

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА БОРА С 4-БРОМ-2-(1*H*-ИМИДАЗО[4,5-*f*][1,10]ФЕНАНТРОЛИН-2-ИЛ)ФЕНОЛЯТНЫМ ЛИГАНДОМ

© 2019 г. А. В. Рожков*, А. С. Новиков

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

Поступило в Редакцию 13 мая 2019 г.
После доработки 13 мая 2019 г.
Принято к печати 16 мая 2019 г.

Получен комплекс бора с 4-бром-2-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)фенолятным лигандом. Изучены его фотолюминесцентные свойства в растворе и твердой фазе. Строение комплекса установлено методом РСА. В структуре обнаружен неклассический тип межмолекулярного взаимодействия (галогенная связь) между атомами брома и фтора.

Ключевые слова: борсодержащий комплекс, фотолюминесценция, галогенная связь

DOI: 10.1134/S0044460X19110143

Комплексы бора с N,N-, N,O-, O,O-хелатными лигандами проявляют эффективные фото- и электролюминесцентные свойства [1–3]. Цвет эмиссии борорганических комплексов охватывает весь видимый диапазон, а также ближнюю ИК область [4]. По сравнению с наиболее эффективными в настоящее время эмиттерами на основе соединений платины [5] и иридия [6] комплексы бора выгодно отличаются несравненно более низкой стоимостью, менее трудозатратным синтезом и отсутствием токсичных свойств. В этой связи исследования по синтезу и изучению люминесцентных соединений бора постоянно развиваются. Цвет и эффективность эмиссии борорганических люминофоров главным образом определяется лигандным окружением атома бора. Кроме того, большое влияние на люминесцентные свойства в твердой фазе оказывают межмолекулярные взаимодействия в кристалле комплекса. Ранее было показано, что комплексы бора с лигандами, содержащие имидазофенолятный фрагмент, проявляют интенсивную фото- и электролюминесценцию [7, 8].

В настоящей работе сообщается о синтезе, фотолюминесцентных свойствах и строении нового

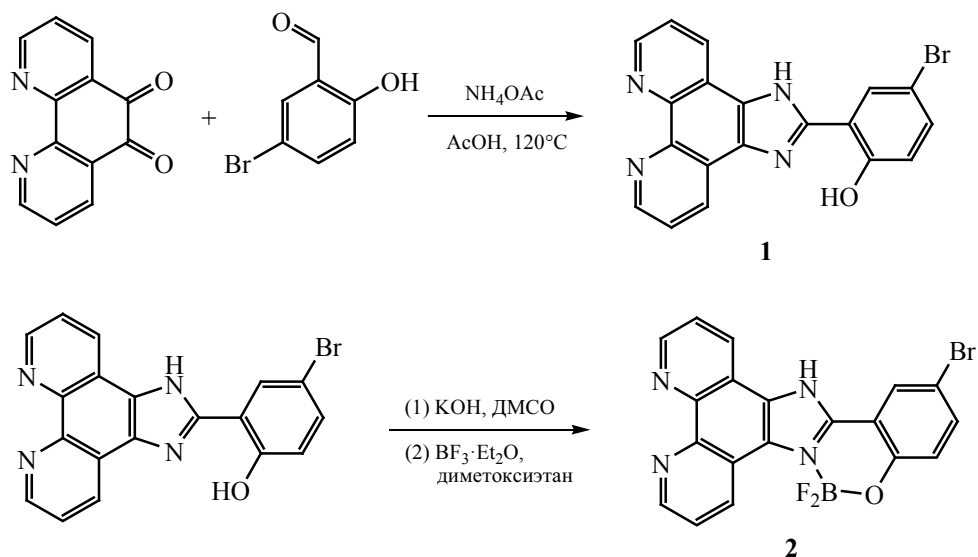
комплекса бора с 4-бром-2-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)фенолятным лигандом.

Синтез 4-бром-2-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]фенантролин-2-ил)фенолятного лиганда **1** проводили конденсацией 1,10-фенантролин-5,6-диона с 5-бромсалициловым альдегидом в присутствии ацетата аммония в уксусной кислоте по известной методике [9] (схема 1).

Реакцией фенола **1** с гидроксидом калия получена соответствующая калиевая соль, которая при взаимодействии с $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ при комнатной температуре дает комплекс **2** (схема 1). Продукт реакции выделен с хорошим выходом (72%) в виде мелкокристаллического желто-зеленого вещества, устойчивого на воздухе, растворимого в ДМСО, ДМФА, ацетонитриле. Перекристаллизацией из ацетонитрила удалось вырастить монокристалл, пригодный для РСА.

В кристаллической упаковке молекула комплекса образует сокристаллизат с молекулой ацетонитрила в соотношении 1:1 за счет образования водородной связи $\text{N}^{\text{IS}} \cdots \text{H}^2$ (рис. 1). Координационная сфера атома бора представляет собой тетраэдр.

Схема 1.



Углы между заместителями при атоме бора варьируются в диапазоне $108.263(3)–109.2936(16)^\circ$. Расстояние $\text{B}^1–\text{N}^3$ [$1.55555(5) \text{ \AA}$] соответствует сумме ковалентных радиусов B и N (1.55 \AA [10]). Длина связи $\text{B}^1–\text{O}^1$ [$1.45025(5) \text{ \AA}$] несколько меньше суммы ковалентных радиусов B и O (1.50 \AA [10]). Длины связей $\text{B}^1–\text{F}^1$ [$1.40407(3) \text{ \AA}$] и $\text{B}^1–\text{F}^2$ [$1.39656(4) \text{ \AA}$] близки к сумме ковалентных радиусов бора и фтора (1.41 \AA [10]). Двугранный угол между фенолятным и имидазольным фрагментами составляет 8.0° . Межмолекулярное взаимодействие в кристалле осуществляется посредством π – π -стекинга феноantroлинимидазольных фраг-

ментов молекулы с расстоянием в стеке 3.452 \AA (рис. 1). Также в кристалле были обнаружены слабые межмолекулярные нековалентные взаимодействия через образование галогенной связи I типа [11] $\text{F}^2 \cdots \text{Br}^1$ (рис. 2).

Расстояние $\text{F}^2 \cdots \text{Br}^1$ [$2.9665(15) \text{ \AA}$] меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов соответствующих атомов (3.32 \AA [12]). Угол $\text{C}^{16}–\text{Br}^1 \cdots \text{F}^2$ составляет $156.54(10)^\circ$. Для подтверждения наличия критической точки связи (3, –1) между соответствующими атомами фтора и брома были проведены квантово-химические расчеты в рамках теории функционала плотности и топологический анализ

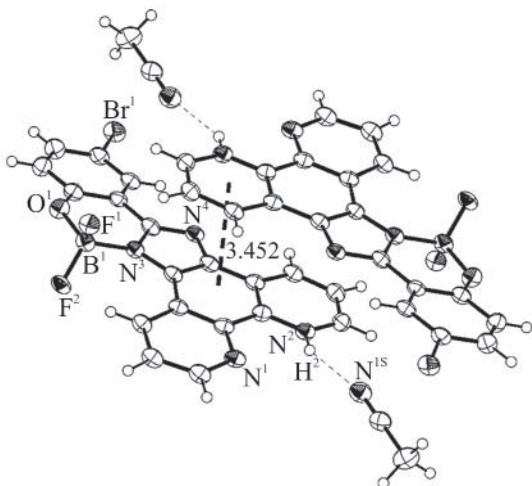


Рис. 1. Фрагмент кристаллической упаковки комплекса 2 в представлении эллипсоидами 30%-ной вероятности.

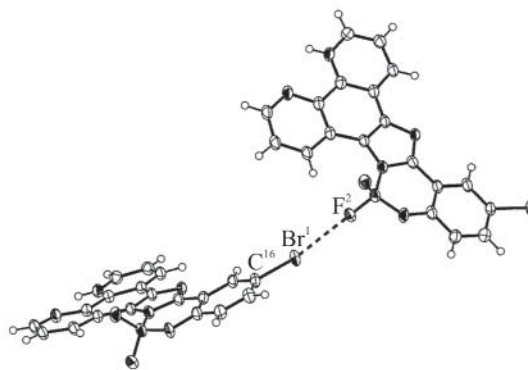


Рис. 2. Галогенная связь $\text{C}^{16}–\text{Br}^1 \cdots \text{F}^2$ в кристалле комплекса 2.

Значения электронной плотности [$\rho(r)$], лапласиана электронной плотности [$\nabla^2\rho(r)$], суммарной плотности энергии (H_b), плотности потенциальной энергии [$V(r)$] и лагранжиана кинетической энергии [$G(r)$] в критической точке связи (3, -1), соответствующей межмолекулярному контакту I типа галоген–галоген Br \cdots F в кристалле **2**, а также энергия этого контакта (E_{int}), оцененная различными методами

Метод/базис	$\rho(r)$, ат. ед.	$\nabla^2\rho(r)$, ат. ед.	H_b , ат. ед.	$V(r)$, ат. ед.	$G(r)$, ат. ед.	E_{int} , ккал/моль ^а	E_{int} , ккал/моль ^б	E_{int} , ккал/моль ^в	E_{int} , ккал/моль ^г
M06/DZP-DKH	0.010	0.048	0.002	-0.007	0.010	2.2	2.7	2.5	3.6
ω B97XD/DZP-DKH	0.010	0.048	0.002	-0.007	0.010	2.2	2.7	2.5	3.6

^а $E_{\text{int}} = -V(r)/2$ [13]. ^б $E_{\text{int}} = 0.429G(r)$ [14]. ^в $E_{\text{int}} = 0.58[-V(r)]$ [15] (данная корреляция постулирована специально для нековалентных взаимодействий с участием атомов брома). ^г $E_{\text{int}} = 0.57G(r)$ [15] (данная корреляция постулирована специально для нековалентных взаимодействий с участием атомов брома).

распределения электронной плотности по теории Бейдера (QTAIM). Результаты квантово-химических расчетов приведены в таблице.

Топологический анализ распределения электронной плотности по теории Бейдера (QTAIM) свидетельствует о наличии критической точки связи (BCP, bond critical point) (3, -1) для межмолекулярного контакта галоген–галоген I типа Br \cdots F. Низкая величина электронной плотности, положительное значение лапласиана электронной плотности и близкое к нулю значение положительной суммарной плотности энергии в BCP являются типичными признаками нековалентных взаимодействий. Энергия межмолекулярного контакта галоген–галоген I типа Br \cdots F была оценена по различным предложенным в литературе корреляциям (см. таблицу), она лежит в диапазоне от 2.2 до 3.6 ккал/моль. Стоит отметить, что свойства элек-

тронной плотности в BCP, а также энергия Br \cdots F взаимодействия не зависят от функционала (M06 или ω B97XD), выбранного для проведения квантово-химических расчетов. Отношение $-G(r)/V(r) = 1.43 \gg 1$ в BCP свидетельствует о том, что вклад ковалентной компоненты в Br \cdots F взаимодействие пренебрежимо мал [16].

Изучение фотофизических свойств комплекса **2** показало, что спектр поглощения в растворе ацетонитрила содержит полосы, которые можно отнести к $\pi \rightarrow \pi^*$ и $n \rightarrow \pi^*$ переходам в ароматических системах лиганда (рис. 3).

Спектр фотолюминесценции комплекса **2** содержит два интенсивных пика с максимумами при 407 и 424 нм, которые могут быть отнесены к переходам в изолированной молекуле комплекса, а также широкую полосу низкой интенсивности с максимумом 570 нм, которая может быть отнесена к свечению эксимеров. Спектр фотолюминесценции в твердой фазе сдвинут в красную область по сравнению со спектром в растворе ацетонитрила и представлен широкой бесструктурной полосой с максимумом при 525 нм. Сдвиг в красную область связан, прежде всего, с сильным межмолекулярным взаимодействием в твердой фазе за счет π - π -стекинга и образования галогенной связи.

Таким образом, получен новый комплекс дифторида бора с 4-бром-2-(1*H*-имидазо[4,5-*f*][1,10]-фенантролин-2-ил)фенолом. Соединение структурно охарактеризовано методом РСА. Анализ кристаллической упаковки показал наличие межмолекулярных контактов за счет π - π -стекинга и образования галогенной связи Br \cdots F, наличие которой было дополнительно подтверждено те-

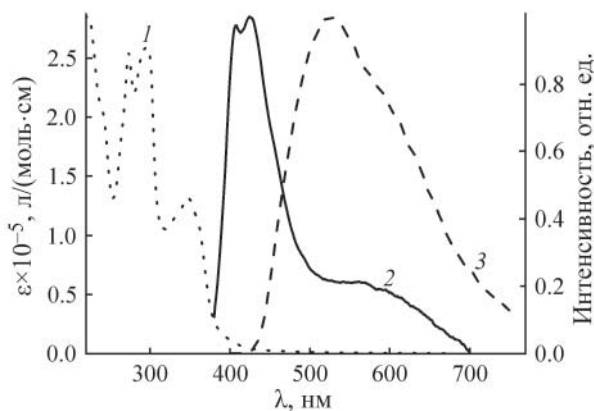


Рис. 3. Спектры поглощения (1) в растворе ацетонитрила и испускания в растворе ацетонитрила (2) и твердой фазе (3) комплекса **2** при комнатной температуре ($\lambda_{\text{возб}} = 360$ нм).

оретически, с помощью проведения квантово-химических расчетов и топологического анализа распределения электронной плотности по теории Бейдера (QTAIM). Соединение проявляет фотолуминесценцию в растворе и твердой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсных центров Санкт-Петербургского государственного университета «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования».

4-Бром-2-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)фенол [9] синтезировали в соответствии с литературными методиками. $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{11}B и ^{19}F получены на спектрометре Bruker AC-400 в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ при комнатной температуре [400 (^1H), 125 (^{13}C), 160.43 (^{11}B), 470.50 МГц (^{19}F)] с использованием сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя (^1H и ^{13}C) в качестве стандарта или внешнего стандарта – $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B), CFCl_3 (^{19}F). Отнесение сигналов проведено с использованием градиентной 2D-спектроскопии GE-COSY и GE-HSQC. ИК спектры получены на спектрометре Shimadzu IRPrestige-21 в таблетках KBr. Масс-спектры зарегистрированы в MeOH на приборе Bruker microTOF; указан наиболее интенсивный пик в изотопном распределении; ионизация электрораспылением. Электронные спектры поглощения записаны на спектрометре Shimadzu UV-1800. Спектры фотолуминесценции получены на флуоресцентном спектрометре Fluorolog 3 (Horiba Jobin Yvon), $\lambda = 360$ нм.

Монокристаллический образец соединения **2** получен кристаллизацией из ацетонитрила путем медленного упаривания раствора при комнатной температуре. Исследование образца проводили на дифрактометре Agilent Technologies Supernova, оснащенном плоским детектором отраженных рентгеновских лучей Atlas CCD. Измерения проводили при 100 К с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54184$ Å). Структура решена прямыми методами и уточнена с использованием программы SHELXL [17], встроенной в ком-

плекс OLEX2 [18]. Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro [19]. Позиции атомов водорода органических молекул рассчитаны по алгоритмам, заложенным в программном комплексе SHELX. Полные кристаллографические данные соединения **2** депонированы в Кембриджскую базу рентгеноструктурных данных (CCDC 1914231).

Квантово-химические расчеты выполнены с помощью программного пакета Gaussian-09 [20]. Использовали функционалы M06 и ωB97XD , релятивистский гамильтониан Дугласа–Кролла–Гесса 2-го порядка и базисные наборы DZP-DKH для всех атомов [21–24]. Топологический анализ распределения электронной плотности по теории Бейдера (QTAIM) [25] выполнен с помощью программы Multiwfn [26].

Комплекс 2. К раствору 4-бром-2-(1H-имидазо[4,5-f][1,10]фенантролин-2-ил)фенола (0.2 г, 0.51 ммоль) в 5 мл ДМСО прибавляли гидроксид калия (0.04 г, 0.71 ммоль). Смесь нагревали при 80°C при постоянном перемешивании в течение 4 ч, затем раствор отделяли от осадка, растворитель удаляли в вакууме. Остаток растворяли в 10 мл диметоксиэтана. К полученному раствору калиевой соли при 0°C при постоянном перемешивании прибавляли $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (0.08 г, 0.56 ммоль). Смесь постепенно доводили до комнатной температуры и перемешивали 8 ч. Осадок отделяли, промыли диметоксиэтаном, сушили и экстрагировали ацетонитрилом. После удаления растворителя остаток сушили в вакууме при 50°C. Выход 0.16 г (72%), желто-зеленые кристаллы. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3543, 3207, 3185, 3151, 3098, 1619, 1573, 1548, 1500, 1480, 1457, 1321, 1256, 1056, 1032, 949. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 9.07 д. д (2H, $\text{H}^{1,6}$, $J_{\text{HH}} = 4.8, 1.1$ Гц), 8.99 д (2H, $\text{H}^{3,4}$, $J_{\text{HH}} = 8.1$ Гц), 8.14 д. д (2H, $\text{H}^{2,5}$, $J_{\text{HH}} = 8.2, 4.9$ Гц), 7.62 д (1H, H^9 , $J_{\text{HH}} = 2.3$ Гц), 7.24 д. д (1H, H^8 , $J_{\text{HH}} = 8.8, 2.3$ Гц), 6.82 с (1H, NH), 6.64 д (1H, H^7 , $J_{\text{HH}} = 8.7$ Гц). Спектр ЯМР ^{13}C , δ_{C} , м. д.: 156.15, 150.04, 145.89, 135.51, 135.37, 134.40, 128.00, 126.20, 121.85, 119.60, 115.04, 113.87, 110.78. Спектр ЯМР ^{11}B , δ_{B} , м. д.: $-1.27 \div -1.31$ м. Спектр ЯМР ^{19}F , δ_{F} , м. д.: $-148.16, -148.21$. УФ спектр (ацетонитрил), λ_{max} , нм [$\epsilon \times 10^{-5}$, л/(моль·см)]: 273 [2.55], 293 [2.58], 350 [1.30]. Масс-спектр (ESI+), m/z :

439.0104 $[M + H]^+$. Найдено, %: С 51.90; Н 2.39; N 12.59. $C_{19}H_{10}VBrF_2N_4O$. Вычислено, %: С 51.98; Н 2.30; N 12.76.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-10078).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li D., Zhang H., Wang Y. // Chem. Soc. Rev. 2013. Vol. 42. P. 8416. doi 10.1039/C3CS60170F
- Mukherjee S., Thilagar P. // J. Mater. Chem. (C). 2016. Vol. 4. P. 2647. doi 10.1039/C5TC02406D
- Ahn D.H., Kim S.W., Lee H., Ko I.J., Karthik D., Lee J.Y., Kwon J.H. // Nature Photonics. 2019. doi 10.1038/s41566-019-0415-5
- Sassi M., Buccheri N., Rooney M., Botta C., Bruni F., Giovanella U., Brovelli S., Beverina L. // Sci. Rep. 2016. Vol. 6. P. 34096. doi 10.1038/srep34096
- Li K., Ming Tong G.S., Wan Q., Cheng G., Tong W.-Y., Ang W.-H., Kwong W.-L., Che C.-M. // Chem. Sci. 2016. Vol. 7. P. 1653. doi 10.1039/C5SC03766B
- Zysman-Colman E. Iridium(III) in Optoelectronic and Photonics Applications. New York: Wiley, 2017. P. 679.
- Zhang Z., Zhang H., Jiao C., Ye K., Zhang H., Zhang J., Wang Y. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 2652. doi 10.1021/ic502815q
- Zhang Z., Zhang Z., Zhang H., Wang Y. // Dalton Trans. 2018. Vol. 47. P. 127. doi 10.1039/C7DT03702C
- Liu R., Huang M.-M., Yao X.-X., Li H.-H., Yang F.-L., Li X.-L. // Inorg. Chim. Acta. 2015. Vol. 434. P. 172. doi 10.1016/j.ica.2015.05.019
- Cordero B., Gómez V., Platero-Prats A.E., Revés M., Echeverría J., Cremades E., Barragán F., Alvarez S. // Dalton Trans. 2008. Vol. P. 2832. doi 10.1039/B801115J
- Cavallo G., Metrangolo P., Milani R., Pilati T., Primigi A., Resnati G., Terraneo G. // Chem. Rev. 2016. Vol. 116. P. 2478. doi 10.1021/acs.chemrev.5b00484
- Bondi A. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. P. 441. doi 10.1021/j100785a001
- Espinosa E., Molins E., Lecomte C. // Chem. Phys. Lett. 1998. Vol. 285. P. 170. doi 10.1016/S0009-2614(98)00036-0
- Vener M.V., Egorova A.N., Churakov A.V., Tsirelson V.G. // J. Comp. Chem. 2012. Vol. 33. P. 2303. doi 10.1002/jcc.23062
- Барташевич Е.В., Цирельсон В.Г. // Усп. хим. 2014. Т. 83. С. 1181; Bartashevich E.V., Tsirelson V.G. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. P. 1181. doi 10.1070/RCR4440
- Espinosa E., Alkorta I., Elguero J., Molins E. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 117. P. 5529. doi 10.1063/1.1501133
- Sheldrick G. // Acta Crystallogr. (A). 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
- CrysAlisPro, Version 1.171.136.120.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J. Gaussian 09, Revision C.01. 2010, Gaussian, Inc., Wallingford, CT.
- Barros C.L., de Oliveira P.J.P., Jorge F.E., Canal Neto A., Campos M. // Mol. Phys. 2010. Vol. 108. P. 1965. doi 10.1080/00268976.2010.499377
- Canal Neto A., Jorge F.E. // Chem. Phys. Lett. 2013. Vol. 582. P. 158. doi 10.1016/j.cplett.2013.07.045
- de Berrêdo R.C., Jorge F.E. // J. Mol. Struct. 2010. Vol. 961. P. 107. doi 10.1016/j.theochem.2010.09.007
- Jorge F.E., Neto A.C., Camilletti G.G., Machado S.F. // J. Chem. Phys. 2009. Vol. 130. P. 064108. doi 10.1063/1.3072360
- Bader R.F.W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 91. P. 893. doi 10.1021/cr00005a013
- Lu T., Chen F. // J. Comp. Chem. 2012. Vol. 33. P. 580. doi 10.1002/jcc.22885

Synthesis, Structure, and Luminescent Properties of a Boron Complex with 4-Bromo-2-(1*H*-imidazo[4,5-*f*]-[1,10]phenanthrolin-2-yl)phenolate Ligand

A. V. Rozhkov* and A. S. Novikov

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: iomcrozhkov@gmail.com*

Received May 13, 2019; revised May 13, 2019; accepted May 16, 2019

A complex of boron with 4-bromo-2-(1*H*-imidazo[4,5-*f*][1,10]phenanthrolin-2-yl)phenolate ligand was obtained. Its photoluminescent properties in solution and solid phase were studied. Structure of the complex was determined by single crystal X-ray diffraction method. A nonclassical type of intermolecular interaction (halogen bond) between bromine and fluorine atoms was revealed.

Keywords: boron complex, photoluminescence, halogen bond