

## ГАЛОГЕН ИЛИ АРЕН: КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ 4,4'-ДИБРОМБИФЕНИЛА С ТРЕХЧЛЕННЫМ МАКРОЦИКЛОМ СЕРЕБРА(I)

© 2022 г. А. А. Титов<sup>1</sup>, А. Ф. Смольяков<sup>1</sup>, О. А. Филиппов<sup>1</sup>, Н. В. Белкова<sup>1</sup>, \*, Е. С. Шубина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

\*e-mail: nataliabelk@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 02.05.2022 г.

Принята к публикации 04.05.2022 г.

Получен и охарактеризован новый комплекс трехчленного пиразолатного макроцикла серебра(I)  $[\text{AgPz}]_3$  ( $\text{Pz} = (\text{CF}_3)_2\text{Pz}$ ) с 4,4'-дибромбифенилом (L). Центром координации в растворе и твердом состоянии является  $\pi$ -электронная плотность ароматического лиганда, что показано с помощью спектроскопии ЯМР, РСА (CCDC № 2169289) и квантовохимическими расчетами. Атом брома не участвует в координации к атомам металла. В результате комплексообразования происходит формирование бесконечных колонн за счет чередующихся молекул макроцикла и бифенила  $\{[\text{AgPz}]_3 \cdot \text{L}\}_\infty$ . Соседние колонны связаны за счет укороченных контактов  $\text{Br}-\text{F}^{\text{CF}_3}$ . В твердом состоянии наблюдается уплощение геометрии бифенилов (двугранные углы равны  $0.68^\circ$  и  $0.51^\circ$ ), что оказывает основное влияние на фотофизическое поведение комплекса и демонстрирует возможности управления фотолюминесцентными свойствами олигофениленовых систем.

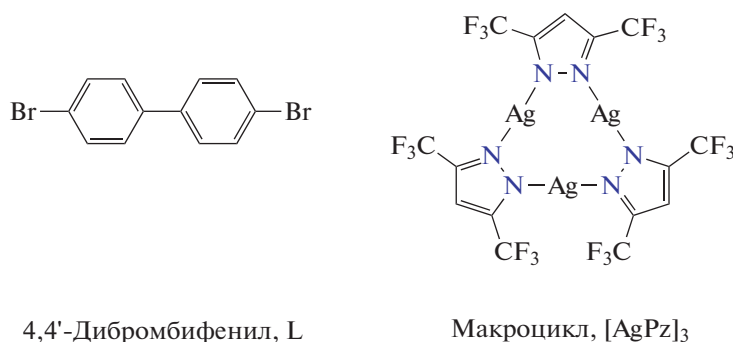
**Ключевые слова:** 4,4'-дибромбифенил, трехчленный пиразолат серебра(I), комплексообразование, РСА, фотолюминесценция

**DOI:** 10.31857/S0132344X22100097

Трехчленные комплексы металлов II группы, сформированные из катионов  $\text{Au(I)}/\text{Ag(I)}/\text{Cu(I)}$  и анионных мостиковых пиразолатных лигандов, представляют собой широкий класс соединений [1]. Основным ядром является девятичленный металл-азотный цикл  $\text{M}_3\text{N}_6$ . Плоское строение макроциклов приводит к возникновению металлофильных взаимодействий в твердом состоянии, что обуславливает их фотофизическое поведение за счет образования эксиплексо [2–4]. Трехчленные пиразолаты меди(I) и серебра(I) представляют собой кислоты Льюиса, что открывает возможности комплексообразования за счет невалентного связывания с широким кругом оснований [5–7]. В качестве примеров можно выделить взаимодействие с  $\pi$ -электронной системой ароматических соединений и алкинов [8], гидридных и галогенидных лигандов [9–13], карбонильных соединений [14, 15]. При этом слабые невалентные взаимодействия оказывают влияние на эмиссионные свойства как исходного макроцикла, так и координированного основания. С другой стороны, образование прочных координационных взаимодействий с фосфор- или азотсодержащими лигандами приводит к перестройке трехчленного

макроцикла и проявлению новых эмиссионных характеристик [16–19].

В продолжение изучения комплексообразования циклических макроциклов переходных  $d^{10}$ -металлов с основаниями в рамках данной работы было проведено исследование взаимодействия трехчленного 3,5-бис(трифторметил)пиразолата серебра(I) ( $[\text{AgPz}]_3$ ) с 4,4'-дибромбифенилом (L) (схема 1). Это соединение обладает двумя потенциальными центрами координации к макроциклу:  $\pi$ -электронная плотность и атом галогена. С другой стороны, лиганд L проявляет яркую флуоресценцию, которая зависит от агрегатного состояния. Наличие тяжелого атома (брома) открывает возможности для проявления фосфоресценции за счет координации к кислотам Льюиса–Бренстеда [20]. В результате исследования определены центры координации в растворе и твердом состоянии, комплекс выделен в индивидуальном состоянии и охарактеризован методом РСА. Проведено изучение фотолюминесценции полученного комплекса в твердом состоянии и установлена взаимосвязь с наблюдаемыми межмолекулярными взаимодействиями.



4,4'-Дибромбифенил, L

Макроцикл, [AgPz]<sub>3</sub>

Схема 1.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все реакции проводили в атмосфере аргона с использованием техники Шленка. Растворители очищали перегонкой в атмосфере аргона непосредственно перед использованием. Синтез исходного макроцикла [AgPz]<sub>3</sub> проведен по описанной методике [21]. 4,4'-Дибромбифенил (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки. Анализ на углерод, азот и водород проводили на микроанализаторе Carlo Erba, модель 1106.

**Синтез комплекса** {[Br(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Br][Ag{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pz}]<sub>3</sub>} (I). Макроцикл [Ag{3,5-(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pz}]<sub>3</sub> (10 мг, 0.0107 ммоль) добавляли к раствору 4,4'-дибромбифенила (3.3 мг, 0.0107 ммоль) в смеси гексан—CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (V/V = 1 : 1, 2 мл). При медленном упаривании растворителя при 25°C выпадали бесцветные кристаллы, которые отделяли декантацией. Выход кристаллической фазы 5.7 мг (43%).

Найдено, %: C 26.18; H 0.95; N 6.72.

Для C<sub>27</sub>H<sub>11</sub>N<sub>6</sub>F<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>Ag<sub>3</sub>

вычислено, %: C 26.05; H 0.89; N 6.75.

РСА монокристаллов комплекса I проведен на дифрактометре Bruker APEX-II CCD (MoK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, ω-сканирование). Структура расшифрована с использованием программы ShelXT [22] и уточнена полноматричным МНК по  $F_{hkl}^2$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов с помощью программы ShelXL [23], входящей в пакет программы Olex2 [24]. Атомы водорода помещены в геометрически рассчитанные положения и включены в уточнение в модели "наездника". Основные кристаллографические данные структуры I представлены в табл. 1.

Структурные данные депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных (CCDC № 2169289; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C регистрировали в смеси CCl<sub>4</sub>/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (V/V = 9 : 1) на спектрометре Varian

Inova 400 с рабочими частотами для протонов 400 МГц. Значения химических сдвигов (δ, м.д.) в спектрах определяли относительно остаточного сигнала растворителя (<sup>1</sup>H — 5.32 м.д. и <sup>13</sup>C 54 м.д. для CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Спектры фотолуминесценции измеряли на спектрофлуориметре Shimadzu RF-6000. Порошки соединений помещали в кварцевые капилляры.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования комплекса I было проведено изучение комплексообразования в растворе методом спектроскопии ЯМР. Наиболее информативными являются спектры ЯМР <sup>13</sup>C ввиду большей чувствительности к комплексообразованию сигналов атомов углерода основания. Исследование проводилось в смеси неполярного CCl<sub>4</sub> и дейтерометилена (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) в объемном соотношении 9 : 1. Нами было показано, что комплексообразование макроциклов с основаниями лучше проводить в наименее полярных средах, поскольку это способствует смещению равновесия в сторону продуктов реакции за счет увеличения их констант образования. Например, при переходе от слабополярного CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> к неполярному гексану значения констант комплексообразования возрастают на два порядка [5, 25]. При добавлении одного эквивалента макроцикла в раствор L наблюдались как слабополярные, так и сильнополярные сдвиги сигналов атомов углерода дифенила. Такие сдвиги типичны при комплексообразовании макроциклов с ароматическими системами и свидетельствует о различном вовлечении атомов углерода в координацию с металлами макроцикла. Например, сильнополярный сдвиг характерен для участвующих во взаимодействии атомов углерода, в то время как слабополярный сдвиг резонанса характерен для атомов, не участвующих во взаимодействии. Наблюдаемые изменения представлены на рис. 1.

Отметим, что при комплексообразовании симметрия бифенильного основания принципи-

**Таблица 1.** Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры I

Параметр	Значение
Брутто-формула	$C_{27}H_{11}N_6F_{18}Br_2Ag_3$
<i>M</i>	1244.85
<i>T</i> , К	120
Сингония	Триклинная
Пр. группа	$P\bar{1}$
<i>a</i> , Å	12.34(3)
<i>b</i> , Å	12.73(4)
<i>c</i> , Å	12.96(4)
$\alpha$ , град	81.45(7)
$\beta$ , град	65.45(5)
$\gamma$ , град	76.45(7)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1797(9)
<i>Z</i>	2
$\rho$ (выч.), г см <sup>-3</sup>	2.301
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	3.968
<i>F</i> (000)	1176
Диапазон $2\theta$ для всего набора данных, град	3.94–51.994
Число измеренных отражений	17380
Число независимых отражений ( $R_{int}$ )	7015 (0.0317), $R_{sigma} = 0.0394$
Данные/ограничения/параметры	7015/0/505
GOOF	1.024
<i>R</i> -факторы ( $I > 2\sigma(I)$ )	$R_1 = 0.0429$ , $wR_2 = 0.1255$
<i>R</i> -факторы (по всем отражениям)	$R_1 = 0.0498$ , $wR_2 = 0.1330$
Остаточная электронная плотность (max/min), e Å <sup>-3</sup>	2.15/–1.62

ально не меняется, а наибольшие сдвиги наблюдаются для атомов углерода центральной части молекулы. Положение сигналов атомов углерода свободного 4,4'-дибромбифенила и в присутствии серебряного макроцикла приведено ниже.

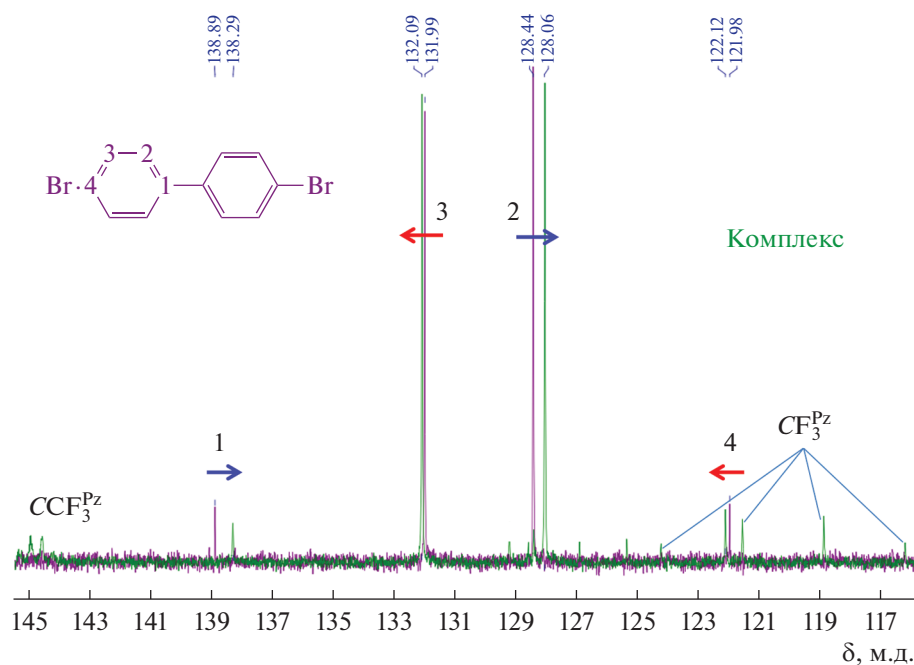
Соединение	Номер атома углерода			
	1	2	3	4
Свободный L	138.89	131.99	128.44	121.98
L + [AgPz] <sub>3</sub>	138.29	132.09	128.06	122.12

В протонном спектре также наблюдается сильнопольное смещение резонанса всех протонов L ( $\Delta\delta = -0.1$  м.д.) в присутствии одного эквивалента [AgPz]<sub>3</sub> (рис. 2).

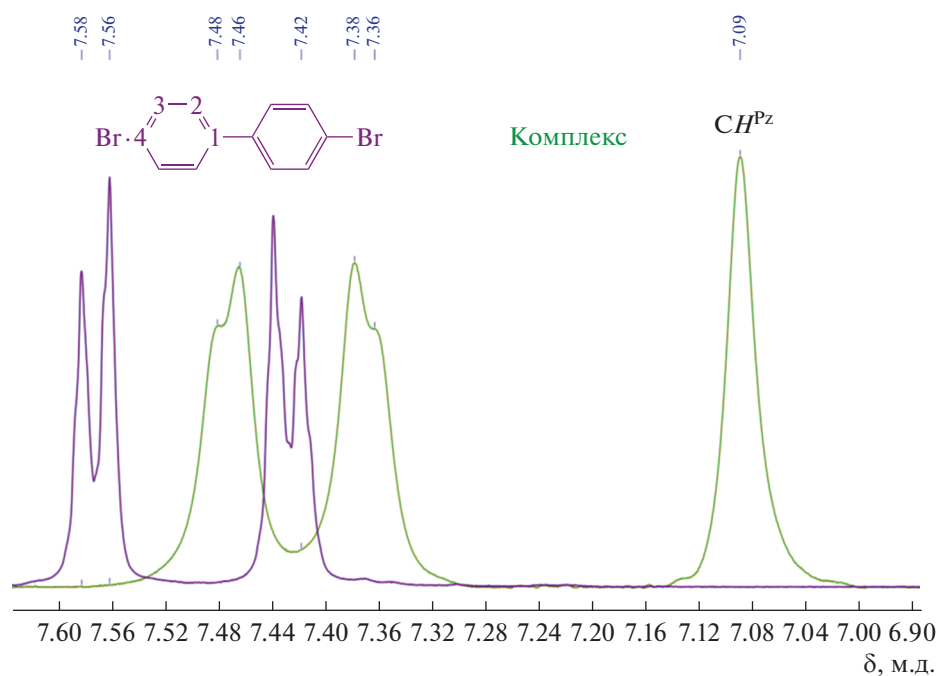
Комплекс I выделен в твердом состоянии и охарактеризован РСА. В кристалле комплекс находится в общем положении и содержит одну молекулу макроцикла на одну молекулу основания (рис. 3). На середине связи между ароматическими заместителями в лиганде L находится кристалло-

графический центр симметрии, что приводит к эквивалентности замещенных фенильных фрагментов. В координации с атомами серебра участвует только  $\pi$ -плотность ароматических заместителей. Значение контактов Ag...C лежит в диапазоне 3.164–3.414 Å, демонстрируя образование достаточно прочных связей [26]. В кристалле наблюдается чередование молекул макроцикла и L с образованием бесконечной колонны. При этом молекулы 4,4'-дибромбифенила чередуются с перпендикулярным расположением, а молекулы макроцикла пакуются по типу “голова к хвосту”.

Фактически в кристаллической упаковке наблюдается набор из чередующихся двух макроциклических пиразолатов серебра(I) и двух 4,4'-дибромбифенилов, в которых незначительно изменяются двугранные углы и значения длин связей. Так, при координации с макроциклом для одной молекулы L наблюдается удлинение связи между фенильными кольцами до 1.510(1) Å по сравнению с 1.486(6) Å в другой и 1.48 Å в свободном бифениле [20, 27]. В комплексе наблюдается плоская гео-



**Рис. 1.** Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  исходного 4,4'-дибромбифенила в смеси  $\text{CCl}_4\text{--CD}_2\text{Cl}_2$  (9 : 1; фиолетовый) и в присутствии одного эквивалента  $[\text{AgPz}_3]$  (зеленый). Синяя стрелка демонстрирует сильнополюльный сдвиг, красная – слабополюльный.



**Рис. 2.** Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  исходного 4,4'-дибромбифенила в смеси  $\text{CCl}_4\text{--CD}_2\text{Cl}_2$  (9 : 1; фиолетовый) и в присутствии одного эквивалента  $[\text{AgPz}_3]$  (зеленый).

метрия 4,4'-дибромбифенила (двугранные углы равны  $0.68^\circ$  и  $0.51^\circ$ ) в отличие от значительно повернутой в свободном состоянии (около  $40^\circ$ ).

В комплексе наблюдается большое искажение плоскости макроцикла, что связано с наличием координации с двумя молекулами основания,

расположенными по обе стороны от  $[\text{AgPz}_3]$  с взаимным углом  $90^\circ$ .

Также в кристаллической упаковке наблюдается наличие укороченных контактов  $\text{Br}\dots\text{F}$  ( $3.254(7) \text{ \AA}$ ), что приводит к связыванию соседних стопок с образованием 2D-слоев (рис. 4).

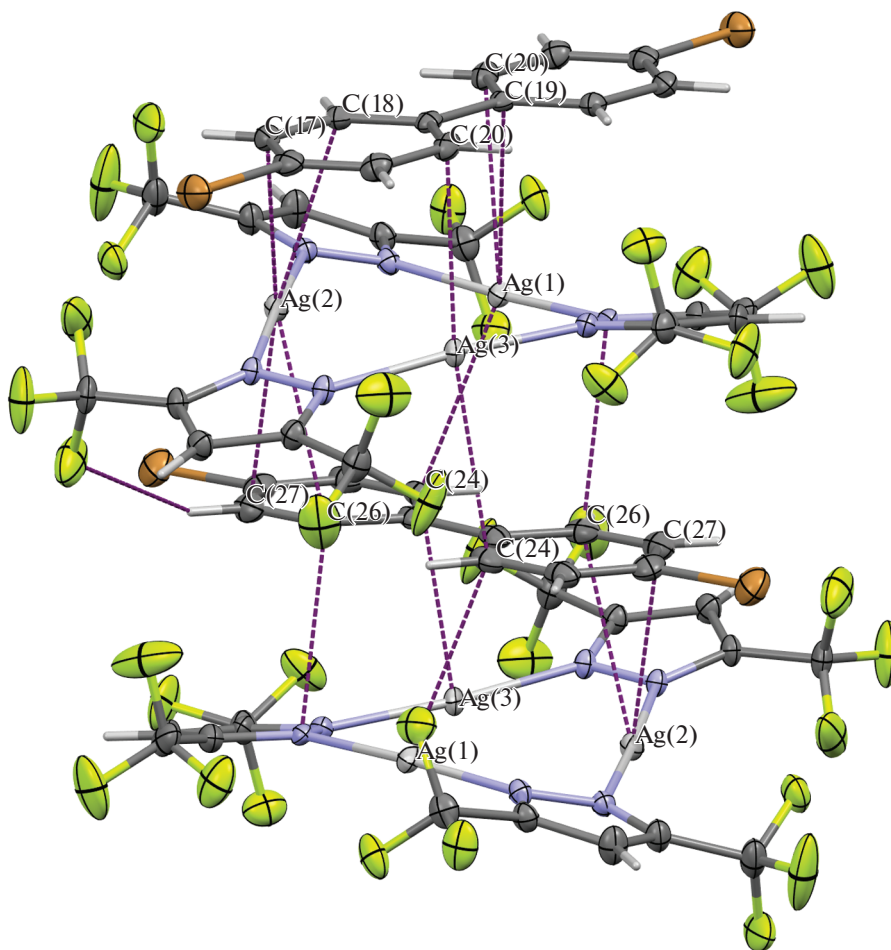


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование бесконечной колонны за счет чередования молекул комплекса.

Для кристалла I проведено исследование невалентных взаимодействий методом NCI [28, 29] (рис. 5). Видно, что более прочные взаимодействия (синие участки изоповерхности) наблюдаются между атомами углерода и серебра, что подтверждает отнесения, сделанные на основании исследований ЯМР и РСА.

Проведено изучение фотолюминесценции комплекса I в твердом состоянии. В спектре люминесценции свободного 4,4'-дибромбифенила наблюдается структурированная полоса с максимумом при 415 нм, типичная для флуоресценции, центрированной на лиганде (<sup>1</sup>LC, рис. 6) [20]. Образование комплекса приводит к значительному смещению полосы эмиссии в область низких энергий (максимум при 505 нм, рис. 6). Наблюдаются уширение полосы и сохранение ее структуры, что говорит о той же природе эмиссии (центрированная на лиганде). Образование комплекса приводит к значительному изменению спектра возбуждения и смещению максимума в область высоких энергий (к 310 нм). Положение полосы

испускания свидетельствует о том, что при образовании комплекса мы наблюдаем фосфоресценцию. Очевидно, это связано с плоским строением 4,4'-дибромбифенила в комплексе I, а также эффектом тяжелого атома – серебра.

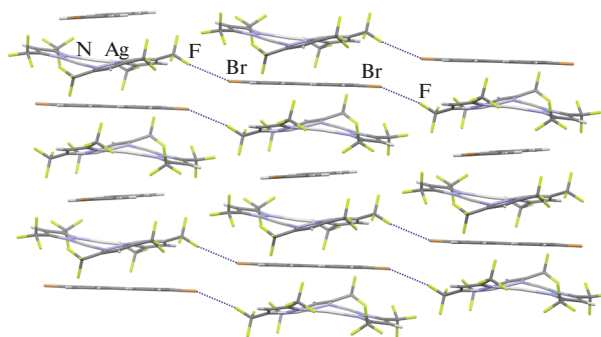
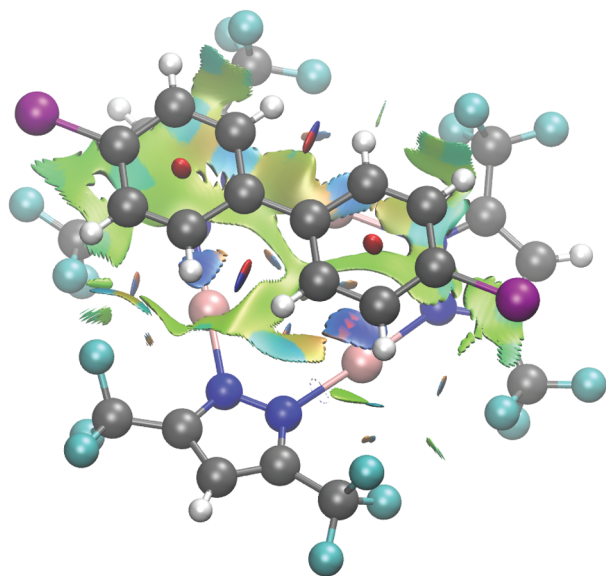
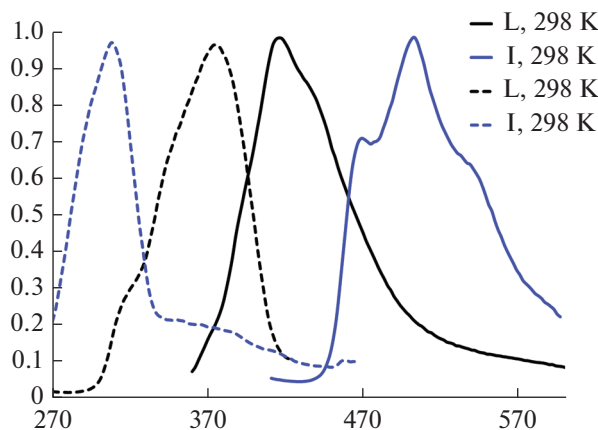


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки для комплекса I, иллюстрирующий образование 2D-слоев за счет укороченных контактов Br...F.



**Рис. 5.** Поверхность NCI (изоповерхность 0.25 а.е. в шкале BGR  $-1.5(B)\dots 0(G)\dots +1.5(R)$ ), демонстрирующая стабилизирующие взаимодействия (голубой) и регионы ван-дер-ваальсовых взаимодействий (зеленый).



**Рис. 6.** Нормализованные спектры испускания (сплошная линия) и возбуждения (прерывистая) свободного L (черный) и комплекса I (синий) при 298 К.

В заключение отметим, что взаимодействие трехчленного 3,5-бис(трифторметил)пиразолата серебра(I) с 4,4'-дибромбифенилом приводит к образованию комплекса в растворе и твердом состоянии. В растворе методом спектроскопии ЯМР показано возникновение слабых взаимодействий макроцикла с атомами углерода в слабополярной среде. Смещение сигналов резонанса  $^{13}\text{C}$  в сильное и слабое поле свидетельствует о различном участии фрагментов основания в координации с макроциклом. В твердом состоянии образуется комплекс состава 1 : 1 (т.е. одна молекула основа-

ния на одну молекулу макроцикла), формируя бесконечные колонны. Изменение структуры бифенильного фрагмента до полностью планарной вызывает появление яркой фосфоресценции комплекса.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Характеризация состава и строения комплекса выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-73-20262).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohamed A.A. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. V. 254. № 17–18. P. 1918.
2. Mohamed A.A., Rawashdeh-Omary M.A., Omary M.A., Fackler J.P., Jr. // *Dalton Trans.* 2005. № 15. P. 2597.
3. Dias H.V., Diyabalanage H.V., Eldabaja M.G. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 20. P. 7489.
4. Dias H.V.R., Diyabalanage H.V.K., Rawashdeh-Omary M.A. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 40. P. 12072.
5. Titov A.A., Filippov O.A., Epstein L.M. et al. // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 470. P. 22.
6. Zheng J., Yang H., Xie M. et al. // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 50. P. 7134.
7. Zheng J., Lu Z., Wu K. et al. // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 17. P. 9675.
8. Rasika Dias H.V., Palehepitiya Gamage C.S. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. V. 46. № 13. P. 2192.
9. Tsupreva V.N., Filippov O.A., Titov A.A. et al. // *J. Organomet. Chem.* 2009. V. 694. № 11. P. 1704.
10. Morishima Y., Young D.J., Fujisawa K. // *Dalton Trans.* 2014. V. 43. № 42. P. 15915.
11. Chen J.H., Liu Y.M., Zhang J.X. et al. // *CrystEngComm.* 2014. V. 16. № 23. P. 4987.
12. Titov A.A., Guseva E.A., Filippov O.A. et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 120. № 35. P. 7030.
13. Titov A.A., Guseva E.A., Smol'yakov A.F. et al. // *Russ. Chem. Bull.* 2013. V. 62. № 8. P. 1829.
14. Titov A.A., Filippov O.A., Guseva E.A. et al. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 16. P. 8350.
15. Titov A.A., Filippov O.A., Bilyachenko A.N. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 2012. № 33. P. 5554.
16. Dias H.V.R., Singh S., Campana C.F. // *Inorg. Chem.* 2008. V. 47. № 10. P. 3943.
17. Titov A.A., Filippov O.A., Smol'yakov A.F. et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 2019. № 6. P. 821.
18. Titov A.A., Filippov O.A., Smol'yakov A.F. et al. // *Dalton Trans.* 2019. V. 48. № 23. P. 8410.

19. *Emashova S.K., Titov A.A., Filippov O.A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. № 45. P. 4855.
20. *Wei J., Liang B., Duan R. et al.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. № 50. P. 15589.
21. *Titov A.A., Smol'yakov A.F., Filippov O.A. et al.* // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 12. P. 6770.
22. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. A. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
23. *Sheldrick G.* // Acta Crystallogr. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3.
24. *Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. et al.* // J. Appl. Cryst. 2009. V. 42. № 2. P. 339.
25. *Tsupreva V.N., Titov A.A., Filippov O.A. et al.* // Inorg. Chem. 2011. V. 50. № 8. P. 3325.
26. *Alvarez S.* // Dalton Trans. 2013. V. 42. № 24. P. 8617.
27. *Mohamed A.K., Auner N., Bolte M.* // Acta Crystallogr. E. 2003. V. 59. № 4. P. o476.
28. *Contreras-García J., Johnson E.R., Keinan S. et al.* // J. Chem. Theor. Comput. 2011. V. 7. № 3. P. 625.
29. *Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 18. P. 6498.