. 96-100 °С

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3050 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1621 (C=O), 1595, 1583 (C=N), 1565, 1533, 1500, 1480 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1260, 1219, 1158, 1092, 876, 824, 802, 745, 695.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.85 (м., 1H, Ar), 7.50 (м., 4H, Ar), 7.23-6.60 (м., 28 H, Ar), 3.03 (септ., 1H, CH в Prⁱ), 2.34 (с., 3H, CH_3 в pz), 0.97 (д., 6H, CH_3 , в Prⁱ).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 198.19, 166.38, 164.27, 158.09, 147.69, 134.61, 134.19, 133.28, 132.69, 131.87, 130.50, 129.38, 128.20, 125.89, 124.98, 124.48, 123.96, 123.24, 119.82, 102.88, 35.62, 19.53, 19.13, 17.88.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): -18.10.

Найдено, %: C 71.07; H 5.18.

Для $\text{C}_{50}\text{H}_{43}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$

вычислено, %: C 70.90; H 5.09.

Синтез [Cu(Bu^t-PMP)(DPEphos)] (2)

Смесь Bu^tOCu (0.09 г, 0.65 ммоль) и DPEphos (0.35 г, 0.65 ммоль) перемешивали в ТГФ (10 мл) при комнатной температуре. Bu^t-PMPH (0.15 г, 0.65 ммоль) в ТГФ (10 мл) был добавлен через 1 ч. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре.

Растворитель и летучие компоненты удаляли при пониженном давлении. Методом ГЖХ было обнаружено 0.04 г (90%) *трет*-бутилового спирта. Остаток промывали гексаном и перекристаллизовывали из смеси растворителей ДМЕ:гексан = 1:1. Продукт выделен в виде устойчивых на воздухе бесцветных кристаллов массой 0.53 г (выход 96 %). Т. разл. 98-102 °С

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3050 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1622 (C=O), 1591, 1583 (C=N), 1566, 1499, 1480 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1377, 1260, 1155, 1091, 944, 941, 874, 844, 741, 694.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.85 (м., 5H, Ar), 7.29-6.5 (м., 28H, Ar), 2.20 (с., 3H, CH_3 в *pz*), 1.47 (с., 9H, CH_3 в *Bu*^t).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 202.66, 162.28, 158.03, 154.64, 140.10, 134.69, 133.28, 131.77, 130.36, 130.03, 128.72, 124.92, 124.28, 123.31, 121.22, 119.76, 103.39, 42.99, 19.07.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 , δ , м. д.): -18.42.

Найдено, %: С 71.22; Н 5.30.

Для $\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$

вычислено, %: С 71.25; Н 5.24.

Синтез [Cu(NBE-PMP)(DPEphos)] (17)

Смесь Bu^tOCu (0.08 г, 0.58 ммоль) и DPEphos (0.31 г, 0.58 ммоль) перемешивали в ТГФ (10 мл) при комнатной температуре. NBE-PMPH (0.17 г, 0.58 ммоль) в ТГФ (10 мл) был добавлен через 1 ч. Реакционную смесь дополнительно перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Растворитель и летучие компоненты удаляли при пониженном давлении. Методом ГЖХ было обнаружено 0.03 г (91%) *трет*-бутилового спирта. Остаток промывали гексаном. Продукт выделен в виде устойчивых на воздухе мелкокристаллического вещества бежевого цвета массой 0.36 г (выход 70 %).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3050 cp ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1619 c ($\text{C}=\text{O}$), 1595 cp , 1585 cp ($\text{C}=\text{N}$), 1565 сл , 1533 сл , 1500 cp , 1480 сл , 1462 cp , 1435 cp ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1260 cp , 1219 cp , 1158 сл , 1098 cp , 876 сл , 805 сл , 745 cp , 695 cp .

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.95 (д., 2H, Ar), 7.47 (м., 4H, Ar), 6.94-6.70 (м., 28 H, Ar), 6.37 (м., 0.2H, *exo*), 6.14 (д.д., 0.9H, *endo*), 5.89 (д.д., 0.9H, *endo*), 3.75 (м., 1H), 3.43 (уш. с., 1H), 3.12-3.00(м., 1H), 2.47 (м., 3H, $-\text{CH}_3$), 1.71-1.52 (м., 3H), 1.32 (м., 1H).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 199.0, 161.3, 160.7, 147.2, 138.2, 137.5, 137.1, 133.7, 132.8, 131.3, 129.4, 129.2, 128.8, 128.7, 128.5, 126.7, 121.8, 120.9, 117.5, 103.8, 50.6, 47.9, 47.2, 43.4, 29.0, 16.0.

Найдено, %: C 72.34; H 5.08.

Для $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_2$

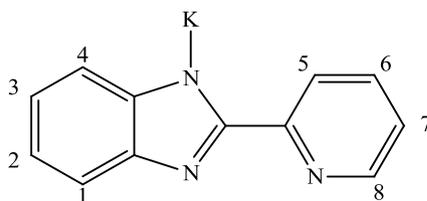
вычислено, %: C 72.40; H 5.03.

3.4. Синтез бисдииминовых лигандов, содержащих пиридинилбензимидазольный, бензимидазолилхинолиновый, бензимидазолилтиазольный фрагменты

Калий 2-(2-пиридил)бензимидазол-1-ид (3)

Смесь 2-(2-пиридил)бензимидазола (0.30 г, 1.54 ммоль) и KOH (0.09 г, 1.61 ммоль) перемешивали в DMF (5мл) при комнатной температуре в течение 1 часа. После удаления растворителя в вакууме, остаток перекристаллизовывали из смеси растворителей DMF:DME = 2:1. Продукт выделен в виде бесцветных кристаллов массой 0.26 г (выход 73 %). Т. разл. > 250°C.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3054 cp ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1589 cp , 1565 cp , 1495 c , 1450 cp , 1405 оч.с , 1364 c , 1328 cp , 1317 сл , 1293 сл , 1272 c , 1228 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1148 cp (N-C); 1088 cp , 798 cp , 740 оч.с . ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м. д.): 8.51 (д., 1H, $J = 3.9$ Гц, H⁸), 8.30 (д., 1H, $J = 7.8$ Гц, H⁵), 7.71 (т., 1H, $J = 7.7$ Гц, H⁶), 7.39 (д.д., 2H, $J = 5.9, 3.1$ Гц, H¹ и H⁴), 7.13-7.19 (м., 1H, H⁷), 6.75 (д.д., 2H, $J = 6.0, 3.2$ Гц, H² и H³).

ЯМР ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$; δ , м. д.): 159.16, 155.30, 148.59, 146.87, 135.81, 121.46, 121.26, 117.66, 116.45.

Найдено, %: С 61.84; Н 3.45.

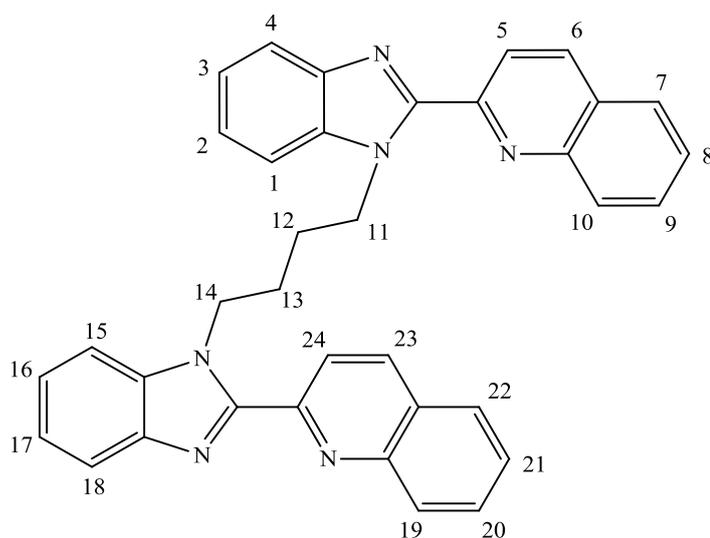
Для $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_3\text{K}$

вычислено, %: С 61.80; Н 3.43.

1,4-бис-[2-(хинолин-2-ил)бензимидазол-1-ил]бутан (5) [60]

Смесь 2-(2-хинолин)бензимидазола (0.2 г, 0.82 ммоль) и КОН (0.05 г, 0.89 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. 1,4-дибромбутан (0.09 г, 0.42 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 55°C в течение 5 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном и перекристаллизован из этанола. Продукт выделен в виде мелкокристаллического вещества светло бежевого цвета массой 0.30 г (выход 68 %). Т. пл. 265-270°C.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3077 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 3048 ср, 2954 ср, 2925 сл, 2855 ср (C-H); 1673 сл, 1597 ср, 1496 ср, 1461 с, 1427 с, 1397 ср, 1367 ср, 1329 ср, 1284 сл, 1259 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1159 ср (N-C); 842 ср, 736 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (DMSO-d_6 , δ , м. д.): 8.67 (д., 2H, $J = 8.6$ Гц, H^6 и H^{23}), 8.30 (д., 2H, $J = 8.6$ Гц, H^7 и H^{22}), 7.95 (м., 2H, H^{10} и H^{19}), 7.86-7.82 (м., 4H, H^8 , H^9 , H^{20} и H^{21}), 7.56-7.51 (м., 4H, H^1 , H^4 , H^{15} и H^{18}), 7.45-7.35 (м., 6H, H^2 , H^3 , H^5 , H^{16} , H^{17} и H^{24}), 5.12 (м., 4H, H^{11} и H^{14}), 2.31 (м., 4H, H^{12} и H^{13}).

Найдено, %: С 79.42; Н 5.22.

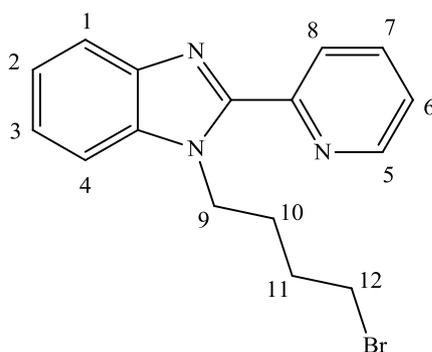
Для $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_6$

вычислено, %: С 79.39; Н 5.18.

1-(4-бромбутил)-2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол

Смесь 2-(2-пиридил)бензимидазола (0.22 г, 1.14 ммоль) и КОН (0.11 г, 1.93 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. 1,4-дибромбутан (0.84 г 3.9 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 ч реакционную смесь выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде вязкого маслообразного вещества светло бежевого цвета массой 0.34 г (выход 90 %).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3048 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2924 сл, 2853 ср (C-H); 1613 сл, 1589 ср, 1512 с, 1470 с, 1444 оч.с, 1393 ср, 1367 ср, 1334, 1290 сл, 1278 сл, 1254 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1157 ср (N-C); 793 ср, 751 оч. с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 8.64 (д., 1H, $J = 4.9$ Гц, H^5), 8.45 (д., 1H, $J = 8.0$ Гц, H^8), 7.84 – 7.76 (м., 2H, H^1 и H^4), 7.46 – 7.39 (м., 1H, H^7), 7.34 – 7.27 (м., 3H, H_2 , H_3 и H^6), 4.80 (т., 2H, $J = 7.0$ Гц, H^9), 3.35 (т., 2H, $J = 6.5$ Гц, H^{12}), 2.08–1.84 (м., 4H, H^{10} и H^{11}).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 , δ , м. д.): 149.80, 148.6, 148.06, 142.4, 136.9, 135.6, 124.4, 123.6, 123.0, 122.3, 119.8, 110.0, 44.6, 32.9, 29.6, 28.6.

Найдено, %: С 58.25; Н 4.92.

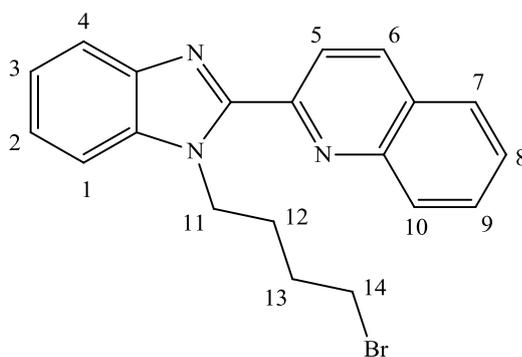
Для $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{Br}$

вычислено, %: С 58.19; Н 4.89.

2-(1-(4-бромбутил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолин (6)

Смесь 2-(2-хинолин)бензимидазола (0.43 г, 1.76 ммоль) и KOH (0.12 г, 2.14 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. 1,4-дибромбутан (1.14 г 5.28 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 ч реакционную смесь выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде вязкого маслообразного вещества светло бежевого цвета массой 0.40 г (выход 60 %).

ИК-спектр (KBr ; ν , cm^{-1}): 3059 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2927 сл, 2853 ср (C-H); 1672 сл, 1598 ср, 1500 с, 1441 с, 1400 с, 1376 ср, 1328 ср, 1284 сл, 1261 сл, 1243 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1157 ср (N-C); 837 ср, 742 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.61 (д., 1H, $J = 8.7$ Гц, H^5), 8.27 (д., 1H, $J = 8.4$ Гц, H^6), 8.12 (д., 1H, $J = 8.4$ Гц, H^{10}), 7.92 – 7.72 (м., 3H, H^4 , H^7 и H^9), 7.62 – 7.48 (м., 2H, H^1 и H^8), 7.41-7.31 (м., 2H, H^2 и H^3), 5.04 (т., 2H, $J = 7.0$ Гц, H^{11}), 3.45 (т., 2H, $J = 6.5$ Гц, H^{14}), 2.24 и 2.05 (м., 2H каждый, H^{12} и H^{13}).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 150.29, 149.44, 147.26, 142.60, 136.75, 136.52, 129.82, 129.54, 127.72, 127.29, 123.79, 122.79, 121.87, 120.37, 119.02, 110.08, 44.99, 33.00, 30.11, 28.90.

Найдено, %: С 63.20; Н 4.79.

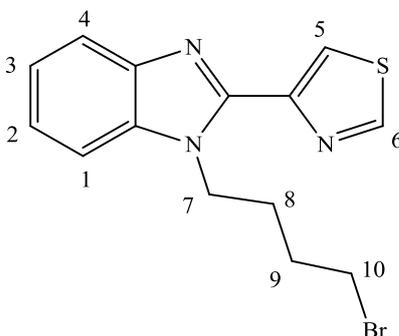
Для $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Br}$

вычислено, %: С 63.16; Н 4.74.

4-(1-(4-бромбутил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазол (7)

Смесь 4-(2-тиазолил)бензимидазола (0.43 г, 2.14 ммоль) и KOH (0.15 г, 2.68 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. 1,4-дибромбутан (1.39 г 6.43 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при комнатной температуре в течение 1 ч реакционную смесь выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде вязкого маслообразного вещества светло желтого цвета массой 0.46 г (выход 64 %).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3059 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2935 cm^{-1} , 2861 cm^{-1} (C-H); 1675 cm^{-1} , 1613 cm^{-1} , 1473 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} (оч.с.), 1352 cm^{-1} , 1334 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , 1284 cm^{-1} , 1272 cm^{-1} , 1248 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1157 cm^{-1} (N-C); 825 cm^{-1} , 743 cm^{-1} (оч.с.) ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.93-8.78 (м., 1H, H^6), 8.36-8.31 (м., 1H, H^5), 7.83-7.78 (м., 1H, H^1), 7.46-7.42 (м., 1H, H^4), 7.33 – 7.29 (м., 2H, H^2 и H^3), 4.81 (т., 2H, $J = 7.3$ Гц, H^7), 3.39 (т., 2H, $J = 6.5$ Гц, H^{10}), 2.13 – 1.84 (м., 4H, H^8 и H^9).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 152.89, 147.71, 146.43, 142.61, 135.59, 123.17, 122.77, 121.49, 119.68, 109.93, 44.15, 32.80, 29.80, 28.70.

Найдено, %: С 50.00; Н 4.17.

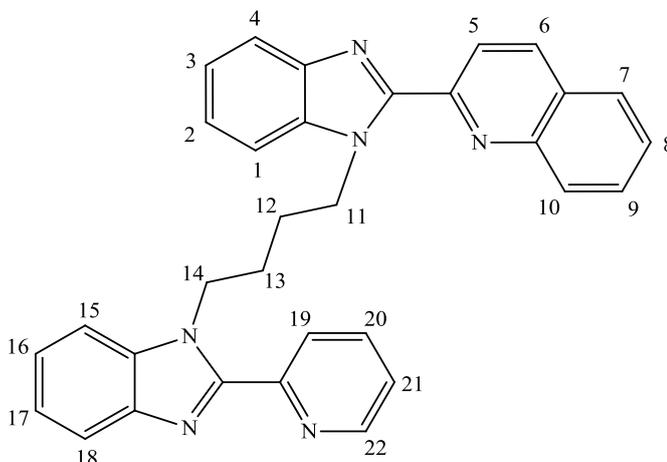
Для $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SBr}$

вычислено, %: С 50.06; Н 4.20.

2-(1-(4-(2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил)бутил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолин (8)

Смесь калий 2-(2-пиридил)бензимидазол-1-ида (**3**) (0.30 г, 1.29 ммоль) и 2-(1-(4-бромбутил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолина (0.47 г, 1.23 ммоль) в DMSO (5мл) перемешивали при нагревании 55°C в течение 5 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном и перекристаллизован из этанола. Продукт выделен в виде мелкокристаллического вещества светло бежевого цвета массой 0.40 г (выход 67 %). Т. пл. $235\text{-}240^\circ\text{C}$.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3054 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2924 cm^{-1} , 2856 cm^{-1} (C-H); 1616 cm^{-1} , 1598 cm^{-1} , 1465 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} оч. с, 1400 cm^{-1} , 1367 cm^{-1} , 1331 cm^{-1} , 1313 cm^{-1} сл, 1275 cm^{-1} , 1257 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1154 cm^{-1} (N-C); 834 cm^{-1} , 739 cm^{-1} оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.58 (д., 2H, $J = 8.6$ Гц, H^5 и H^{22}), 8.25 (д., 2H, $J = 8.7$ Гц, H^6 и H^{20}), 7.90-7.81 (м., 5H, H^7 , H^9 , H^{10} , H^{19} и H^{21}), 7.53-7.51 (м., 3H, H^4 , H^8 и H^{18}), 7.44-7.42 (м., 2H, H^1 и H^{15}), 7.34 (д.д., 4H, $J = 6.2, 3.0$ Гц, H^2 , H^3 , H^{16} и H^{17}), 5.09 (м., 4H, H^{11} и H^{14}), 2.29 (м., 4H, H^{12} и H^{13}).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 150.39, 149.52, 147.23, 142.72, 136.86, 136.49, 129.72, 129.45, 127.65, 127.21, 123.74, 122.74, 121.82, 120.43, 110.07, 45.59, 27.92.

Найдено, %: С 77.80; Н 5.29.

Для $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{N}_6$

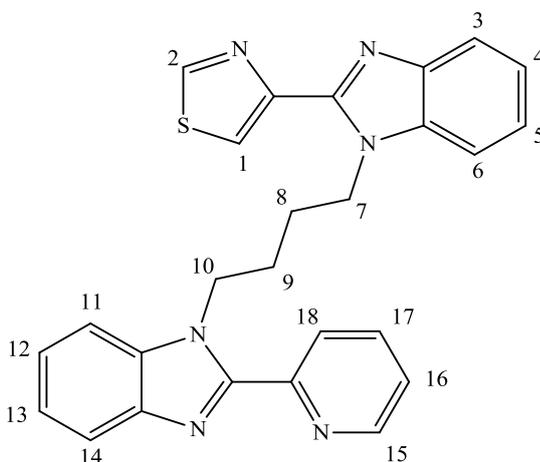
вычислено, %: С 77.71; Н 5.30.

4-(1-(4-(2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил)бутил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазол (9)

Смесь калий 2-(2-пиридил)бензимидазол-1-ида (**3**) (0.37 г, 1.59 ммоль) и 4-(1-(4-бромбутил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазола (0.52 г, 1.54 ммоль) перемешивали при нагревании 55°C в течение 5 ч реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при

пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном и перекристаллизован из этанола. Продукт выделен в виде мелкокристаллического вещества светло бежевого цвета массой 0.44 г (выход 64 %). Т. пл. 200-205°C.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3078 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2924 сл, 2856 ср (C-H); 1613 сл, 1589 ср, 1456 ср, 1441 с, 1405 с, 1361 ср, 1328 ср, 1304 сл, 1261 сл, 1249 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1154 ср (N-C); 834 ср, 734 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.78 (д.д., 1H, $J = 3.7, 1.5$ Гц, H^2), 8.56-8.54 (м., 1H, H^{15}), 8.40 (д., 1H, $J = 8.0$ Гц, H^{18}), 8.30 (т., 1H, $J = 2.1$ Гц, H^1), 7.85-7.78 (м., 3H, H^3 , H^6 и H^{17}), 7.37-7.29 (м., 7H, H^4 , H^5 , H^{11} , H^{12} , H^{13} , H^{14} и H^{16}), 4.85 (т., 2H, $J = 6.7$ Гц, H^{10}), 4.78 (м., 2H, H^7), 2.00-1.95 (м., 4H, H^8 и H^9).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 152.73, 148.50, 147.91, 146.55, 142.85, 142.67, 136.78, 136.58, 135.71, 124.66, 123.71, 123.36, 123.06, 122.64, 121.20, 120.22, 119.77, 110.00, 109.88, 44.94, 44.55, 27.26.

Найдено, %: С 69.40; Н 4.96.

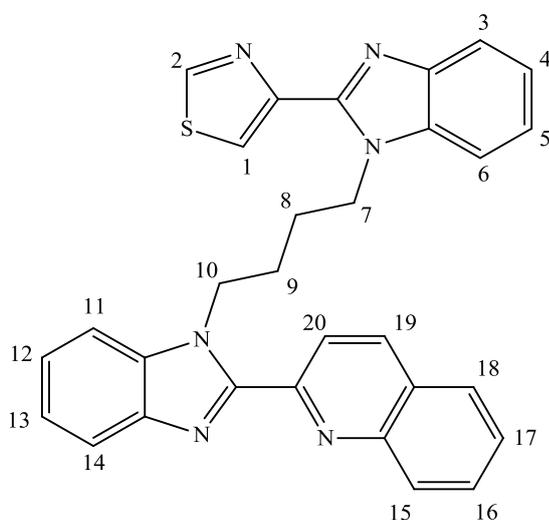
Для $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{S}$

вычислено, %: С 69.33; Н 4.89.

4-(1-(4-(2-(хинолин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил)бутил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазол (10)

Смесь 2-(2-хинолин)бензимидазола (0.16 г, 0.65 ммоль) и КОН (0.05 г, 0.89 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. 4-(1-(4-бромбутил)-1*H*-бензимидазол-2-ил)тиазол (0.22 г, 0.65 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 55°C в течение 5 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO₄. Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном и перекристаллизован из этанола. Продукт выделен в виде мелкокристаллического вещества светло бежевого цвета массой 0.21 г (выход 64 %). Т. пл. 195-200°C.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 3081 cm^{-1} (C_{Ar}-H); 2924 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} (C-H); 1613 cm^{-1} , 1595 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} , 1438 cm^{-1} , 1405 cm^{-1} , 1361 cm^{-1} , 1329 cm^{-1} , 1305 cm^{-1} , 1285 cm^{-1} , 1260 cm^{-1} (C_{Ar}-C_{Ar}, C_{Ar}-N, C_{Ar}-H); 1153 cm^{-1} (N-C); 839 cm^{-1} , 757 cm^{-1} , 737 cm^{-1} (C_{Ar}-H).



ЯМР ¹H (CDCl₃, δ , м. д.): 8.74 (м., 1H, H²), 8.58 (д., 1H, $J = 8.7$ Гц, H²⁰), 8.30 (м., 2H, H¹ и H¹⁹), 7.94-7.78 (м, 4H, H¹⁵, H¹⁶, H¹⁷ и H¹⁸), 7.72-7.55 (м., 2H, H³ и H⁶), 7.41-7.29 (м, 6H, H⁴, H⁵, H¹¹, H¹², H¹³ и H¹⁴), 5.01 (т., 2H, $J = 6.0$ Гц, H¹⁰), 4.83 (т., 2H, $J = 6.9$ Гц, H⁷), 2.15 (м., 4H, H⁸ и H⁹).

ЯМР ¹³C (CDCl₃, δ , м. д.): 152.80, 150.42, 149.54, 147.93, 147.29, 146.62, 143.56, 143.04, 136.87, 136.50, 129.80, 129.53, 127.75, 127.28, 123.73, 123.06, 122.73, 122.63, 121.87, 121.16, 120.44, 119.82, 110.04, 109.89, 45.46, 44.78, 27.67, 27.58.

Найдено, %: С 72.10; Н 4.86.

Для $C_{30}H_{24}N_6S$

вычислено, %: С 72.00; Н 4.80.

3.5. Синтез биядерных комплексов меди(I) на основе бисдииминовых лигандов

Тетрафторборат 1,4-бис(2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил)бутано(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (11)

Смесь $[Cu(MeCN)_4]BF_4$ (0.14 г, 0.44 ммоль) и DPEphos (0.24 г, 0.44 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 1,4-бис(2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил)бутан (0.10 г, 0.22 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.53 г (96%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества. Т. разл. 340-343°C. Чистота полученного соединения **11** и последующих комплексов **12-15** контролировалась методом ВЖХ.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 ср ($C_{Ar}-H$); 2959 ср, 2856 ср (C-H); 1598 сл, 1589 ср, 1565 ср, 1482 ср, 1465 с, 1435 оч. с, 1334 ср, 1302 ср, 1261 ср, 1216 ср ($C_{Ar}-C_{Ar}$, $C_{Ar}-N$, $C_{Ar}-H$); 1183 ср, 1163 ср (C-N); 875 ср, 802 оч.с. ($C_{Ar}-H$).

ЯМР 1H ($CDCl_3$; δ , м. д.): 8.29 (уш. с., 7H), 7.67-7.63 (м., 3H), 7.24-7.14 (м., 34H), 7.02-6.91 (м., 28H), 4.66 (уш. с., 4H, N- CH_2), 2.36 (уш. с., 4H, CH_2-CH_2).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м. д.): 158.57, 150.22, 148.43, 144.36, 139.96, 139.33, 136.68, 134.15, 133.41, 132.42, 131.78, 130.54, 130.10, 128.59, 125.76, 125.45, 124.89, 124.55, 124.06, 120.25, 118.34, 111.61, 45.52, 27.08.

ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$; δ , м. д.): -11.52 (с.).

Найдено, %: С 66.03; Н 4.52.

Для $C_{100}H_{80}B_2Cu_2F_8N_6O_2P_4$

вычислено, %: C 65.91; H 4.42.

Тетрафторборат 1,4-бис(2-(хинолин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил)бутано(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (12)

Синтез проводили аналогичным образом. Получено 0.20 г (94%) продукта в виде мелкокристаллического бледно желтого вещества.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 \bar{c} ($C_{Ar}-H$); 2962 \bar{c} , 28535 \bar{c} (C-H); 1622 \bar{c} л, 1592 \bar{c} р, 1565 \bar{c} р, 1480 \bar{c} р, 1462 \bar{c} , 1435 \bar{c} р. \bar{c} , 1334 \bar{c} л, 1260 \bar{c} р, 1219 \bar{c} р ($C_{Ar}-C_{Ar}$, $C_{Ar}-N$, $C_{Ar}-H$); 1183 \bar{c} л, 1097 \bar{c} р (C-N); 875 \bar{c} р, 801 \bar{c} р.с. ($C_{Ar}-H$).

ЯМР 1H ($(CD_3)_2SO$; δ , м. д.): 8.65 (д., $J=7.5$ Гц, 2H), 8.34 (м., 2H), 8.07 (м., 4H), 7.81 (м., 2H), 7.58 (м., 6H), 7.07 (м., 42H), 6.68 (м., 18H), 4.83 (уш. с., 4H, N-CH₂), 2.47 (уш. с., 4H, CH₂-CH₂).

ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$; δ , м. д.): 157.79, 150.21, 149.24, 147.29, 141.44, 140.13, 134.19, 133.87, 133.71, 133.55, 131.98, 130.71, 130.07, 129.70, 129.33, 129.19, 129.09, 129.00, 128.15, 127.54, 124.87, 123.13, 123.07, 119.64, 111.01, 46.47, 29.69.

ЯМР ^{31}P ($CDCl_3$; δ , м. д.): -11.08 (с.).

Найдено, %: C 67.54; H 4.46.

Для $C_{108}H_{84}B_2Cu_2F_8N_6O_2P_4$

вычислено, %: C 67.43; H 4.37.

Тетрафторборат 2-(1-(4-(2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил)бутил)-1*H*-бензимидазол-2-ил)хинолино(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (13)

Синтез проводили аналогичным образом. Получено 0.17 г (90%) продукта в виде мелкокристаллического бледно желтого вещества.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 \bar{c} ($C_{Ar}-H$); 2962 \bar{c} р, 2856 \bar{c} р (C-H); 1589 \bar{c} р, 1565 \bar{c} р, 1480 \bar{c} р, 1462 \bar{c} , 1438 \bar{c} р. \bar{c} , 1382 \bar{c} л, 1331 \bar{c} л, 1261 \bar{c} р, 1219 \bar{c} р ($C_{Ar}-C_{Ar}$, $C_{Ar}-N$, $C_{Ar}-H$); 1183 \bar{c} л, 1163 \bar{c} р (C-N); 875 \bar{c} р, 802 \bar{c} р.с. ($C_{Ar}-H$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.35 (д., 2H, $J=8.0$ Гц), 8.07 (д., 2H, $J=7.8$ Гц), 7.94 (д., 2H, $J=7.6$ Гц), 7.83-6.78 (м., 2H), 7.62-7.58 (м., 2H), 7.41-7.33 (м., 26H), 7.19-6.76 (м., 32H), 6.62-6.55 (м., 6H), 4.56 (м., 4H, N-CH₂), 2.46 (м., 4H, CH₂-CH₂).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 158.82, 157.62, 153.04, 146.52, 141.44, 140.86, 139.44, 137.02, 134.44, 134.26, 134.11, 133.72, 132.08, 131.69, 130.72, 130.40, 129.79, 129.67, 129.05, 128.70, 128.14, 125.76, 125.19, 125.00, 124.74, 124.20, 120.34, 120.04, 119.68, 119.26, 118.40, 112.40, 45.91, 44.19, 27.23.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ , м. д.): -11.79 (с.); -10.58 (с.).

Найдено, %: С 66.74; Н 4.46.

Для $\text{C}_{104}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4$

вычислено, %: С 66.67; Н 4.38.

Тетрафторборат 4-(1-(4-(2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол-1-ил)бутил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (14)

Синтез проводили аналогичным образом. Получено 0.38 г (98%) продукта в виде мелкокристаллического бледно желтого вещества.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2962 сл, 2859 сл (C-H); 1589 ср, 1565 ср, 1480 ср, 1462 с, 1432 оч. с, 1332 ср, 1308 ср, 1261 ср, 1216 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1095 ср, 1056 с (C-N); 878 ср, 802 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.56-8.45 (м., 3H), 8.26 (м., 2H), 7.69-7.66 (м., 3H), 7.35 (м., 12H), 7.14-6.89 (м., 50H), 4.62 (м., 4H, N-CH₂), 2.29 (м., 4H, CH₂-CH₂).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 152.7, 148.5, 147.9, 146.6, 142.9, 142.7, 136.8, 136.6, 135.7, 134.3, 133.7, 133.0, 131.7, 131.1, 129.9, 128.7, 124.9, 123.7, 123.4, 123.0, 122.6, 121.3, 120.2, 119.8, 110.0, 109.9, 44.9, 44.5, 27.3.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ , м. д.): -12.30 (с.), -11.48 (с.).

Найдено, %: С 64.39; Н 4.34.

Для $\text{C}_{98}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{S}$

вычислено, %: С 64.33; Н 4.27.

Тетрафторборат 4-(1-(4-(2-(хинолин-2-ил)-1*H*-бензимидазол-1-ил)бутил)-1*H*-бензимидазол-2-ил)тиазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (15)

Синтез проводили аналогичным образом. Получено 0.36 г (99%) продукта в виде мелкокристаллического бледно желтого вещества.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2959 ср, 2853 ср (C-H); 1589 ср, 1565 ср, 1482 ср, 1465 с, 1435 оч. с, 1332 сл, 1260 ср, 1219 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1183 сл, 1161 ср (C-N); 876 ср, 805 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.84 (м., 1H), 8.63-8.57 (м., 1H), 8.27-8.08 (м., 1H), 7.91 (м., 1H), 7.74-7.61 (м., 3H), 7.33 (м., 30H), 7.08-6.84 (м., 35H), 4.70-4.51 (м., 4H, N- CH_2), 2.35 (уш. с., 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 158.74, 157.88, 146.61, 145.07, 140.78, 139.54, 134.20, 133.70, 133.05, 131.85, 130.64, 130.09, 128.96, 128.11, 124.89, 120.02, 119.65, 111.92, 45.90, 29.68.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ , м. д.): -12.30 (с.), -10.93 (с.).

Найдено, %: С 65.27; Н 4.29.

Для $\text{C}_{102}\text{H}_{80}\text{B}_2\text{Cu}_2\text{F}_8\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_4\text{S}$

вычислено, %: С 65.18; Н 4.26.

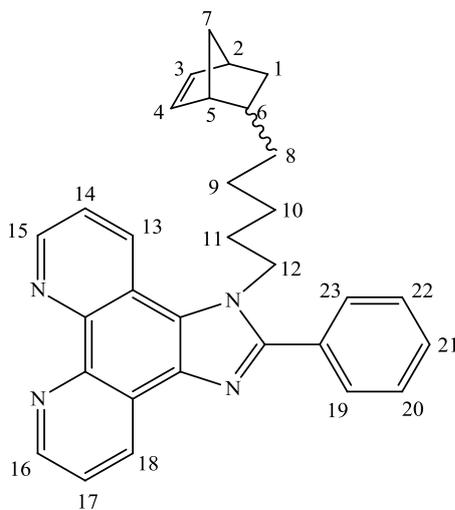
3.6. Синтез норборнензамещенных бензимидазольных и фенилимидазофенантролиновых лигандов

1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин (18)

К раствору 2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролина (PIP) (0.82 г, 2.8 ммоль) в 30 мл DMF добавляли небольшими порциями NaN (0.10 г, 4.00 ммоль). После прекращения выделения водорода реакционную смесь

перемешивали 2 часа при 80°C. К полученному раствору добавляли 5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил бромид (NBE(CH₂)₅Br) (0.81 г, 3.3 ммоль) и смесь перемешивали 12 часов при 80°C. После охлаждения до комнатной температуры реакционный раствор выливали в 100 мл дистиллированной воды. Продукты экстрагировали хлороформом (3×50 мл). Объединенные вытяжки промывали дистиллированной водой (3×50 мл) и сушили безводным сульфатом магния. Растворитель удаляли испарением в вакууме, остаток перекристаллизовывали из этанола. Продукт выделен в виде мелкокристаллического бесцветного вещества массой 0.55 г (выход 44%). Т. пл. 176-178°C.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 3053 сл (C_{Ar}-H), 1562 сл, 1550 сл, 1513 сл, 1400 сл, 1260 сл (C_{Ar}-C_{Ar}, C_{Ar}-N, C_{Ar}-H); 1180 сл, 1158 сл (N-C), 810 ср. (C-C, NBE), 777 сл, 741 ср, 702 ср (C_{Ar}-H).



ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м. д.): 9.47 (м., 2H, H¹⁵ и H¹⁶), 9.06-8.55 (м., 2H, H¹³ и H¹⁸), 7.73-7.66 (м., 4H, H¹⁴, H¹⁷, H¹⁹ и H²³), 7.59-7.56 (м., 3H, H²⁰, H²¹ и H²²), 6.05 (д. д., 0.8H, $J = 5.4, 2.9$ Гц, H³, *endo*), 6.02 (м., 0.4H, *exo*), 5.8 (д. д., 0.8H, $J = 5.4, 2.4$ Гц, H⁴, *endo*), 4.58 (т., 2H, $J = 7.0$ Гц, H¹²), 2.70 (м., 2H, H² и H⁵), 1.90 (м., 11H, H⁶, H⁷, H⁸, H⁹, H¹⁰ и H¹¹), 1.30-1.15 (м., 1H, H¹), 0.42-0.36 (м., 1H, H^{1'}).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 153.96, 148.96, 147.70, 144.83, 144.25, 137.07, 136.78, 132.18, 130.43, 130.38, 129.92, 129.89, 128.93, 128.12, 124.8, 124.19, 123.53, 122.57, 120.13, 49.55, 46.84, 45.33, 42.45, 38.57, 34.39, 32.30, 30.13, 27.90, 26.49.

Найдено, %: С 81.34; Н 6.52.

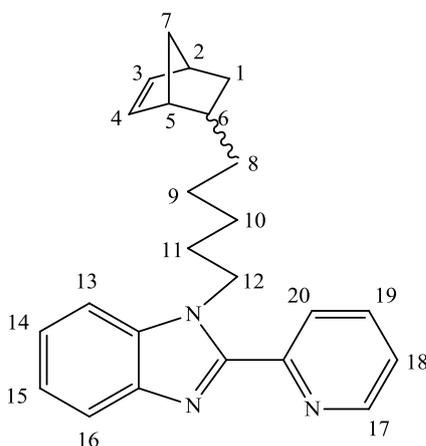
Для $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_4$

вычислено, %: С 81.22; Н 6.55.

1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил)пентил)-2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол (21) [71]

Смесь 2-(2-пиридил)бензимидазола (0.50 г, 2.56 ммоль) и КОН (0.17 г, 3.04 ммоль) перемешивали в DMSO (10 мл) при комнатной температуре. 5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил бромид ($\text{NBE}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$) (0.80 г, 3.29 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 120°C в течение 24 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде маслообразного вещества темно-красного цвета массой 0.63 г (выход 70%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3054 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2932 cm^{-1} , 2859 cm^{-1} (C-H); 1613 cm^{-1} сл, 1591 cm^{-1} ср, 1482 cm^{-1} сл, 1466 cm^{-1} ср, 1442 cm^{-1} с, 1393 cm^{-1} с, 1361 cm^{-1} ср, 1366 cm^{-1} ср, 1333 cm^{-1} ср, 1292 cm^{-1} ср, 1277 cm^{-1} ср, 1255 cm^{-1} сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1153 cm^{-1} ср (N-C); 794 cm^{-1} ср, 741 cm^{-1} оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.64 (м., 1H, H^{17}), 8.36 (д., 1H, $J = 8.0$ Гц, H^{20}), 7.79 (м., 2H, H^{13} и H^{16}), 7.43-7.41 (м., 1H, H^{19}), 7.33-7.25 (м., 3H, H^{14} , H^{15} и H^{18}), 6.05 (д.д., 0.88H, $J = 5.7, 2.9$ Гц, H^3 , *endo*), 5.97 (д.д., 0.12H, $J = 5.3, 2.5$ Гц, *exo*), 5.86 (д.д., 0.12H, $J = 5.3, 2.5$ Гц, *exo*), 5.84 (д.д., 0.88H, $J = 5.7, 2.9$ Гц, H^4 , *endo*), 4.78 (м., 2H, H^{12}), 2.69 (м., 2H, H^2 и H^5), 1.94-1.72 (м., 3H, H^1 , H^6 и H^7), 1.40-0.90 (м., 10H, $\text{H}^{1'}$, $\text{H}^{7'}$, H^8 , H^9 , H^{10} и H^{11}).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 150.4, 149.7, 148.7, 142.1, 136.9, 136.8, 136.5, 132.3, 124.9, 123.8, 123.4, 122.7, 119.9, 110.3, 49.6, 45.5, 45.4, 42.5, 38.7, 34.6, 32.4, 30.0, 28.2, 27.6.

Найдено, %: С 80.59; Н 7.62.

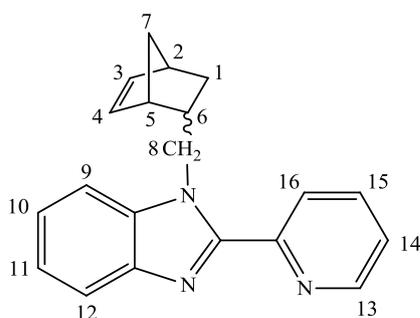
Для $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_3$

вычислено, %: С 80.63; Н 7.61.

1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-2-(пиридин-2-ил)-1H-бензимидазол (23)

Смесь 2-(2-пиридил)бензимидазола (1.00 г, 5.13 ммоль) и КОН (0.32 г, 5.72 ммоль) перемешивали в DMSO (15мл) при комнатной температуре. Бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил бромид (NBECCH_2Br) (1.04 г, 5.56 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 120°C в течение 24 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде маслообразного вещества светло желтого цвета массой 1.23 г (выход 80%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3054 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2962 ср, 2865 ср (C-H); 1613 сл, 1589 ср, 1465 ср, 1438 с, 1392 с, 1361 ср, 1331 ср, 1313 ср, 1280 ср, 1252 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1158 ср (N-C); 837 ср, 739 оч.с. ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.65-8.57 (м., H^{13}), 8.43-8.33 (м., 1H, H^{16}), 7.86-7.75 (м., 2H, H^9 и H^{12}), 7.43-7.38 (м., 1H, H^{15}), 7.30-7.20 (м., 3H, H^{10} , H^{11} и H^{14}), 6.17 (д.д., 0.8H, $J = 5.4, 2.9$ Гц, H^3 , *endo*), 5.99 и 5.86 (оба м., 0.2H, *exo*) 5.69 (д.д., 1H, $J = 5.4, 2.4$ Гц, H^4), 4.61-4.55 (м., 2H, H^8), 2.78 (м., 1H, H^5), 2.69 (м., 1H, H^2), 2.52 (м., 1H, H^6), 1.77-1.65 (м., 1H, H^1), 1.51-1.43 (м., 1H, H^7), 1.09-1.05 (м., 1H, H^7), 0.72-0.64 (м., 1H, H^1).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 150.82, 148.56, 142.70, 138.17, 136.86, 132.22, 124.85, 123.75, 123.12, 122.46, 120.06, 110.66, 49.73, 48.94, 44.44, 42.42, 41.01, 40.02, 30.15.

Найдено, %: С 79.72; Н 6.37.

Для $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$

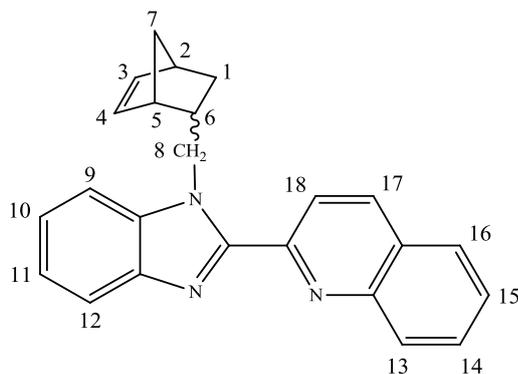
вычислено, %: С 79.70; Н 6.35.

**2-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолин
(24)**

Смесь 2-(2-хинолин)бензимидазола (0.30 г, 1.23 ммоль) и KOH (0.08 г, 1.43 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. Бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил бромид (NBECCH_2Br) (0.24 г, 1.28 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 120°C в течение 24 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO_4 . Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления

растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде маслообразного вещества светло желтого цвета массой 0.26 г (выход 60%).

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3060 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2962 cm^{-1} , 2867 cm^{-1} (C-H); 1617 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} , 1462 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} , 1399 cm^{-1} , 1363 cm^{-1} , 1338 cm^{-1} , 1315 cm^{-1} , 1289 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1159 cm^{-1} (N-C); 838 cm^{-1} , 739 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).



ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.67-8.54 (м., 1H, H^{17}), 8.28-8.23 (д.д., 1H, $J = 8.6, 2.4$ Гц, H^{13}), 8.15-8.03 (м., 1H, H^{16}), 7.92-7.71 (м., 3H, H^9 , H^{12} и H^{14}), 7.61-7.45 (м., 2H, H^{15} и H^{18}), 7.39-7.29 (м., 2H, H^{10} и H^{11}), 6.25 (д.д., 0.8H, $J = 5.0, 2.5$ Гц, H^3 , *endo*), 5.98 (д.д., 0.8H, $J = 5.6, 2.5$ Гц, H^4 , *endo*), 5.88 (м., 0.4H, *exo*), 4.89-4.77 (м., 2H, H^8), 2.86-2.71 (м., 2H, H^5 и H^6), 1.86-1.74 (м., 1H, H^2), 1.39-1.35 (м., 2H, H^1 и H^7), 1.16-1.12 (м., 1H, H^7), 0.88-0.84 (м., 1H, $\text{H}^{1'}$).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 150.62, 149.56, 147.20, 142.64, 138.25, 136.38, 132.36, 129.71, 129.47, 127.66, 127.15, 123.39, 122.48, 121.92, 120.25, 119.03, 110.65, 49.81, 49.47, 44.57, 42.47, 40.95, 40.33, 30.17.

Найдено, %: С 82.11; Н 6.04.

Для $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_3$

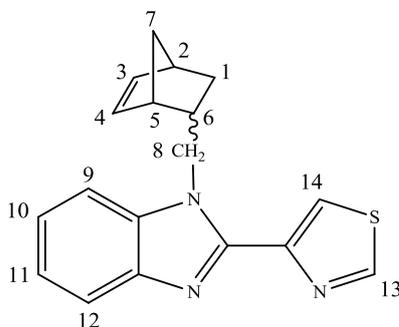
вычислено, %: С 82.02; Н 6.02.

4-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазол (25)

Смесь 4-(2-тиазолил)бензимидазола (0.29 г, 1.44 ммоль) и КОН (0.09 г, 0.71 ммоль) перемешивали в DMSO (5мл) при комнатной температуре. Бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-метил бромид (NBECCH_2Br) (0.28 г, 1.50 ммоль) был добавлен через 1 ч. После перемешивания при нагревании 120°C в течение

24 ч реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и выливали в воду. Полученный продукт был экстрагирован хлороформом (3×10 мл). Органическую фазу промывали водой и сушили над MgSO₄. Летучие компоненты были удалены при пониженном давлении. После удаления растворителя остаток был промыт гексаном. Продукт выделен в виде маслообразного вещества светло желтого цвета массой 0.27 г (выход 61%).

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 3059 ср (C_{Ar}-H); 2965 ср, 2867 ср (C-H); 1613 сл, 1482 сл, 1473 ср, 1453 ср, 1406 с, 1372 сл, 1355 ср, 1341 ср, 1307 ср, 1286 л 1275 сл, 1258 ср (C_{Ar}-C_{Ar}, C_{Ar}-N, C_{Ar}-H); 1156 ср (N-C); 825 ср, 741 оч.с. (C_{Ar}-H).



ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м. д.): 8.94 (м., 1H, H¹³), 8.30 (м., 1H, H¹⁴), 7.83-7.78 (м., 1H, H⁹), 7.43-7.41 (м., 1H, H¹²), 7.33-7.29 (м., 2H, H¹⁰ и H¹¹), 6.23 (д.д., 0.8H, $J = 5.6$, 3.2 Гц, H³, *endo*), 6.03-5.87 (м., 0.4H, *exo*), 5.81 (д.д., 0.8H, $J = 5.0$, 2.2 Гц, H⁴, *endo*), 4.54-4.51 (м., 2H, H⁸), 2.76 (м., 1H, H⁵), 2.04 (м., 1H, H⁶), 1.82-1.70 (м., 1H, H²), 1.38-1.34 (м., 1H, H⁷), 1.16-1.12 (м., 1H, H¹), 0.88-0.85 (м., 1H, H^{7'}), 0.74-0.69 (м., 1H, H¹).

ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ , м. д.): 152.62, 148.17, 146.76, 142.89, 138.29, 135.91, 132.19, 122.82, 122.45, 121.13, 119.73, 110.51, 49.77, 48.73, 44.47, 42.46, 40.05, 30.17.

Найдено, %: C 70.39; H 5.58.

Для C₁₈H₁₇N₃S

вычислено, %: C 70.36; H 5.54.

3.7. Синтез норборненсодержащих ионных комплексов меди(I)

Тетрафторборат 1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролинобис(трифенилфосфин) меди (19)

Метод 1. Смесь $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (0.2 г, 0.6 ммоль) и PPh_3 (0.34 г, 1.2 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин (0.18 г, 0.6 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.62 г (86%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества. Т. пл. 202-205°C.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3050 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1585 сл, 1572 сл (C-N), 1547 сл, 1435 с, 1403 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1261 сл, 1180 сл, 1158 сл, 810 сл, 747 с, 694 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 9.26 (уш. с., 2H), 8.46 (уш. с., 4H), 7.69-7.54 (м., 5H), 7.31 (т., 9H), 7.15 (м., 11H), 7.08 (м., 10H), 6.10 (д. д., 0.8 H, *endo*), 6.02 (м., 0.4 H, *exo*), 5.91 (д. д., 0.8 H, *endo*), 3.40 (м., 2H, N-CH_2), 2.74 (м., 2H), 1.84 (м., 3H), 1.43-1.03 (м., 10H).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 145.07, 140.60, 137.00, 133.21, 132.32, 132.02, 131.58, 129.90, 129.02, 128.71, 128.07, 127.56, 123.51, 49.60, 45.54, 38.68, 36.37, 34.57, 34.00, 32.85, 32.43, 28.42, 27.28.

Найдено, %: С 71.09; Н 5.32.

Для $\text{C}_{67}\text{H}_{60}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{P}_2$

вычислено, %: С 70.96; Н 5.29.

Метод 2. Комплекс $[(\text{PPh}_3)_2\text{CuPIR}]\text{BF}_4$ (0.43 г, 0.44 ммоль) растворяли в 10 мл ТГФ и добавляли к нему небольшими порциями NaN (0.011 г, 0.44 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Затем к полученному раствору добавляли $\text{NBE}(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ (0.11 г, 0.45 ммоль) в 5 мл ТГФ и смесь перемешивали 18 часов при комнатной температуре. Осадок (NaBr) отделяли центрифугированием. После удаления растворителя остаток

промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.42 г (83%) продукта. ИК и ЯМР спектры идентичны спектрам соединения, полученного по методу 1.

Тетрафторборат 1-(5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил)-2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролино(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (20).

Метод 1. Смесь $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (0.2 г, 0.6 ммоль) и DPЕphos (0.32 г, 0.6 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-2-фенил-1*H*-имидазо[4,5-*f*]-1,10-фенантролин (0.18 г, 0.6 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.64 г (87%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества. Т. пл.(разл.) 260-265°C.

ИК-спектр (КВг; ν , cm^{-1}): 3050 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1586 сл, 1572 сл (C-N), 1547 сл, 1477 сл, 1402 сл ($\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\text{Ar}}$), 1308 сл, 1260 ср, 1183 ср (C-H), 1158 сл, 810 ср, 744 ср, 697 ср.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 9.17 (д., 2H), 8.57 (д., 2H), 8.34 (д., 2H), 7.45-7.39 (м., 5H), 7.07 (т., 14H), 7.00-6.94 (м., 14H), 6.10 (д. д., 0.8 H, *endo*), 6.02 (м., 0.4 H, *exo*) 5.91 (д. д., 0.8 H, *endo*), 3.74-3.40 (м., 2H, N-CH_2), 2.74 (м., 2H), 1.85 (м., 3H), 1.43-1.05 (м., 10H).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 146.67, 137.00, 134.39, 133.23, 133.06, 132.90, 131.67, 131.50, 131.17, 130.83, 129.90, 128.64, 128.55, 128.45, 128.37, 126.95, 124.96, 123.29, 120.31, 49.59, 45.42, 42.54, 36.67, 34.57, 33.99, 32.42, 30.11, 28.42, 27.78, 25.63.

Найдено, %: С 70.16; Н 5.11.

Для $\text{C}_{67}\text{H}_{58}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{OP}_2$

вычислено, %: С 70.10; Н 5.06.

Метод 2. Комплекс [(DPEphos)CuPIPr]BF₄ (0.43 г, 0.44 ммоль) растворяли в 10 мл ТГФ и добавляли к нему небольшими порциями NaN (0.011 г, 0.44 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Затем к полученному раствору добавляли NBE(CH₂)₅Br (0.11 г, 0.45 ммоль) в 5 мл ТГФ и смесь перемешивали 18 часов при комнатной температуре. Осадок (NaBr) отделяли центрифугированием. После удаления растворителя остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.43 г (85%) продукта. ИК и ЯМР спектры идентичны спектрам соединения, полученного по методу 1.

Тетрафторборат 1-(5-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил-пентил))-1-Н-2-пиридинилбензимидазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (22)

Метод 1. Смесь [Cu(MeCN)₄]BF₄ (0.2 г, 0.6 ммоль) и DPEphos (0.32 г, 0.6 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 1-(5-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ил)пентил)-2-(пиридин-2-ил)-1Н-бензимидазол (0.15 г, 0.6 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.59 г (86%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества, хорошо растворимого в DMF, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ и нерастворимого в гексане. Т. пл. (разл.). 225-230 °С.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 2960, 2930, 2858 (C_{Ar}-H), 1598, 1588 (C-N), 1565, 1479, 1462, 1436 (C_{Ar} - C_{Ar}), 1260, 1215, 1158, 1096, 875, 847, 802, 744, 695.

ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м. д.): 8.54 (с., 1H), 8.15 (д., 1H), 7.83 (д., 2H), 7.12-6.98 (м., 32H), 6.10 (д. д., 0.9H, *endo*), 6.02 (м., 0.2H, *exo*), 5.91 (д. д., 0.9H, *endo*), 3.40 (т., 2H, N-CH₂), 2.74 (м., 2H), 1.85 (м., 3H), 1.41-1.04 (м., 10H).

ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ , м. д.): 137.00, 134.28, 133.31, 131.47, 129.75, 128.52, 124.78, 120.17, 49.59, 45.43, 42.54, 38.68, 34.57, 33.99, 32.85, 32.43, 28.42, 27.78.

Найдено, %: С 68.90; Н 5.32.

Для $C_{60}H_{55}BCuF_4N_3OP_2$

вычислено, %: С 68.83; Н 5.26.

Метод 2. Комплекс [(DPEphos)Cu^{rb}i]BF₄ (0.45 г, 0.50 ммоль) растворяли в 10 мл DMF и добавляли к нему небольшими порциями NaN (0.012 г, 0.50 ммоль). Реакционную смесь перемешивали 2 часа при комнатной температуре. Затем к полученному раствору добавляли NBE(CH₂)₅Br (0.121 г, 0.50 ммоль) в 5 мл DMF и смесь перемешивали 18 часов при комнатной температуре. После отделения осадка NaBr центрифугированием, растворитель удаляли испарением в вакууме, остаток промывали гексаном и сушили в вакууме при 50 °С в течение 3 часов. Получено 0.45 г (86%) продукта. ИК и ЯМР спектры идентичны спектрам соединения, полученного по методу 1.

Тетрафторборат 1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (26)

Смесь [Cu(MeCN)₄]BF₄ (0.30 г, 0.95 ммоль) и DPEphos (0.51 г, 0.95 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-2-(пиридин-2-ил)-1*H*-бензимидазол (0.29 г, 0.96 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.90 г (96%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества, хорошо растворимого в DMF, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ и нерастворимого в гексане.

ИК-спектр (KBr; ν , см⁻¹): 3055 ср (C_{Ar}-H); 2962 ср, 2865 ср (C-H); 1597 сл, 1589 ср, 1565 ср, 1480 ср, 1462 с, 1435 оч. с, 1339 ср, 1306 ср, 1262 ср, 1217 ср (C_{Ar}-C_{Ar}, C_{Ar}-N, C_{Ar}-H); 1183 ср, 1161 ср (C-N); 875 ср, 800 оч.с. (C_{Ar}-H).

ЯМР ¹H (CDCl₃; δ , м. д.): 8.36-8.32 (м., 2H), 8.23-8.16 (м., 2H), 7.93-7.80 (м., 1H), 7.43-7.32 (м., 5H), 7.12-6.85 (м., 26H), 6.37 (д. д., $J=5.2, 2.3$ Гц, 0.9H, *endo*), 6.07

(д. д., $J=5.1$, 2.1 Гц, 0.9H, *endo*), 5.89 (м., 0.2H, *exo*), 4.41 (д., $J=6.4$ Гц, 2H, N-CH₂), 3.00-2.84 (м., 1H), 2.00-1.87 (м., 4H), 1.47-1.43 (м., 2H).

ЯМР ¹³C (CDCl₃; δ, м. д.): 158.51, 158.43, 150.36, 149.30, 148.58, 148.25, 145.28, 144.71, 140.46, 139.37, 139.24, 138.51, 136.77, 135.23, 134.19, 133.26, 132.66, 132.14, 131.84, 131.67, 131.42, 131.09, 130.75, 129.92, 128.68, 128.59, 128.50, 126.01, 125.32, 124.99, 124.84, 124.74, 124.56, 123.87, 123.63, 123.43, 122.53, 120.21, 118.80, 117.78, 114.02, 111.37, 53.40, 49.94, 49.54, 44.32, 42.46, 41.78, 40.99, 40.02, 29.81.

ЯМР ³¹P (CDCl₃; δ, м. д.): -11.79 (с.).

Найдено, %: С 67.94; Н 4.81.

Для C₅₆H₄₇BCuF₄N₃OP₂

вычислено, %: С 67.88; Н 4.75.

Тетрафторборат 2-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолино(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (27)

Смесь [Cu(MeCN)₄]BF₄ (0.13 г, 0.41 ммоль) и DPEphos (0.22 г, 0.41 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 2-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)хинолин (0.15 г, 0.42 ммоль) в 10 мл CH₂Cl₂ и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.42 г (93%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества, хорошо растворимого в DMF, THF, CH₂Cl₂, CHCl₃ и нерастворимого в гексане.

ИК-спектр (KBr; ν, см⁻¹): 3057 ср (C_{Ar}-H); 2962 ср, 2859 ср (C-H); 1592 сл, 1565 ср, 1517 ср, 1481 ср, 1462 с, 1435 оч. с, 1382 ср, 1326 ср, 1260 ср, 1219 ср (C_{Ar}-C_{Ar}, C_{Ar}-N, C_{Ar}-H); 1183 ср, 1161 ср (C-N); 876 ср, 803 оч.с., 744 с (C_{Ar}-H).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.79 (д., 1H, $J = 8.3$ Гц), 8.44 (д., 1H, $J = 7.9$ Гц), 8.10 (д., 1H, $J = 8.4$ Гц), 7.95-7.88 (м., 1H), 7.62-7.55 (м., 2H), 7.49-7.33 (м., 6H), 7.11-6.86 (м., 21H), 6.71 (м., 6H), 6.33 (м., 0.9 H, *endo*), 6.18 (м., 0.2 H, *exo*) 5.93 (м., 0.9 H, *endo*), 4.48 (м., 2H, N-CH₂), 2.79 (м., 1H), 2.38 (м., 1H), 1.37-1.32 (м., 2H), 1.14-1.07 (м., 2H), 0.80-0.74 (м., 1H).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 158.70, 158.48, 146.44, 145.30, 140.12, 139.64, 139.10, 138.84, 137.02, 135.47, 134.13, 131.94, 131.67, 131.08, 130.25, 129.39, 128.93, 128.63, 128.20, 124.94, 124.03, 123.68, 119.89, 119.76, 118.95, 117.78, 114.52, 111.86, 49.83, 44.20, 42.41, 40.25, 29.81, 29.66.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ , м. д.): -11.48 (с.).

Найдено, %: С 69.30; Н 4.75.

Для $\text{C}_{60}\text{H}_{49}\text{BCuF}_4\text{N}_3\text{OP}_2$

вычислено, %: С 69.23; Н 4.71.

Тетрафторборат 4-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазоло(бис(2-дифенилфосфино)фениловый эфир) меди (28)

Смесь $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ (0.13 г, 0.41 ммоль) и DPEphos (0.22 г, 0.41 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 перемешивали 1 час при комнатной температуре. К полученному реакционному раствору добавляли 4-(1-(бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметил)-1H-бензимидазол-2-ил)тиазол (0.13 г, 0.42 ммоль) в 10 мл CH_2Cl_2 и перемешивали 2 часа при комнатной температуре. После удаления растворителя и летучих продуктов остаток промывали гексаном и сушили в вакууме. Получено 0.40 г (95%) продукта в виде мелкокристаллического желтого вещества, хорошо растворимого в DMF, THF, CH_2Cl_2 , CHCl_3 и нерастворимого в гексане.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3057 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 2962 ср, 2859 ср (C-H); 1589 сл, 1565 ср, 1481 ср, 1463 с, 1435 оч. с, 1340 ср, 1328 ср, 1261 ср, 1215 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-N}$, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$); 1183 ср, 1162 ср (C-N); 876 ср, 803 оч.с., 744 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.76 (уш. с., 1H), 8.39 (уш. с., 1H), 7.40 (м., 6H), 7.07-6.84 (м., 26H), 6.39 (м., 0.9H, *endo*), 6.19 (м., 0.9H, *endo*), 6.05 (м., 0.1H, *exo*), 5.90 (м., 0.1H, *exo*), 4.32 (м., 2H, N-CH₂), 2.85-2.77 (м., 2H), 1.93-1.86 (м., 1H), 1.66 (м., 2H), 1.49-1.45 (м., 2H).

ЯМР ^{13}C (CDCl_3 ; δ , м. д.): 158.63, 158.51, 158.38, 155.28, 145.47, 142.87, 139.49, 138.14, 136.34, 135.96, 134.26, 133.72, 133.56, 133.40, 133.17, 133.01, 132.85, 132.18, 131.69, 131.29, 130.77, 129.94, 129.12, 129.03, 128.65, 124.89, 124.57, 124.28, 123.63, 121.06, 120.12, 119.77, 118.61, 110.96, 53.40, 49.83, 48.78, 44.46, 44.03, 42.57, 39.63, 29.74, 29.64.

ЯМР ^{31}P (CDCl_3 ; δ , м. д.): -12.67 (с.).

Найдено, %: С 65.12; Н 4.56.

Для $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{BCuF}_4\text{N}_3\text{OP}_2\text{S}$

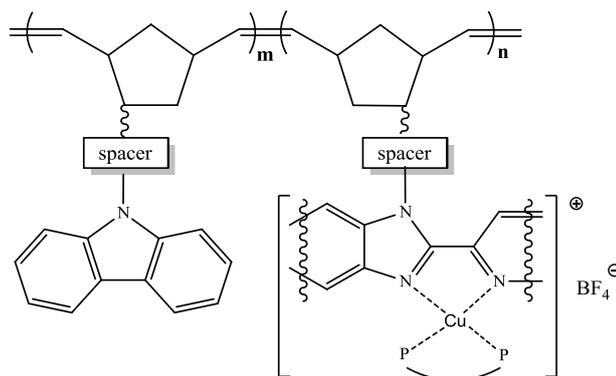
вычислено, %: С 65.06; Н 4.52.

3.8. Синтез медьсодержащих сополимеров на основе норборненовых мономеров

Общая процедура синтеза

К раствору норборненсодержащего комплекса меди(I) и норборненсодержащего производного карбазола в 5 мл CH_2Cl_2 (соотношение мономеров m:n) добавляли раствор катализатора Граббса III поколения (1.0 мол % по отношению к общему количеству мономеров) в 1 мл CH_2Cl_2 . Смесь перемешивали при комнатной температуре. Процесс полимеризации контролировали методом тонкослойной хроматографии (ТСХ). После завершения реакции (6 часов) к реакционной смеси добавляли несколько капель этилвинилового эфира для разложения катализатора и дополнительно перемешивали в течение 30 мин. Образовавшийся полимер осаждали гексаном, дополнительно очищали переосаждением гексаном из CH_2Cl_2 и сушили в

вакууме при комнатной температуре до постоянного веса. Продукт представляет собой твердое вещество бледно-желтого цвета.



Синтез сополимера P1. m:n = 18:1. Выход 97%.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3050 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1624 с (C=O), 1595 ср, 1578 ср (C=N), 1533 сл, 1484 сл, 1461 ср, 1452 с, 1435 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1264 ср, 1230 ср, 1153 сл, 1095 сл, 876 сл, 802 сл, 749 ср, 704 ср.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 8.07 (уш. с., 37H), 7.37-7.17 (м., 141H), 5.18 (м., 38H), 4.20 (м., 36H), 3.52 (м., 3H), 2.79-2.36 (м., 54H), 1.79-1.06 (м., 222H).

Найдено, %: С 85.60; Н 7.80.

Для $\text{C}_{486}\text{H}_{531}\text{CuN}_{20}\text{O}_3\text{P}_2$.

вычислено, %: С 85.54; Н 7.79.

Синтез сополимера P2. m:n = 18:1. Выход 93%.

ИК-спектр (KBr; ν , cm^{-1}): 3059 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1619 с (C=O), 1593 ср, 1585 ср (C=N), 1565 сл, 1533 сл, 1500 ср, 1476 сл, 1447 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1275 ср, 1236 ср, 1158 сл, 1098 ср, 876 сл, 801 сл, 748 ср, 695 ср.

ЯМР ^1H (CDCl_3 , δ , м. д.): 7.57-6.86 (м., 178H), 5.22 (м., 38H), 3.44-3.28 (м., 4H), 2.66 (м., 14H), 2.32 (уш. с., 75H), 1.67 (уш. с., 22H), 1.24-1.09 (м., 20H).

Найдено, %: С 81.90; Н 5.87.

Для $\text{C}_{414}\text{H}_{351}\text{CuN}_{20}\text{O}_{21}\text{P}_2$.

вычислено, %: С 81.95; Н 5.79.

Синтез сополимера Р3. m:n = 18:1. Выход 92%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2930 с, 2855 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1482 с, 1452 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1346 ср, 1325 с (C-N), 1263 ср, 1231 ср, 1154 ср, 971 сл, 748 с, 725 с, 618 сл.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.05 (д., 22H), 7.36-7.17 (м., 192H), 5.20-5.14 (м., 25H), 4.19-4.06 (м., 20H), 2.68 (м., 10H), 2.17 (м., 18H), 1.76 (м., 101H), 1.26-1.00 (м., 158H).

Найдено, %: С 84.80; Н 7.70.

Для $\text{C}_{499}\text{H}_{546}\text{BCuF}_4\text{N}_{22}\text{P}_2$.

вычислено, %: С 84.87; Н 7.74.

Синтез сополимера Р4. m:n = 18:1. Выход 95%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 1482 с, 1461 с, 1452 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1346 ср, 1325 с (C-N), 1263 ср, 1231 ср, 1154 ср, 971 сл, 748 с, 725 с, 618 сл.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.05 (д., 24H), 7.35-7.17 (м., 171H), 5.23-5.17 (м., 29H), 4.18 (м., 24 H), 2.75 (м., 13H), 2.39 (м., 9H), 1.80-1.59 (м., 122H), 1.26-1.00 (м., 152H).

Найдено, %: С 84.76; Н 7.56.

Для $\text{C}_{499}\text{H}_{544}\text{BCuF}_4\text{N}_{22}\text{OP}_2$.

вычислено, %: С 84.71; Н 7.69.

Синтез гомополимера Р5. Выход 75%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924 ср, 2855 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1599 ср, 1588 сл (C-N), 1479 ср, 1462 с, 1437 ср ($\text{C}_{\text{Ar}} - \text{C}_{\text{Ar}}$), 1261 сл, 1215 сл, 1158 сл, 1096 сл, 971 сл, 744 с, 698 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.54 (с., 1H), 8.15 (уш. с., 1H), 7.83 (д., 2H), 7.12-6.98 (м., 32 H), 5.36-5.18 (м., 2H), 3.40 (т., 2H), 2.74 (м., 2H), 1.85 (м., 3H), 1.41-1.04 (м., 10H).

Найдено, %: С 68.75; Н 5.36.

Для $\text{C}_{60}\text{H}_{55}\text{BCuF}_4\text{N}_3\text{OP}_2$

вычислено, %: C 68.83; H 5.26.

Синтез сополимера Р6. m:n = 1:1. Выход 82%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2929 ср, 2852 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1599 ср, 1590 сл (C-N), 1483 ср, 1462 с, 1437 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1261 сл, 1215 сл, 1153 сл, 1096 сл, 971 сл, 748 с, 724 с, 698 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.54 (м., 1H), 8.17-8.06 (м., 3H), 7.94-7.84 (м., 2H), 7.39 (м., 5H), 7.13-6.91 (м., 22H), 5.22 (м., 4H), 4.25 (уш. с., 2H), 3.36 (уш. с., 2H), 2.86-2.36 (м., 5H), 1.83 (уш. с., 12H), 1.43-0.86 (м., 24H).

Найдено, %: C 73.24; H 6.06.

Для $\text{C}_{84}\text{H}_{82}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{OP}_2$

вычислено, %: C 73.31; H 5.96.

Синтез сополимера Р7. m:n = 8:1. Выход 93%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051 сл, 2929 ср, 2853 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1600 ср, 1595 сл (C-N), 1483 ср, 1452 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1326 ср, 1231 сл, 1153 сл, 1068 сл, 908 сл, 748 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.05 (м., 32H), 7.43-7.30 (м., 62H), 7.19-7.12 (м., 6H), 5.16 (м., 18H), 4.19-3.44 (м., 18H), 1.75 (м., 135H).

Найдено, %: C 82.28; H 7.42.

Для $\text{C}_{252}\text{H}_{271}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{OP}_2$

вычислено, %: C 82.22; H 7.37.

Синтез сополимера Р8. m:n = 1:1. Выход 81%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2924 ср, 2855 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1686 ср (C=O), 1599 ср, 1588 сл (C-N), 1490 ср, 1478 с, 1435 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1274 сл, 1238 сл, 1212 сл, 1157 сл, 1096 ср, 971 сл, 754 с, 724 с, 698 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.71 (уш. с., 1H), 8.25-7.89 (м., 5H), 7.44 (м., 6H), 7.18-6.94 (м., 22H), 5.27 (м., 4H), 4.18-3.18 (м., 4H), 2.24-0.78 (м., 30H).

Найдено, %: C 71.98; H 5.48.

Для $\text{C}_{80}\text{H}_{72}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$

вычислено, %: C 72.02; H 5.40.

Синтез сополимера P9. m:n = 8:1. Выход 97%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3057 сл, 2926 ср, 2855 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1686 с ($\text{C}=\text{O}$), 1599 ср, 1588 сл (C-N), 1488 ср, 1479 ср, 1443 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1275 ср, 1238 сл, 1210 ср, 1157 ср, 1098 сл, 973 сл, 754 с, 725 с, 698 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.54-7.83 (м., 35H), 7.13-6.95 (м., 65H), 5.22 (м., 18H), 4.18-3.69 (м., 2H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 3.15-1.51 (м., 71H).

Найдено, %: C 78.90; H 5.83.

Для $\text{C}_{220}\text{H}_{191}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{O}_9\text{P}_2$

вычислено, %: C 78.99; H 5.71.

Синтез сополимера P10. m:n = 1:1. Выход 75%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2933 с, 2856 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1595 ср, 1565 сл, 1482 с, 1462 с, 1435 с, 1329 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}=\text{N}$), 1261 ср, 1216 ср, 1156 ср, 1121 ср, 971 сл (C-C , NBE), 748 с, 725 с, 698 сл, 618 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.01 (с., 5H), 7.33-7.12 (м., 28H), 5.34-5.18 (м., 4H), 4.1 (уш.с., 2H), 2.62-1.14 (м., 35H).

Найдено, %: C 72.83; H 5.68.

Для $\text{C}_{80}\text{H}_{74}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{O}_2\text{P}_2$

вычислено, %: C 72.78; H 5.61.

Сополимер P11. m:n = 8:1. Выход 93%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2932 с, 2865 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1595 ср, 1482 с, 1462 с, 1452 с, 1349 ср, 1326 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}=\text{N}$), 1261 ср, 1231 ср, 1216 ср, 1154 ср, 1121 ср, 973 сл (C-C , NBE), 748 с, 725 с, 648 сл, 618 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.01 (с., 25H), 7.34-7.13 (м., 78H), 5.41-5.14 (м., 18H), 4.02 (уш.с., 12H), 2.53-1.14 (м., 74H).

Найдено, %: C 81.67; H 6.36.

Для $\text{C}_{220}\text{H}_{207}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{OP}_2$

вычислено, %: C 81.73; H 6.41.

Сополимер P12. m:n = 16:1. Выход 94%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 2933 с, 2865 ср ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1595 ср, 1482 с, 1462 с, 1453 с, 1349 ср, 1326 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$, $\text{C}=\text{N}$), 1261 ср, 1231 ср, 1213 ср, 1154 ср, 1121 ср, 973 сл (C-C , NBE), 748 с, 725 с, 648 сл, 618 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$).

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.01(с., 45H), 7.34-7.14 (м., 141H), 5.54-5.12 (м., 34H), 4.03 (уш.с., 16H), 2.51-1.11 (м., 123H).

Найдено, %: C 84.14; H 6.57.

Для $\text{C}_{380}\text{H}_{359}\text{BCuF}_4\text{N}_{19}\text{OP}_2$

вычислено, %: C 84.23; H 6.63.

Синтез сополимера P13. m:n = 1:1. Выход 99%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 сл, 2938 сл, 2861 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1594 ср, 1574 сл, 1565 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1326 сл, 1260 с, 1216 ср, 1181 сл (C-H), 1157 сл, 1095 оч. с, 802 ср, 748 с, 728 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.45-7.92 (м., 6H), 7.13-7.00 (м., 38H), 5.42-5.13 (м., 4H), 4.10 (уш. с., 4H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.61-2.05 (м., 14H).

Найдено, %: C 72.26; H 5.27.

Для $\text{C}_{76}\text{H}_{66}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{OP}_2$

вычислено, %: C 72.21; H 5.23.

Синтез сополимера P14. m:n = 8:1. Выход 97%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 сл, 2933 сл, 2861 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1574 сл, 1565 сл (C-N), 1482 ср, 1465 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1323 сл, 1260 с, 1216 ср (C-H), 1153 сл, 1095 ср, 906 ср, 748 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.09-7.97 (м., 32H), 7.17-7.00 (м., 68H), 5.42-5.13 (м., 18H), 4.01 (м., 18H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.61-2.07 (м., 12H), 1.47 (м., 51H).

Найдено, %: C 81.70; H 6.33.

Для $\text{C}_{216}\text{H}_{199}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{OP}_2$

вычислено, %: С 81.66; Н 6.27.

Синтез сополимера P15. m:n = 12:1. Выход 92%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3052 сл, 2938 сл, 2867 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1574 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1453 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1328 ср, 1260 с, 1213 ср (C-H), 1153 сл, 1095 ср, 908 ср, 751 с, 727 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.07-7.98 (м., 36H), 7.18-7.00 (м., 96H), 5.42-5.13 (м., 26H), 4.01 (м., 26H, N- CH_2 -), 2.62-1.59 (м., 91H).

Найдено, %: С 83.32; Н 6.52.

Для $\text{C}_{296}\text{H}_{275}\text{BCuF}_4\text{N}_{15}\text{OP}_2$

вычислено, %: С 83.26; Н 6.45.

Синтез сополимера P16. m:n = 16:1. Выход 91%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 сл, 2935 сл, 2867 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1574 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1452 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1385 сл, 1326 ср, 1260 с, 1240 ср, 1213 ср (C-H), 1154 сл, 1121 ср, 906 ср, 751 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.08-7.98 (м., 54H), 7.18-7.00 (м., 110H), 5.42-5.13 (м., 34H), 4.01 (м., 34H, N- CH_2 -), 2.62-1.59 (м., 119H).

Найдено, %: С 84.29; Н 6.63.

Для $\text{C}_{376}\text{H}_{351}\text{BCuF}_4\text{N}_{19}\text{OP}_2$

вычислено, %: С 84.21; Н 6.55.

Синтез сополимера P17. m:n = 1:1. Выход 91%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3057 сл, 2933 сл, 2859 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1625 сл, 1592 ср, 1574 сл, 1568 сл (C-N), 1482 ср, 1465 с, 1438 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1328 сл, 1260 с, 1216 ср, 1183 сл (C-H), 1159 сл, 1095 оч. с, 914 ср, 748 с, 730 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.13-7.89 (м., 12H), 7.14-6.68 (м., 34H), 5.48-5.13 (м., 4H), 4.10 (м., 4H, N- CH_2 -), 2.72-1.89 (м., 14H).

Найдено, %: С 73.16; Н 5.22.

Для $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{OP}_2$

вычислено, %: С 73.12; Н 5.18.

Синтез сополимера P18. m:n = 8:1. Выход 98%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 сл, 2935 сл, 2861 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1572 сл, 1565 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1453 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1326 сл, 1260 с, 1216 ср (C-H), 1153 сл, 1095 ср, 906 ср, 748 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.13-7.89 (м., 28H), 7.14-6.68 (м., 74H), 5.45-5.14 (м., 18H), 4.08 (м., 18H, N- CH_2 -), 2.72-2.02 (м., 63H).

Найдено, %: С 81.94; Н 6.28.

Для $\text{C}_{220}\text{H}_{201}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{OP}_2$

вычислено, %: С 81.88; Н 6.23.

Синтез сополимера P19. m:n = 12:1. Выход 93%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3052 сл, 2938 сл, 2867 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1574 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1453 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1328 ср, 1260 с, 1213 ср (C-H), 1153 сл, 1095 ср, 908 ср, 751 с, 727 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.09-7.95 (м., 36H), 7.14-6.68 (м., 98H), 5.45-5.14 (м., 26H), 4.08 (м., 26H, N- CH_2 -), 2.64-1.95 (м., 91H).

Найдено, %: С 83.47; Н 6.48.

Для $\text{C}_{300}\text{H}_{277}\text{BCuF}_4\text{N}_{15}\text{OP}_2$

вычислено, %: С 83.41; Н 6.42.

Синтез сополимера P20. m:n = 16:1. Выход 90%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051 сл, 2935 сл, 2862 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1595 ср, 1574 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1453 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1385 сл, 1328 ср, 1260 с, 1237 ср, 1213 ср (C-H), 1154 сл, 1121 ср, 906 ср, 751 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.07-7.89 (м., 34H), 7.14-6.68 (м., 132H), 5.45-5.14 (м., 34H), 4.08 (м., 34H, N- CH_2 -), 2.72-1.59 (м., 119H).

Найдено, %: С 84.41; Н 6.57.

Для $\text{C}_{380}\text{H}_{353}\text{BCuF}_4\text{N}_{19}\text{OP}_2$

вычислено, %: C 84.32; H 6.53.

Синтез сополимера P21. m:n = 1:1. Выход 99%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051 сл, 2933 сл, 2864 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1625 сл, 1592 ср, 1571 сл, 1565 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1379 сл, 1328 сл, 1260 с, 1216 ср, 1183 сл (C-H), 1154 сл, 1095 оч. с, 805 ср, 745 с, 695 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.62-8.07 (м., 12H), 7.09-6.85 (м., 30H), 5.45-5.14 (м., 4H), 4.33-4.10 (м., 4H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.85-1.74 (м., 14H).

Найдено, %: C 70.06; H 5.09.

Для $\text{C}_{74}\text{H}_{64}\text{BCuF}_4\text{N}_4\text{OP}_2\text{S}$

вычислено, %: C 69.98; H 5.04.

Синтез сополимера P22. m:n = 8:1. Выход 91%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051 сл, 2935 сл, 2865 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1598 ср, 1572 сл, 1565 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1456 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1326 сл, 1260 с, 1216 ср (C-H), 1145 сл, 1095 ср, 908 ср, 748 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.07-7.89 (м., 24H), 7.16-6.95 (м., 74H), 5.39-5.14 (м., 18H), 4.08 (м., 18H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.72-1.45 (м., 63H).

Найдено, %: C 80.81; H 6.26.

Для $\text{C}_{214}\text{H}_{197}\text{BCuF}_4\text{N}_{11}\text{OP}_2\text{S}$

вычислено, %: C 80.75; H 6.19.

Синтез сополимера P23. m:n = 12:1. Выход 92%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3054 сл, 2953 сл, 2867 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1627 сл, 1595 ср, 1574 сл (C-N), 1485 ср, 1462 с, 1456 с, 1435 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1382 сл, 1326 ср, 1260 с, 1213 ср (C-H), 1153 сл, 1097 ср, 801 ср, 748 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.05-7.89 (м., 28H), 7.23-6.95 (м., 102H), 5.43-5.09 (м., 26H), 4.08 (м., 26H, $\text{N-CH}_2\text{-}$), 2.74-1.45 (м., 91H).

Найдено, %: C 82.34; H 6.30.

Для $\text{C}_{294}\text{H}_{273}\text{BCuF}_4\text{N}_{15}\text{OP}_2\text{S}$

вычислено, %: С 82.58; Н 6.39.

Синтез сополимера P24. m:n = 16:1. Выход 90%.

ИК-спектр (ν , cm^{-1}): 3051 сл, 2933 сл, 2864 сл ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 1625 сл, 1598 ср, 1574 сл (C-N), 1482 ср, 1462 с, 1453 с ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-C}_{\text{Ar}}$), 1385 сл, 1325 ср, 1263 с, 1237 ср, 1213 ср (C-H), 1154 сл, 1121 ср, 801 ср, 751 с, 725 с.

ЯМР ^1H (CDCl_3 ; δ , м. д.): 8.06-7.92 (м., 40H), 7.16-6.95 (м., 122H), 5.43-5.04 (м., 34H), 4.08 (м., 34H, N- CH_2 -), 2.62-1.39 (м., 119H).

Найдено, %: С 83.74; Н 6.58.

Для $\text{C}_{374}\text{H}_{349}\text{BCuF}_4\text{N}_{19}\text{OP}_2\text{S}$

вычислено, %: С 83.67; Н 6.51.

Таблица 25. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для [Cu(Prⁱ-PMP)(DPEphos)] (1) и [Cu(Bu^t-PMP)(DPEphos)] (2)

Комплекс	1	2
Брутто-формула	C ₅₀ H ₄₃ CuN ₂ O ₃ P ₂	C ₅₁ H ₄₅ CuN ₂ O ₃ P ₂
M	845.34	859.37
Температура, К	100(2)	100(2)
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пр. гр.	P-1	Cc
<i>a</i> , Å	10.5726(9)	13.4934(5)
<i>b</i> , Å	10.8538(9)	26.3342(11)
<i>c</i> , Å	18.6508(15)	12.4306(5)
α , град	86.325(2)	90
β , град	75.831(2)	106.4640(10)
γ , град	83.955(2)	90
<i>V</i> , Å ³	2062.0(3)	4236.0(3)
<i>Z</i>	2	4
ρ (выч.), г·см ⁻³	1.362	1.348
μ , мм ⁻¹	0.654	0.638
<i>F</i> (000)	880	1792
Размер кристалла, мм	0.21 × 0.12 × 0.06	0.21 × 0.14 × 0.08
θ_{max} (°)	28.00	28.00
θ_{min} (°)	1.89	2.11
Общее число отражений	20649	14767
Число независимых отражений (<i>R</i> _{int})	9839 (0.0353)	7584 (0.0180)
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.0475	0.0276
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	0.1092	0.0636
<i>R</i> ₁ (все данные)	0.0731	0.0312
<i>wR</i> ₂ (все данные)	0.1177	0.0647
GOOF (<i>F</i> ²)	1.004	1.027
$\Delta\rho_{max}/\Delta\rho_{min}$, e·Å ⁻³	0.715 и -0.691	0.585 и -0.196

Таблица 26. Кристаллографические данные, параметры рентгеноструктурных экспериментов и уточнения для калий 2-(2-пиридил)бензимидазол-1-ида

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{24}H_{16}K_2N_6$
M	466.63
Температура, К	100(2)
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	$P2(1)/c$
$a, \text{Å}$	13.2678(6)
$b, \text{Å}$	22.1443(10)
$c, \text{Å}$	7.0461(3)
β , град	91.445(1)
$V, \text{Å}^3$	2069.53(16)
Z	4
$F(000)$	960
ρ (выч.), $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	1.498
μ , мм^{-1}	0.484
Размер кристалла, мм	$0.82 \times 0.29 \times 0.10$
Область сканирования по θ , град	1.535-28.000
Интервалы индексов	$-17 \leq h \leq 17$ $-29 \leq k \leq 29$ $-9 \leq l \leq 9$
Общее число отражений	21311
Число независимых отражений	4988
R_{int}	0.044
GOOF (F^2)	1.024
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0354, 0.0919
R_1, wR_2 (все данные)	0.0430, 0.0955
$\Delta\rho_{\text{max}}/\Delta\rho_{\text{min}}, e\cdot\text{Å}^{-3}$	0.545 / - 0.418

Выводы

1. Синтезированы и структурно охарактеризованы новые нейтральные комплексы меди(I) с пиразолонатными лигандами, обладающие ФЛ и ЭЛ свойствами. Максимальная яркость OLED на основе полученных соединений достигает 286 кд/м². Устройства генерируют свечение желто-оранжевого цвета.
2. Синтезирован и впервые структурно охарактеризован методом РСА пиридинилбензимидазолят калия, имеющий строение координационного полимера. На его основе получены новые бисдииминовые лиганды, содержащие пиридинилбензимидазольный, бензимидазоллихинолиновый, бензимидазоллифтазольный фрагменты.
3. Получены новые биядерные комплексы меди(I), обладающие высокой ЭЛ способностью. Максимальная яркость неоптимизированных OLED на их основе составила более 1100 кд/м². Цвет свечения соответствует оранжевому, желтому и зеленому диапазонам видимого спектра и зависит от природы дииминового лиганда.
4. На основе синтезированных норборненсодержащих бензимидазольных и фенилимидазофенантролиновых лигандов получены новые люминесцентные комплексы меди(I), способные вступать в реакции метатезисной полимеризации.
5. Методом ROMP впервые получены карбоцепные медьсодержащие сополимеры на основе норборненовых мономеров. Полимерные продукты показали высокие ЭЛ характеристики. Максимальная яркость неоптимизированных OLED на основе полученных полимерных эмиттеров составила более 600 кд/м².
6. Установлены зависимости между составом и строением медьсодержащих полимерных материалов и их люминесцентными характеристиками. Найдено, что наиболее эффективными ЭЛ свойствами обладают мономерные и полимерные комплексы меди(I) с бензимидазольными лигандами.

Список литературы

1. Ma, Y.-G. High Luminescence Gold(I) and Copper(I) Complexes with a Triplet Excited State for Use in Light-Emitting Diodes / Y.-G. Ma, C.-M. Che, H.-Y. Chao, X.-M. Zhou, W.-H. Chan, J. Shen // *Adv. Mater.* - 1999. - V. 11. - P. 852-857.
2. Zhang, Q. Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on Cu^I Complexes / Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, F. Wang // *Adv. Mater.* - 2004. - V. 16. - P. 432-436.
3. Dumur, F. Recent advances in organic light-emitting devices comprising copper complexes: A realistic approach for low-cost and highly emissive devices? / F. Dumur // *Organic Electronics.* - 2015. - V. 21. - P. 27-39.
4. Бочкарев, М.Н. Органические светоизлучающие диоды (OLED) / М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова – Нижний Новгород: Деком, 2001. – 364 С.
5. Horváth, O. Photochemistry of Copper(I) Complexes / O. Horváth // *Coord. Chem. Rev.* – 1994. – V. 135/136. – P. 303-324.
6. Armaroli, N. Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds: Copper / N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti // *Top. Curr. Chem.* – 2007. – V. 280. – P. 69-115.
7. Yersin, Ed.H. Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials / Ed.H. Yersin - Weinheim: Willey-VCH, 2008. - 456 P.
8. Happ, B. Photogenerated avenues in macromolecules containing Re(I), Ru(II), Os(II), and Ir(III) metal complexes of pyridine-based ligands / B. Happ, A. Winter, M.D. Hager, U.S. Schubert // *Chem. Soc. Rev.* – 2012. – V. 41. – P. 2222-2255.
9. Tao, Y. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics / Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, W. Huang // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 26(47). – P. 7931-7958.

10. Chan, W. A highly luminescent tetranuclear copper(I) cluster: structure and photophysical properties / W. Chan, Z.-Z. Zhang, T.C.W. Mak, C.-M. Che // *J. Organomet. Chem.* – 1998. – V. 556. – P. 169-172.
11. Ma, Y.-G. Light-emitting diode device from a luminescent organocopper(I) Compound / Y.-G. Ma, W.-H. Chan, X.-M. Zhou, C.-M. Che // *New J. Chem.* - 1999. - P. 263-265.
12. Peng, R. Copper(I) halides: A versatile family in coordination chemistry and crystal engineering / R. Peng, M. Li, D. Li // *Coord. Chem. Rev.* – 2010. – V. 254. – P. 1-18.
13. Vitale, M. Luminescent mixed ligand copper(I) clusters (CuI)_n(L)_m (L = pyridine, piperidine): thermodynamic control of molecular and supramolecular species / M. Vitale, P.C. Ford // *Coord. Chem. Rev.* – 2001. – V. 219-221. – P. 3-16.
14. Blake, A.J. Copper(I) halide supramolecular networks linked by N-heterocyclic donor bridging ligands / A.J. Blake, N.R. Brooks, N.R. Champness, L.R. Hanton, P. Hubberstey, M. Schroder // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70(12). – P. 2351-2357.
15. Eitel, E. Structural isomers of copper(I) iodide pyridine and their luminescence properties. Preparation and crystal structure of a new modification of CuI·NC₅H₅ / E. Eitel, D. Oelkrug, W. Hiller, J. Straehle // *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B: Anorganische Chemie, Organische Chemie* – 1980. – V. 35B(10). – P. 1247-1253.
16. Zink, D.M. Heteroleptic, Dinuclear Copper(I) Complexes for Application in Organic Light-Emitting Diodes / D.M. Zink, D. Volz, T. Baumann, M. Mydlak, H. Flügge, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Bräse // *Chem. Mater.* - 2013. - V. 25. - P. 4471-4486.
17. Volz, D. Molecular Construction Kit for Tuning Solubility, Stability and Luminescence Properties: Heteroleptic MePyrPHOS-Copper Iodide-Complexes and their Application in Organic Light-Emitting Diodes / D. Volz, D.M. Zink, T. Bocksrocker, J. Friedrichs, M. Nieger, T. Baumann, U. Lemmer, S. Bräse // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25(17). – P. 3414-3426.

18. Volz, D. Bridging the Efficiency Gap: Fully Bridged Dinuclear Cu(I)-Complexes for Singlet Harvesting in High-Efficiency OLEDs / D. Volz, Y. Chen, M. Wallesch, R. Liu, C. Flechon, D.M. Zink, J. Friedrichs, H. Flugge, R. Steininger, J. Gottlicher, C. Heske, L. Weinhardt, S. Brase, F. So, T. Baumann // *Adv. Mater.* – 2015. – V. 27. – P. 2538-2543.
19. Volz, D. Labile or Stable: Can Homoleptic and Heteroleptic PyrPHOS–Copper Complexes Be Processed from Solution? / D. Volz, M. Wallesch, S.L. Grage, J. Gottlicher, R. Steininger, D. Batchelor, D. Vitova, A.S. Ulrich, C. Heske, L. Weinhardt, T. Baumann, S. Brase // *Inorg. Chem.* – 2014. – V. 53. – P. 7837-7847.
20. Zink, D.M. Synthesis and Characterization of Neutral Luminescent Diphosphine Pyrrole- and Indole-Aldimine Copper(I) Complexes / D.M. Zink, T. Baumann, J. Friedrichs, M. Nieger, S. Brase // *Inorg. Chem.* – 2013. – V. 52. – P. 13509-13520.
21. Deaton, J.C. E-Type Delayed Fluorescence of a Phosphine-Supported $\text{Cu}_2(\mu\text{-NAr}_2)_2$ Diamond Core: Harvesting Singlet and Triplet Excitons in OLEDs / J.C. Deaton, S.C. Switalski, D.Y. Kondakov, R.H. Young, T.D. Pawlik, D.J. Giesen, S.B. Harkins, A.J.M. Miller, S.F. Mickenberg, J.C. Peters // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 9499-9508.
22. Tsuboyama, A. Photophysical Properties of Highly Luminescent Copper(I) Halide Complexes Chelated with 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzene / A. Tsuboyama, K. Kuge, M. Furugori, S. Okada, M. Hoshino, K. Ueno // *Inorg. Chem.* – 2007. – V. 46(6). – P. 1992-2001.
23. Zhang, Q. Triplet Exciton Confinement in Green Organic Light-Emitting Diodes Containing Luminescent Charge-Transfer Cu(I) Complexes / Q. Zhang, T. Komino, S. Huang, S. Matsunami, K. Goushi, S. Adachi // *Adv. Funct. Mater.* – 2012. – V. 22. – P. 2327-2336.
24. Liu, Z. A Codeposition Route to CuI-Pyridine Coordination Complexes for Organic Light-Emitting Diodes / Z. Liu, M.F. Qayyum, C. Wu, M.T. Whited, P.I. Djurovich, K.O. Hodgson, B. Hedman, E.I. Solomon, M.E. Thompson // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 3700-3703.

25. Liu, Z. Simple and High Efficiency Phosphorescence Organic Light-Emitting Diodes with Codeposited Copper(I) Emitter / Z. Liu, J. Qiu, F. Wei, J. Wang, X. Liu, M.G. Helander, S. Rodney, Z. Wang, Z. Bian, Z. Lu, M.E. Thompson, C. Huang // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – P. 2368-2373.
26. Zhang, L. Room-Temperature Pure Blue-Emitting Phosphorescent Multinuclear Cu(I)-Based Emitters / L. Zhang, B. Li // *J. Electrochem. Soc.* - 2009. - V. 156. - P. J174-J178.
27. Volz, D. Auto-catalysed crosslinking for next-generation OLED-design / D. Volz, T. Baumann, H. Flugge, M. Mydlak, T. Grab, M. Bachle, C. Barner-Kowollik, S. Brase // *J. Mater. Chem.* – 2012. – V. 22. – P. 20786-20790.
28. Lavie-Cambot, A. Improving the photophysical properties of copper(I) bis(phenanthroline) complexes / A. Lavie-Cambot, M. Cantuel, Y. Leydet, G. Jonusauskas, D.M. Bassani, N.D. McClenaghan // *Coord. Chem. Rev.* – 2008. – V. 252. – P. 2572-2584.
29. McMillin, D.R. Photoprocesses of Copper Complexes That Bind to DNA / D.R. McMillin, K.M. McNett // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98. – P. 1201-1219.
30. Kirchhoff, J.R. Steric effects and the behavior of $\text{Cu}(\text{NN})(\text{PPh}_3)_2^+$ systems in fluid solution. Crystal and molecular structures of $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3$ and $[\text{Cu}(\text{phen})(\text{PPh}_3)_2]\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{EtOH}$ / J.R. Kirchhoff, D.R. McMillin, W.R. Robinson, D.R. Powell, A.T. McKenzie, S. Chen // *Inorg. Chem.* – 1985. - V. 24. – P. 3928-3933.
31. M.T. Buckner, D.R. McMillin // *J. Am. Chem. Soc.* – 1978. – P. 759-761.
32. Kirchhoff, J.R. Temperature dependence of luminescence from $\text{Cu}(\text{NN})_2^+$ systems in fluid solution. Evidence for the participation of two excited states / J.R. Kirchhoff, R.E. Gamache, M.W. Blaskie, A.A. Del Paggio, R.K. Lengel, D.R. McMillin // *Inorg. Chem.* – 1983. – V. 22. – P. 2380-2384.
33. Che, G. Highly Efficient and Color-Tuning Electrophosphorescent Devices Based on complex / G. Che, Z. Su., W. Li, B. Chu, M. Li, Z. Hu, Z. Zhang // *Appl. Phys. Lett.* - 2006. - V. 89. - P. 103511.
34. Si, Z. Bright electrophosphorescent devices based on sterically hindered spacer-containing Cu(I) complex / Z. Si, J. Li, B. Li, S. Liu, W. Li // *J. Lumin.* - 2008. - V. 128. - P. 1303-1306.

35. Walsh, P.J. Spectral Characterization of Electroluminescent Devices Containing Functionalized Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazine Complexes / P.J. Walsh, N.J. Lundin, K.C. Gordon, J.-Y. Kim, C.-H. Lee // *Opt. Mater.* - 2009. - V. 31. - P. 1525-1531.
36. Zhang, Q. Novel Heteroleptic Cu^I Complexes with Tunable Emission Color for Efficient Phosphorescent Light-Emitting Diodes / Q. Zhang, J. Ding, Y. Cheng, L. Wang, Z. Xie, X. Jing, F. Wang // *Adv. Funct. Mater.* - 2007. - V. 17. - P. 2983-2990.
37. Dumur, F. Targets in Heterocyclic Systems, Chemistry and Properties / F. Dumur, E. Dumas, C.R. Mayer, in: O.A. Attanasi, D. Spinelli (Eds.). // *Royal Society of Chemistry.* - 2008. - V. 11. - P. 70-102.
38. Si, Z. High light electroluminescence of novel Cu(I) complexes / Z. Si, J. Li, B. Li, S. Liu, W. Li // *J. Lumin.* - 2009. - V. 129. - P. 181-186.
39. Yu, T. Synthesis, crystal structures and photo- and electro-luminescence of copper(I) complexes containing electron-transporting diaryl-1,3,4-oxadiazole / T. Yu, P. Liu, H. Chai, J. Kang, Y. Zhao, H. Zhang, D. Fan // *J. Fluoresc.* - 2014. - V. 24. - P. 933-943.
40. Min, J. Neutral copper(I) phosphorescent complexes from their ionic counterparts with 2-(2'-quinolyl)benzimidazole and phosphine mixed ligands / J. Min, Q. Zhang, W. Sun, Y. Cheng, L. Wang // *Dalton Trans.* - 2011. - V. 40. - P. 686-693.
41. Zhang, D. Novel green-emitting copper(I) complexes with electron-donors incorporated ligands: Synthesis, photophysical properties, and electroluminescence performances / D. Zhang // *J. Lumin.* - 2010. - V. 130. - P. 1419-1424.
42. Hsu, C.-W. Systematic Investigation of the Metal-Structure-Photophysics Relationship of Emissive d¹⁰-Complexes of Group 11 Elements: The Prospect of Application in Organic Light Emitting Devices / C.-W. Hsu, C.-C. Lin, M.-W. Chung, Y. Chi, G.-H. Lee, P.-T. Chou, C.-H. Chang, P.-Y. Chen // *J. Am. Chem. Soc.* - 2011. - V. 133. - P. 12085-12099.
43. Chen, X.-L. Rational Design of Strongly Blue-emitting Cuprous Complexes with Thermally Activated Delayed Fluorescence and Application in Solution-

- processed OLEDs / X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X. Wu, Q. Zhang, C. Lu // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25. – P. 3910-3920.
44. Wada, A. Efficient luminescence from a copper(I) complex doped in organic light-emitting diodes by suppressing C–H vibrational quenching / A. Wada, Q. Zhang, T. Yasuda, I. Takasu, S. Enomoto, C. Adaci // *Chem. Commun.* – 2012. – V. 48. – P. 5340-5342.
45. Lee, H. Synthesis and luminescence study of red phosphorescent Ir(III) pyrazolonate complexes for OLED / H. Lee, J. Seo, M. K. Choi, Y. Kim, Y. Na // *J. Phys. Chem. Solid.* - 2008. - V. 69. - P. 1305-1309.
46. Беганцова, Ю.Е. Циклометаллированный комплекс платины(II) с 4-изобутирил-3-метил-1-фенил-5-пиразолонатным лигандом - новый эффективный эмиттер для органических светодиодов / Ю.Е. Беганцова, Л.Н. Бочкарев, В.А. Ильичев, М.Н. Бочкарев // *Изв. Акад. Наук. Сер. химич.* - 2012. - №8. - С. 1654-1655.
47. Cingolani, A. Copper(I) monophosphine complexes with functionalized acylpyrazolonate ligands: Syntheses of heterobimetallic Cu–Zn and Cu–Ru adducts / A. Cingolani, F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, B.W. Skelton, N. Somers, A.H. White // *Polyhedron.* – 2006. – V. 25. – P. 124-133.
48. Bochkarev, L.N. Synthesis, crystal structures and luminescent properties of the copper(I) pyrazolonate complexes / L.N. Bochkarev, Yu.P. Bariniva, A.I. Illicheva, S.Yu. Ketkov, E.V. Baranov, V.A. Illichev, D.G. Yakhvarov // *Inorg. Chim. Acta.* - 2015. - V. 425. - P. 189-197.
49. Xie, Y.-M. Cu[(PPh₃)₂O](acac): Cu⁺ charge-compensated by a coordinating acac[−] anion / Y.-M. Xie, J.-H. Wu // *Inorg. Chem. Commun.* - 2007. - V. 10. – P. 1561-1564.
50. Zefirov, Yu.V. New applications of van der Waals radii in chemistry / Yu.V. Zefirov, P.M. Zorkii // *Russ. Chem. Rev.* - 1995. - V. 64(5). - P. 415-428.
51. S.S. Batsanov // *Russ. J. Inorg. Chem.* - 1991. - V. 36. - P. 1694.
52. He, D. Study of Extraction Characteristics of HPMBP. 1. Tautomer and Extraction Characteristics / D. He, Z. Li, M. Ma, J. Huang, Y. Yang // *J. Chem. Eng. Data.* - 2009. - V. 54. - P. 2944-2947.

53. Allen, F.H. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds / F.H. Allen, O. Kennard, D.G. Watson, L. Brammer, A.G. Orpen, R. Taylor // *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* - 1987- V. II. - P. S1-S19.
54. Si, Z. Synthesis, photoluminescence, and theoretical studies of novel Cu(I) complex / Z. Si, X. Li, X. Li, C. Pan, H. Zhang // *Inorg. Chem. Commun.* – 2009. – V. 12. – P. 1016-1019.
55. Li, X.-L. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of luminescent copper(I) mixed-ligand complexes / X.-L. Li, Y.-B. Ai, B. Yang, J. Chen, M. Tan, X.-L. Xin, Y.-H. Shi // *Polyhedron.* - 2012. - V. 35. - P. 47-54.
56. Thelakkat, M. Synthesis and Properties of Novel Derivatives of 1,3,5-Tris(diarylamino)benzenes for Electroluminescent Devices / M. Thelakkat, H.-W. Schmidt // *Adv. Mater.* - 1998. - V. 10. - P. 219-223.
57. Liu, H.-Y. Syntheses, structures, and photoluminescence of Zinc(II) coordination polymers based on carboxylates and flexible bis-[(pyridyl)-benzimidazole] ligands / H.-Y. Liu, H. Wu, J.-F. Ma, Y.-Y. Liu, B. Liu, J. Yang // *Crystall Growth & Design.* - 2010. - V. 10. - P. 4795-4805.
58. Romashkina, R.B. Copper(ii) coordination compounds as building blocks for the formation of gold nanoparticle dimers / R.B. Romashkina, E.K. Beloglazkina, A.N. Khlobystov, A.G. Majouga, D.A. Pichugina, V.I. Terenin, N.V. Zyk, N.S. Zefirov // *Mendeleev Commun.* - 2011. - V. 21. - P. 129-131.
59. Ильичева, А.И. Синтез и строение 2-(пиридин-2-ил)-1H-бензо[d]имидазолята калия и получение на его основе бисдииминовых лигандов / А.И. Ильичева, Е.В. Баранов, Ю.Е. Беганцова, А.Е. Варварин, Л.Н. Бочкарев // *Координационная химия.* – 2017. – Т. 43. - №2. – С. 121-128. Il'icheva, A.I. Synthesis and structure of potassium 2-(pyridin-2-yl)-1Hbenzo[d]imidazolate and preparation of related bis(diimine) ligands / A.I. Il'icheva, E.V. Baranov, Yu.E. Begantsova, A.E. Varvarin, L.N. Bochkarev // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2017. – V. 43(2). – P. 106-112.
60. Mamedov, V.A. Acid-catalyzed rearrangement of 3-(β -2-aminostyryl)quinoxalin-2(1H)ones—a new and efficient method for the synthesis of 2-benzimidazol-2-ylquinolines / V.A. Mamedov, D.F. Safina, A.T.

- Gubaidullin, V.R. Ganieva, S.F. Kadyrova, D.V. Rakov, I.K. Rizvanov, O.G. Sinyashin // *Tetrahedron Letters*. - 2010. - V. 51. - P. 6503-6506.
61. Ilicheva, A.I. Novel binuclear copper(I) complexes as perspective emitters for OLEDs / A.I. Ilicheva, V.A. Ilichev, L.N. Bochkarev // 3rd International Fall School on Organic Electronics (IFSOE 2016). Abstracts. - Moscow, 2016. – P. 79.
62. Xu, J. Diamine ligands with multiple coplanar conjugation rings and their phosphorescent copper complexes: Synthesis, characterization, crystal structures, and photophysical property / J. Xu, D. Yun, B. Lin // *Synth. Met.* - 2011. - V. 161. - P. 1276-1283.
63. Xu, J. A phosphorescent copper(I) complex: Synthesis, characterization, photophysical property, and sensing performance towards molecular oxygen / J. Xu // *Synth. Met.* - 2011. - V. 161. - P. 919-924.
64. Xin, X.-L. Aggregation-Induced Emissive Copper(I) Complexes for Living Cell Imaging / X.-L. Xin, M. Chen, Y.-B. Ai, F.-L. Yang, X.-L. Li, F. Li // *Inorg. Chem.* - 2014. - V. 53. - P. 2922-2931.
65. Chakkaradhari, G. Luminescent triphosphine cyanide d^{10} metal complexes / G. Chakkaradhari, Y.-T. Chen, A.J. Karttunen, M.T. Dau, J. Janis, S.P. Tunik, P.T. Chou, M.-L. Ho, I.O. Koshevoy // *Inorg. Chem.* - 2016. - V. 55(5). - P. 2174-2184.
66. Bielawski, C.W. Living ring-opening metathesis polymerization / C.W. Bielawski, R.H. Grubbs // *Progr. Polym. Sci.* – 2007. - V. 32. - P. 1-29.
67. Баринова, Ю.П. Медьсодержащие сополимеры на основе норборненовых мономеров. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства / Ю.П. Баринова, А.И. Ильичева, Л.Н. Бочкарев, В.А. Ильичев, Ю.А. Курский // *Журнал общей химии*. - 2013. - Т. 83(1). - С. 80-87. Barinova, Yu.P. Copper-containing copolymers based on the norbornene monomers. Synthesis, photo-, and electroluminescent properties / Yu.P. Barinova, A.I. Ilicheva, L.N. Bochkarev, V.A. Ilichev, Yu.A. Kurskii // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2013. - V. 83(1). - P. 72-79.
68. Hoyle, C.E. Time Resolved Fluorescence Studies of Poly(N-vinylcarbazole), Poly(1-vinylnaphthalene), and 1,3-Bis(N-carbazolyl)propane / C.E. Hoyle,

- T.L. Nemzek, A. Mar, J.E. Guillet // *Macromolecules*. - 1978. - V. 11. - P. 429-431.
69. Förster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation / T. Förster // *Discuss Faraday Soc.* - 1959. - V. 27. - P. 7-17.
70. Ильичева, А.И. Комплекс меди(I) с норборнензамещенным пиридинилбензимидазольным лигандом и медьсодержащие карбоцепные сополимеры на его основе: синтез, фото- и электролюминесцентные свойства / А.И. Ильичева, Ю.П. Баринаова, Л.Н. Бочкарев, В.А. Ильичев // *Журнал прикладной химии*. - 2012. - Т. 85(11). - С. 1801-1808. Il'icheva, A.I. Complex of copper(I) with norbornene-substituted pyridinylbenzimidazole ligand and copper-containing carbochain copolymers based on this complex: synthesis, photo- and electroluminescent properties / A.I. Il'icheva, Yu.P. Barinova, L.N. Bochkarev, V.A. Il'ichev // *Russ. J. Appl. Chem.* - 2012. - V. 85(11). - P. 1711-1718.
71. Рожков, А.В. Синтез и люминесцентные свойства новых европийсодержащих сополимеров на основе функциональных производных норборнена / А.В. Рожков, Л.Н. Бочкарев, Г.В. Басова, В.А. Ильичев, Г.А. Абакумов // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* - 2012. - №12. - С. 2223-2230.
72. Furuta, P.T. Platinum-Functionalized Random Copolymers for Use in Solution-Processible, Efficient, Near-White Organic Light-Emitting Diodes / P.T. Furuta, L. Deng, S. Garon, M.E. Thompson, J.M.J. Fréchet // *J. Am. Chem. Soc.* - 2004. - V. 18. - P. 15388-15389.
73. Deng, L. Living Radical Polymerization of Bipolar Transport Materials for Highly Efficient Light Emitting Diodes / L. Deng, P.T. Furuta, S. Garon, J. Li, D. Kavulak, M.E. Thompson, J.M.J. Fréchet // *Chem. Mater.* - 2006. - V. 18. - P. 386-395.
74. Begantsova, Y.E. Synthesis, photo- and electroluminescent properties of norbornene based platinum-containing copolymers / Y.E. Begantsova, L.N. Bochkarev, I.P. Malysheva, N.E. Stolyarova, Yu.A. Kurskii, M.A. Lopatin, E.V. Baranov, V.A. Ilichev, G.A. Abakumov, M.N. Bochkarev // *Synth. Met.* - 2011. - V. 161. - P. 1043-1050.

75. Haldi, A. Optimization of orange-emitting electrophosphorescent copolymers for organic light-emitting diodes / A. Haldi, A. Kimyonok, B. Domercq // *Adv. Funct. Mater.* - 2008. - V. 18. - P. 3056-3062.
76. Sanz, A. Excimers in dilute solutions of N-vinyl carbazole/styrene copolymers of different molar compositions / A. Sanz, F. Mendicuti // *Polymer.* - 2002. - V. 43. - P. 6123-6130.
77. Ильичева, А.И. Сополимеры на основе норборненсодержащего пиридинилбензимидазольного комплекса меди(I). Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства / А.И. Ильичева, Л.Н. Бочкарев, В.А. Ильичев, Ю.Д. Семчиков // *Журнал общей химии.* - 2015. - Т. 85(5). - С. 846-851. Il'icheva, A.I. Copolymers based on norbornene-containing pyridinylbenzimidazole copper(I) complex. Synthesis, photoluminescence, and electroluminescence / A.I. Ilicheva, L.N. Bochkarev, V.A. Ilichev, Yu.D. Semchikov // *Russ. J. Gen. Chem.* - 2015. - V. 85(5). - P. 1140-1145.
78. Sasakawa, T. Improved hole drift mobility in excimer-free polymers containing a dimeric carbazole unit / T. Sasakawa, T. Ikeda, S. Tazuke // *Macromolecules.* - 1989. - V. 22. - P. 4253-4259.
79. Hu, C.-J. Synthesis and photoinduced discharge characteristics of polyacrilates with pendant carbazole group / C.-J. Hu, R. Oshima, S. Sato, M. Seno // *J. Polymer Science Part C: Polymer Letters.* - 1988. - V. 26. - P. 441-446.
80. Ильичева, А.И. Комплексы меди(I) с норборнензамещенными дииминовыми лигандами и люминесцентные полмеры на их основе / А.И. Ильичева, Л.Н. Бочкарев, В.А. Ильичев // XIX Молодежная конференция-школа по органической химии. Тезисы докладов. - Санкт-Петербург, 2016. – С. 114.
81. Васбергер, А. Органические растворители / А. Васбергер, Э. Прескауэр, Г. Фиддиг, Э. Тупс // М.: Иностран. Лит., 1958. - С. 518.
82. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд // М.: Мир, 1976. - С. 437.
83. Kubas, G.J. Tetrakis(acetonitrile)copper(I) hexafluorophosphate / G.J. Kubas // *Inorg. Synth.* - 1979. - V. 19. - P. 90-92.

84. Tsuda, T. Cuprous tert-butoxide. New and useful metalation reagent / T. Tsuda, T. Hashimoto, T. Saegusa // *J. Am. Chem. Soc.* - 1972. - V. 94. - P. 658-659.
85. Hein, D.W. The Use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of 2-Aryl- and 2-Alkyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles / D.W. Hein, R.J. Alheim, J.J. Leawitt // *J. Am. Chem. Soc.* - 1957. - V. 79(2). - P. 427-429.
86. Chen, T.-R. Synthesis, structure, and field-effect property of 2-(benzimidazol-2-yl) quinolone / T.-R. Chen // *Mater. Lett.* - 2005. - V. 59. - P. 1050-1052.
87. Shi, L. Synthesis, characterization and oxygen-sensing properties of a novel luminescent Cu(I) complex / L. Shi, B. Li, S. Lu, D. Zhu, W. Li // *Appl. Organometal. Chem.* - 2009. - V. 23. - P. 379-384.
88. Shi, L. A Series of Cu^I Complexes Containing 1,10-Phenanthroline Derivative Ligands: Synthesis, Characterization, Photophysical, and Oxygen-Sensing Properties / L. Shi, B. Li // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2009. - P. 2294-2302.
89. Hou, T. Synthesis, crystal structure, photoluminescence and theoretical studies of a series of copper(I) compounds based on imidazole derivatives / T. Hou, J. Bian, X. Yue, S. Yue, J. Ma // *Inorg. Chim. Acta.* - 2013. - V. 394. - P. 15-20.
90. Gao, X.-C. Photoluminescence and electroluminescence of a series of terbium complexes / X.-C. Gao, H. Cao, C.-H. Huang, S. Umitani, G.-Q. Chen, P. Jiang // *Synth. Met.* - 1999. - V. 99. - P. 127-132.
91. Thorne, J.R.G. Excited State Dynamics of Organo-Lanthanide Electroluminescent Phosphors: The Properties of Tb(tb-pmp)₃ and Gd(tb-pmp)₃ / J.R.G. Thorne, J.M. Rey, R.G. Denning, S.E. Watkins, M. Etchells, M. Green, V. Christou // *J. Phys. Chem. A.* - 2002. - V. 106. - P. 4014-4021.
92. Ye, Q. Grafting poly(ionic liquid) brushes for anti-bacterial and anti-biofouling applications / Q. Ye, T. Gao, F. Wan, B. Yu, X. Pei, F. Zhou, Q. Xue // *J. Mater. Chem.* - 2012. - V. 22. - P. 13123-13131.
93. Stubbs, L.P. Towards a Universal Polymer Backbone: Design and Synthesis of Polymeric Scaffolds Containing Terminal Hydrogen-Bonding Recognition Motifs at Each Repeating Unit / L.P. Stubbs, M. Weck // *Chem. Eur. J.* - 2003. - V. 9(4). - P. 992-999.

94. Liaw, D.-J. Synthesis and characterization of block copolymer with pendant carbazole group via living ring-opening metathesis polymerization / D.-J. Liaw, C.-H. Tsai // *Polymer*. - 2001. - V. 41. - P. 2773-2780.
95. Meyers, A. Infrared-Emitting Poly(norbornene)s and Poly(cyclooctene)s / A. Meyers, A. Kimyonok, M. Weck // *Macromolecules*. - 2005. - V. 38. - P. 8671-8678.
96. Рожков, А.В. Тербийсодержащие сополимеры на основе функциональных производных норборнена. Синтез, фото- и электролюминесцентные свойства / А.В. Рожков, Л.Н. Бочкарев, Г.В. Басова, И.П. Малышева, Ю.Е. Беганцова, Е.О. Платонова, Е.В. Баранов, Ю.А. Курский, В.А. Ильичев, М.А. Лопатин, Г.А. Абакумов, М.Н. Бочкарев // *Журнал общей химии*. - 2012. - Т. 82. - С. 1937-1950.
97. Scholl, M. Synthesis and Activity of a New Generation of Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalyst Coordinated with 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene Ligands / M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R.H. Grubbs // *Org. Lett.* - 1999. - V. 1. - P. 953-956.
98. Love, J.A. Practical and Highly Active Ruthenium-Based Catalyst that Effects the Cross Metathesis of Acrylonitrile / J.A. Love, J.P. Morgan, T.M. Trnka, R.H. Grubbs // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2002. - V. 41. - P. 4035-4037.
99. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Jr. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe,

- P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, GAUSSIAN 03, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
100. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. - V. 98. - P. 5648-5652.
 101. Sosa, C. A local density functional study of the structure and vibrational frequencies of molecular transition-metal compounds / C. Sosa, J. Andzelm, B.C. Elkin, E. Wimmer, K.D. Dobbs, D.A. Dixon // *J. Phys. Chem.* - 1992. - V. 96. - P. 6630-6636.
 102. Gross, E.K.U. Density functional theory of time-dependent phenomena / E.K.U. Gross, J.F. Dobson, M. Petersilka // *Top. Curr. Chem.* - 1996. - V. 181. - P. 81-160.
 103. Casida, M.E. Recent Advances in Density Functional Methods. World Scientific / M.E. Casida, D.E. Chong (Ed.). – Singapore, 1995. - V. 1. – 428 P.
 104. Van Leeuwen, R. Key concepts in time-dependent density-functional theory / R. Van Leeuwen // *Int. J. Mod. Phys. B* 15. - 2001. - P. 1969-2023.
 105. Trani, F. Time-Dependent Density Functional Tight Binding: New Formulation and Benchmark of Excited States / F. Trani, G. Scalmani, G. Zheng, I. Carnimeo, M.J. Frisch, V. Barone // *J. Chem. Theory Comput.* - 2011. - V. 7. - P. 3304-3313.
 106. Cheng, C.-L. Rydberg energies using excited state density functional theory / C.-L. Cheng, Q. Wu, T.V. Voorhis // *J. Chem. Phys.* - 2008. - V. 129. - P. 124112-124122.
 107. Casida, M.E. Progress in Time-Dependent Density-Functional Theory / M.E. Casida, M. Huix-Rotllant // *Annu. Rev. Phys. Chem.* - 2012. - V. 63. - P. 287-323.