

УДК 544.15:544.17:544.18

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  
ИМИДОИЛАМИДИНАТОВ ДИПРОПИЛА БОРА****С.А. Тихонов, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: Tikhonov.sa@dvvfu.ru

*Статья поступила 2 июля 2014 г.**С доработки — 15 августа 2014 г.*

Проведено исследование электронной структуры семи имидоиламидинатов дипропила бора методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности. Установлено влияние различных заместителей у атомов углерода и азота хелатного цикла на природу и последовательность электронных уровней. Для азотсодержащих соединений, в отличие от их  $\beta$ -дикетонатных аналогов, выявлено отсутствие заметного смешивания орбиталей бензольного и хелатного циклов. Показано, что в области энергий до 10 эВ расчетные результаты, исправленные на величину дефекта Купманса, хорошо воспроизводят интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов.

DOI: 10.15372/JSC20150306

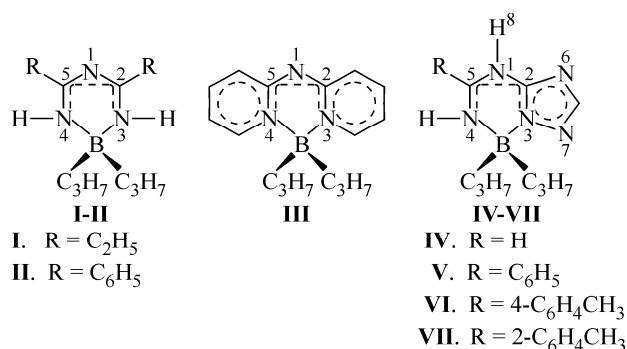
**Ключевые слова:** электронная структура, фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, теорема Купманса, азотсодержащие комплексы бора, имидоиламидинаты,  $\beta$ -дикетонаты.

**ВВЕДЕНИЕ**

Большое внимание исследователей привлекают  $\beta$ -дикетонаты бора  $X_2B(O-C(R_1)-C(R_2)-C(R_3)-O)$ , обладающие интенсивной люминесценцией [1–4] и высокой биологической активностью [5, 6]. Люминесцентные [7] и противовирусные свойства [8] азотных аналогов  $\beta$ -дикетонатов бора определяют актуальность исследований комплексов со связями B–N.

Наличие связи физико-химических свойств веществ с их электронной структурой определяет важность изучения электронного строения комплексов бора. Установление зависимостей "строение—свойство" в рядах соединений позволяет вести направленный синтез хелатов, обладающих заданными свойствами, в том числе интенсивной люминесценцией [2].

В настоящей работе опубликованы результаты исследований электронного строения семи имидоиламидинатов дипропила бора. Данные вещества синтезированы в Институте органической химии РАН (г. Москва) [9–11]. Ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры комплексов в газовой фазе получены в ДВФУ [12–14]. Интерпретация спектров в работе [13] на основе расчетов в полуэмпирическом приближении MNDO/3 неоднозначна и ограничена, что не позволило получить информацию об электронном строении комплексов. Сопоставление результатов, полученных методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и теории функционала плотности (ТФП), дает однозначную информацию об электронной структуре соединений I–VII.



### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

УФЭ спектры получены на электронном спектрометре ЭС-3201 с монохроматическим источником излучения He I ( $h\nu = 21,2$  эВ). Систематическая погрешность в определении энергий максимумов полос не превышала 0,02 эВ. Температура ионизационной кюветы находилась в диапазоне от 20 до 240 °С и зависела от температуры сублимации пара исследуемого образца.

Расчеты велись с использованием программы Firefly 7.1.G [18] с применением гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP5 [19] и базисного набора TZVPP [20, 21]. Выбор базиса и функционала для расчета соединений бора I—VII обусловлен хорошей корреляцией теоретических и экспериментальных данных в [16, 17, 22]. Для проверки соответствия оптимизированной геометрии молекул I—VII точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводили расчет матрицы Гессе.

На основе расчетных данных проведен анализ закономерностей в УФЭ спектрах исследованных соединений. Полосы в УФЭ спектрах, соответствующие нескольким орбиталям, разложены на гауссианы с учетом относительных сечений ионизации и количества рассчитанных электронных уровней. При сопоставлении экспериментальных значений энергий ионизации  $ЭИ_i$  (величины  $ЭИ_i$  соответствуют энергиям максимумов гауссианов  $ЭИ_g$ ) с рассчитанными энергиями орбиталей Кона—Шема  $\varepsilon_i$  применяли расширенный вариант теоремы Купманса ( $ЭИ_i = -\varepsilon_i + \delta_i$ ). С учетом поправки к орбитальной энергии  $\delta_i$  данная теорема позволяет получить хорошее соответствие экспериментальных и расчетных энергий [15—17].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно расчетным данным молекулы I—III симметричны относительно оси второго порядка, проходящей через атомы В и N1. Минимум полной энергии данных молекул наблюдается при положении фрагментов C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> комплексообразователя В(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub> по обе стороны от плоскости, перпендикулярной хелатному циклу.

Замещение этильных групп у карбонильных атомов углерода на фенильные (комплекс II) не приводит к заметным изменениям геометрических параметров хелатного цикла (табл. 1). Двугранные углы между плоскостями хелатного и бензольных циклов равны 25°. В комплексе III три сопряженных цикла имеют  $\pi$ -систему, изоэлектронную молекуле антрацена, что приводит к заметному изменению геометрических параметров центрального цикла (см. табл. 1). В частности, длины связей В—N и N—С увеличиваются на 0,04 и 0,06 Å соответственно.

Взаимодействие сопряженных  $\pi$ -систем 6- и 5-членного циклов (комплексы IV—VII), содержащих по три атома азота, ведет к заметной асимметрии 6-членного цикла (см. табл. 1). Фрагменты C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> пропильных групп комплексообразователя в соединениях IV—VII, в отличие от I—III, повернуты в одну сторону относительно плоскости С—В—С. Замещение атома водорода у карбонильного атома углерода на фенильную группу и ее производные ведет к незначительным изменениям длин связей и валентных углов в хелатном лиганде. Для V, VI и VII значения двугранных углов между плоскостями хелатного и бензольного циклов составляют 40, 38 и 59° соответственно.

Т а б л и ц а 1

Межатомные расстояния для соединений I—IV  
и эффективные заряды (NBO) на фрагментах молекул I—II'

Химическая связь	I	II	III	IV	Фрагмент	I	I'	II	II'
	$R_{AB}, \text{Å}$					Эффективный заряд, ат. ед.			
B—N3	1,58	1,58	1,62	1,58	B	0,63	0,88	0,63	0,88
B—N4	1,58	1,58	1,62	1,63	2NH/2O	-0,54	-1,14	-0,50	-1,13
N3—C2	1,31	1,31	1,37	1,33	2C <sub>β</sub>	1,05	1,10	1,00	1,02
N4—C5	1,31	1,31	1,37	1,29	N1/C <sub>γ</sub> H	-0,63	-0,28	-0,61	-0,23
C5—N1	1,34	1,34	1,33	1,34	2C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-0,59	-0,63	-0,59	-0,63
C2—N1	1,34	1,34	1,33	1,40	2R	0,08	0,07	0,07	0,09

Т а б л и ц а 2

Характер и симметрия МО, локализация электронной плотности (%), рассчитанная энергия электронов  $-\epsilon_i$ , энергия максимумов гауссианов ЭИ<sub>g</sub> и значения  $\delta_i$  (эВ) для соединений I—III

№, симметрия характер МО	Вклад МО			$-\epsilon_i$	ЭИ <sub>g</sub>	$\delta_i$	№, симметрия характер МО	Вклад МО			$-\epsilon_i$	ЭИ <sub>g</sub>	$\delta_i$
	X <sub>3</sub>	β	2R					X <sub>3</sub>	β	2R			
Соединение I							Соединение II						
62, $b(\pi_3^\beta - \sigma^{nX})$	48	51	1	5,76	7,75	1,99	86, $b(\pi_3^\beta - \sigma^{nX})$	51	48	1	5,83	7,59	1,76
61, $a(n_N)$	8	87	5	7,34	9,41	2,07	85, $b(\pi_3^R)$	6	13	81	7,09	8,86	1,77
60, $b(\sigma^{nX} + \pi_3^\beta)$	57	40	3	7,57	9,66	2,09	84, $a(\pi_3^R)$	2	22	76	7,17	8,92	1,75
59, $a(\sigma^{nX} + n_N)$	82	17	1	7,72	9,87	2,15	83, $a(\pi_2^R)$	1	8	91	7,30	9,19	1,89
Соединение III							82, $b(\pi_2^R)$	0	1	99	7,33	9,23	1,90
72, $B(\pi_7^\beta)$	8	92	—	5,33	7,05		81, $a(n_N)$	24	60	16	7,57	9,44	1,87
					7,25		80, $b(\sigma^{nX} + \pi_3^\beta)$	57	31	12	7,79	9,56	1,77
71, $B(\sigma^{nX} - \pi_6^\beta)$	70	30	—	6,99	8,87	1,88	79, $a(\sigma^{nX} + n_N)$	67	27	6	7,81	9,67	1,86
70, $a(n_N)$	6	94	—	7,24	9,24	2,00							
69, $a(\pi_5^\beta)$	1	99	—	7,48	9,49	2,01							

В тексте и в таблицах 2 и 3 индексами обозначена преимущественная локализация молекулярных орбиталей (МО): X — на комплексообразователе (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>B; β — на лиганде ((NH)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>N, N<sub>3</sub>C<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, N<sub>5</sub>C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>); R — на заместителях (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, H, 2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). Для ВС<sub>2</sub>-связывающих орбиталей ( $\sigma^X$ ) используется локальная симметрия C<sub>s</sub> относительно плоскости хелатного лиганда. Обозначение n<sub>N</sub> применяется для орбиталей σ-типа, локализованных преимущественно на атомах азота.

Анализ взаимодействия π-системы хелатного цикла и заместителей в комплексах I—II показал смешивание орбиталей  $\pi_3^\beta$  и  $\sigma^{nX}$  (см. табл. 2, рис. 1). Для соединения II отсутствует заметное смешивание МО  $\pi_3^\beta$  и  $\pi_3^R$  (см. табл. 2). В комплексе III присутствуют семь π-орбиталей сопряженных циклов и одна псевдо-π-МО  $\sigma^{nX}$  (см. табл. 2).

Сопоставление расчетных параметров электронной структуры комплексов I—II и их изоэлектронных β-дикетонатных аналогов I—II' (при сохранении исходной геометрии атом N1 замещается на группу CH, а группы NH в положениях 3 и 4 — на атомы кислорода) показало, что для соединений I—II атом бора имеет менее положительный заряд, а группа NH — менее

Т а б л и ц а 3

Характер МО, локализация электронной плотности (%), рассчитанная энергия электронов  $-\varepsilon_i$ , энергия максимумов гауссианов ЭИ<sub>g</sub> и значения  $\delta_i$  (эВ) для соединений IV—VII

МО №, характер	Вклад МО			$-\varepsilon_i$	ЭИ <sub>g</sub>	$\delta_i$	МО №, характер	Вклад МО			$-\varepsilon_i$	ЭИ <sub>g</sub>	$\delta_i$
	X	$\beta$	R					X	$\beta$	R			
Соединение IV							Соединение V						
56, ( $\pi_5^\beta - \sigma^{nX}$ )	37	63	0	6,18	7,99	1,81	76, ( $\pi_5^\beta - \sigma^{nX}$ )	35	65	0	6,00	7,70	1,70
55, ( $\pi_4^\beta - \sigma^{nX}$ )	41	59	0	7,17	9,24	2,07	75, ( $\pi_4^\beta - \sigma^{nX}$ )	41	55	4	6,95	8,87	1,921
54, ( $n_N$ )	3	97	0	7,44	9,53	2,09	74, ( $n_N$ )	3	97	0	7,28	9,24	1,96
							73, ( $\pi_3^\beta + \sigma^{nX}$ )	32	66	2	7,61	9,45	1,84
							72, ( $\sigma^{nX}$ )	70	27	3	7,68	9,64	1,96
							71, ( $\pi_3^R - \sigma^{nX}$ )	29	10	61	8,11		
							70, ( $\pi_3^R$ )	2	1	97	8,13		
Соединение VI							Соединение VII						
80, ( $\pi_5^\beta - \sigma^{nX}$ )	35	65	0	5,94	7,66	1,72	80, ( $\pi_5^\beta - \sigma^{nX}$ )	35	65	0	6,00	7,74	1,74
79, ( $\pi_4^\beta - \sigma^{nX}$ )	39	54	7	6,88	8,65	1,77	79, ( $\pi_4^\beta - \sigma^{nX}$ )	40	57	3	6,97	8,74	1,77
78, ( $n_N$ )	3	97	0	7,22	9,14	1,92	78, ( $n_N$ )	3	97	0	7,28	9,06	1,78
77, ( $\pi_3^\beta + \sigma^{nX}$ )	20	69	11	7,54	9,30	1,76	77, ( $\pi_3^\beta - \sigma^{nX}$ )	38	44	18	7,59	9,32	1,71
76, ( $\sigma^{nX}$ )	71	22	7	7,62	9,52	1,90	76, ( $\pi_3^\beta - \sigma^{nX} + \pi_3^R$ )	37	38	25	7,67	9,48	1,81
75, ( $\pi_3^R - \sigma^{nX}$ )	25	13	62	7,85			75, ( $\pi_3^R - \sigma^{nX}$ )	26	11	63	7,74	9,63	1,89
74, ( $\pi_3^R$ )	0	0	100	8,04			74, ( $\pi_3^R$ )	14	10	76	8,00		

отрицательный заряд, чем атомы бора и кислорода в комплексах I'—III' (см. табл. 1). Для соединения III', в отличие от его азотного аналога II, наблюдается заметное смешивание МО  $\pi_3^\beta$  и  $\pi_3^R$ .

Как видно из корреляционной диаграммы (рис. 2) пять верхних занятых МО комплексов IV—VI имеют близкий характер. Орбиталь  $n_N$  соединений IV—VII локализована преимущест-

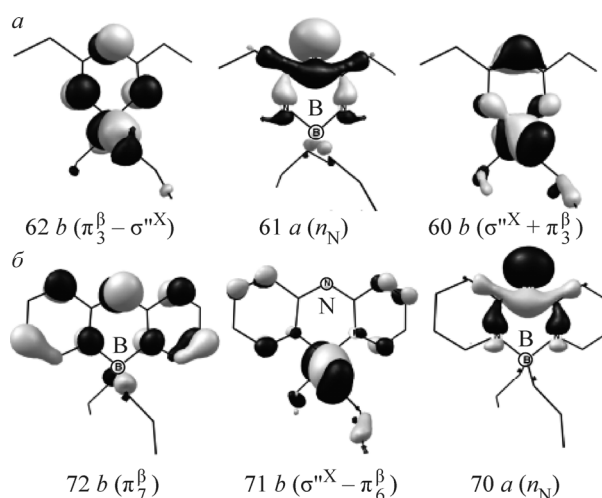


Рис. 1. Формы трех верхних молекулярных орбиталей комплексов I (а) и III (б)



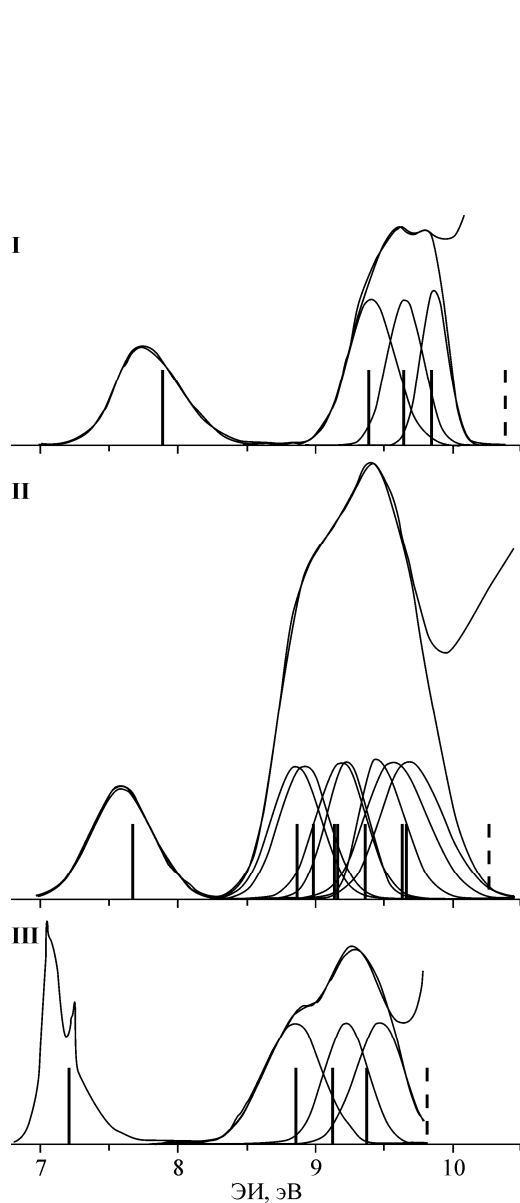


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры паров соединений I—III

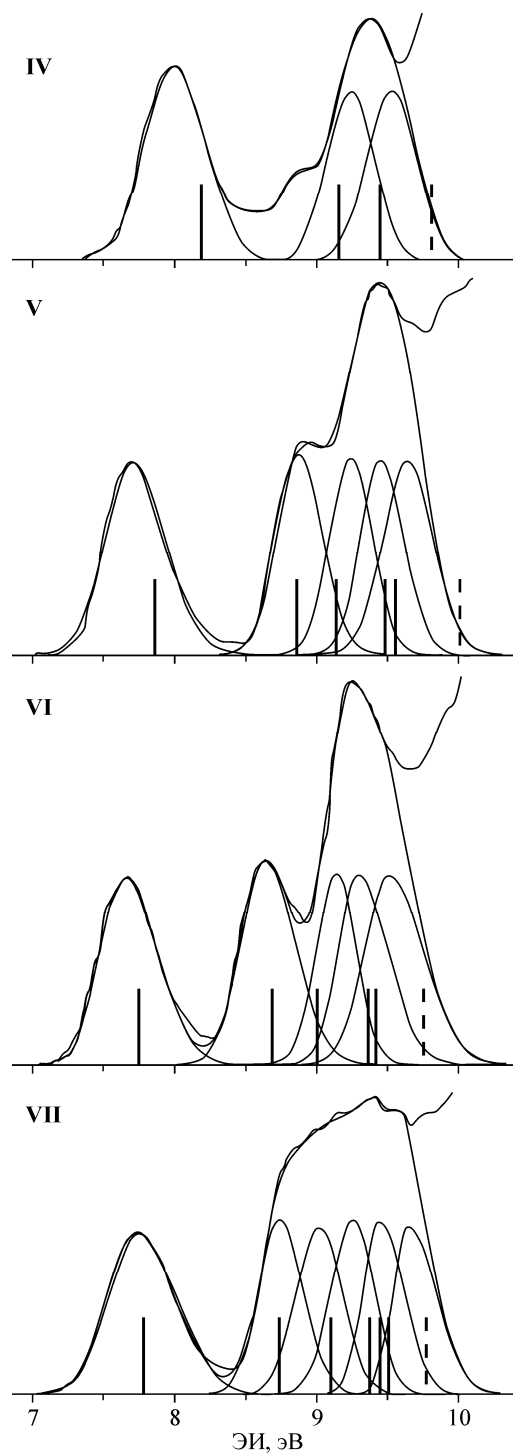


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры паров соединений IV—VII

уровни МО  $\pi_3^R$  на 0,6—1,0 эВ ниже соответствующих уровней комплекса II (см. рис. 2, табл. 2 и 3). Это обусловлено эффектом поля 6-членного цикла, отдавшего электронную плотность 5-членному циклу (0,47 ат. ед.).

На рис. 4 и 5 приведены фотоэлектронные спектры паров (толстая линия) соединений I—VII, разложенные гауссовы компоненты (тонкая огибающая линия). Вертикальные линии на спектрах соответствуют рассчитанным значениям энергий электронов, сдвинутым на величину

среднего дефекта Купманса. Пунктирными линиями обозначены ближайшие рассчитанные электронные уровни, для которых не определены ЭИ.

Согласно результатам расчетов, первые полосы в спектрах соединений **I—II** соответствуют МО  $b$  ( $\pi_3^\beta - \sigma''^X$ ) (см. рис. 1 и 4). Вторая полоса в спектре соединения **I** вызвана процессами фотоионизации с трех электронных уровней. Для соединений **I—II** область спектров при 10 эВ (см. рис. 4) обусловлена орбиталями, локализованными преимущественно на пропиловых группах. Вторая полоса в УФЭ спектре соединения **II** соответствует семи МО, включая четыре орбитали, локализованные преимущественно на бензольных циклах (см. рис. 4, табл. 2).

Наличие колебательной структуры в первой полосе УФЭ спектра соединения **III**, имеющего  $\pi$ -систему изоэлектронную молекуле антрацена, обусловлено  $C=C$  связывающей МО  $\pi_7^\beta$ , локализованной на трех циклах (см. рис. 1 и 4). Вторая широкая полоса вызвана процессами ионизации с трех электронных уровней (см. рис. 4, табл. 2). Область спектра при 10 эВ (см. рис. 4) соответствует МО  $\sigma''^X$ .

Первые полосы в спектрах комплексов **IV—VII** обусловлены орбиталями  $\pi_5^\beta - \sigma''^X$ . Далее следуют полосы, соответствующие от одной до пяти МО. Область спектров при 10 эВ (рис. 5) соответствует орбитали  $\pi_3^\beta + \sigma''^X$  (комплекс **IV**) или МО, локализованным преимущественно на заместителях (соединения **V—VII**). Расчет показал, что перегиб в спектре соединения **IV** при 8,9 эВ (см. рис. 5) вызван продуктами термодеструкции образца.

Для комплексов **I**, **II** и **III** максимальное отличие теоретических и экспериментальных энергий с учетом средних дефектов Купманса 2,08, 1,82 и 1,96 эВ составляет 0,09 эВ (см. рис. 4, табл. 2). В ряду соединений **IV—VII** средние значения дефекта Купманса  $\bar{\delta}_i$  (за исключением высшей занятой МО) равны 2,08, 1,92, 1,84, 1,79 эВ соответственно. Максимальное расхождение теоретических ЭИ ( $-\varepsilon_i + \bar{\delta}_i$ ) высших занятых МО соединений **IV—VII** и положений максимумов полос гауссианов достигает 0,18 эВ (см. рис. 5, табл. 3). Это можно объяснить значительной перестройкой электронной плотности (электронной релаксацией) при удалении электрона из ВЗМО. Для остальных верхних занятых уровней комплексов **IV—VII** максимальное отличие экспериментальных и теоретических ЭИ составляет 0,10 эВ (см. рис. 5, табл. 3).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для исследованных комплексов отсутствует заметное смешивание орбиталей бензольного и хелатного циклов, характерное для  $\beta$ -дикетонатов бора [17, 23]. Взаимодействие сопряженных  $\pi$ -систем 5- и 6-членного циклов (соединения **V—VII**) приводит к стабилизации энергий электронов на МО  $\pi_3^R$ .

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 1137) Министерства образования и науки РФ и при поддержке Научного фонда ДВФУ (грант 12-03-13008-16/13).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorlitz G., Hartmann H., Kossanyi J. et al. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1998. – **102**, N 10. – P. 1449.
2. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006.
3. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И. и др. // *Изв. АН. Сер. химич.* – 2010. – № 5. – С. 1017.
4. Федоренко Е.В., Львов И.Б., Вовна В.И. и др. // *Изв. АН. Сер. химич.* – 2011. – № 5. – С. 1513.
5. Baker S.J., Akama T., Zhang Y.K. et al. // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2006. – N 16. – P. 5963.
6. Flores-Parra A., Contreras R. // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – **196**. – P. 85.
7. Liu Q.-D., Mudadu M.S., Thummel R. et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2005. – **15**, N 1. – P. 143.
8. Lagutkin N.A., Mitin N.I., Zubairov M.M. et al. // *Pharmaceut. Chem. J.* – 1982. – **16**, N 6. – P. 464.
9. Mikhailov B.M., Dorokhov V.A., Seredenko V.I. // *Bull. Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science.* – 1978. – **27**, N 6. – P. 1205.
10. Dorokhov V.A., Lavrinovich L.I., Shashkov A.S., Mikhailov B.M. // *Bull. Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science.* – 1981. – **30**, N 6. – P. 1097.

11. *Dorokhov V.A., Amatshyan A.R., Bochkareva M.N. et al.* // Bull. Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science. – 1987. – **36**, N 1. – P. 147.
12. *Борисенко А.В.* Электронное строение и фотоэлектронные спектры шестичленных хелатных комплексов бора со связью В—О и В—N. Дис. ... канд. хим. наук. – Владивосток: ИХ ДВО РАН, 1990.
13. *Борисенко А.В., Вовна В.И., Горчаков В.В., Дорохов В.А.* β-Дикетонаты металлов. – Владивосток: ДВГУ, 1990. – С. 189 – 211.
14. *Нефедов В.И., Вовна В.И.* Электронная структура органических и элементоорганических соединений. – М.: Наука, 1989.
15. *Крауклис И.В., Чижов Ю.В.* // Оптика и спектроскопия. – 2004. – **96**, № 1. – С. 55.
16. *Вовна В.И., Тихонов С.А., Львов И.Б.* // Журн. физ. химии. – 2011. – **85**, № 11. – С. 2082.
17. *Вовна В.И., Тихонов С.А., Львов И.Б.* // Журн. физ. химии. – 2013. – **87**, № 4. – С. 702.
18. *Granovsky Alex A.* Firefly version 7.1.G, www <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
19. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – 98, N 7. – P. 5648.
20. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
21. *Eichkorn K., Weigend F., Treutler O. et al.* // Theor. Chem. Acc. – 1997. – **97**. – P. 119.
22. *Вовна В.И., Короченцев В.В., Доценко А.А.* // Координац. химия. – 2011. – **37**, № 12. – С. 1 – 8.
23. *Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V. et al.* // J. Electron Spectr. Relat. Phen. – 2013. – **189**. – P. 116.