

УДК 544.15:544.17:544.18

**ФОТОЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА  
АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ХЕЛАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ БОРА****С.А. Тихонов, И.Б. Львов, В.И. Вовна***Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия*

E-mail: vovna.vi@dvfu.ru

*Статья поступила 26 декабря 2016 г.**С доработки — 10 января 2017 г.*

Представлен краткий обзор результатов исследований ряда классов азотсодержащих хелатных комплексов бора методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии и теории функционала плотности. Квантово-химическое моделирование эффектов замещения комплексообразователя, гетероатомов, а также функциональных групп в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях хелатного цикла позволило установить особенности электронной структуры исследованных комплексов. Обнаружено, что замещение гетероатомов в хелатном цикле существенно не влияет на структуру верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО). Для имидоиламидинатных комплексов, в отличие от формазанатов и  $\beta$ -дикетонатов, наблюдается отсутствие заметного смешивания  $\pi$ -орбиталей хелатного и бензольных циклов. В конденсированных азотных гетероциклах наблюдается стабилизация ВЗМО на 0,2—0,3 эВ и  $\pi$ -орбиталей бензольного цикла на 0,8—1,2 эВ. ВЗМО замещенных аза-бор-дипиридометена коррелирует с орбиталью  $\pi_7$  антрацена и акридина, что обуславливает тонкую структуру первой полосы. Показано, что в области энергий ниже 11 эВ расчетные результаты хорошо воспроизводят интервалы энергии между ионизованными состояниями комплексов.

DOI: 10.15372/JSC20170603

**Ключевые слова:** электронная структура, фотоэлектронная спектроскопия, теория функционала плотности, хелаты бора,  $\beta$ -дикетонаты, имидоиламидинаты, формазанаты.

**ВВЕДЕНИЕ**

Люминесцентные свойства и относительная простота получения хелатных комплексов бора определяют перспективы использования материалов на их основе. В частности,  $\beta$ -дикетонаты бора ( $X_2B(O-C(R_1)-C(R_2)-C(R_3)-O)$ ) обладают интенсивной люминесценцией [1—5], жидкокристаллическими свойствами [6—8], высокой биологической активностью [9] и находят применение в качестве лазерных красителей [10], активных компонентов солнечных коллекторов [11], материалов для нелинейной оптики [12], полимерных оптических материалов [13, 14] и противовирусных препаратов [9]. Не менее актуальны исследования оптических свойств азотсодержащих аналогов  $\beta$ -дикетонатов бора. Люминесцентные свойства имидоиламидинатов бора ( $X_2B(NH-C(R_1)-N-C(R_2)-NH)$ ) и формазанатов бора ( $X_2B(N(R_1)-N-C-N-N(R_2))$ ) определяют возможность их использования в качестве лазерных красителей [15—19]. Набор специфических свойств [20, 21] бор-дипиридометена (BODIPY) и его производных определяют перспективы применения материалов на основе BODIPY в качестве активных компонентов солнечных коллекторов [22], биомолекулярных меток [23] и оптических хемосенсоров [24].

Установление зависимостей между функциональными характеристиками веществ и их электронной структурой открывает возможности для направленного синтеза новых соединений с заданными свойствами. Наиболее достоверную информацию об электронном строении комплексов можно получить при совместном применении методов ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и квантовой химии. Метод УФЭС является прямым методом исследования электронной структуры валентных и остовных уровней [25]. Непосредственное измерение характеристик отдельных уровней в методе УФЭС позволяет сравнивать полученные результаты с расчетными энергиями электронов. Хорошая корреляция экспериментальных и теоретических энергий свидетельствует о достоверности результатов моделирования. Как показано нами в [26], расчеты в приближении теории функционала плотности (ТФП) позволяют с точностью 0,1 эВ оценить энергии ионизации (ЭИ) комплексов бора.

Ранее мы опубликовали результаты исследований электронной структуры  $\beta$ -дикетонатов бора [27—31] и их азотсодержащих аналогов [32—34] методами УФЭС и ТФП. С целью анализа электронных эффектов замещения гетероатомов в хелатном цикле анализировали информацию об электронной структуре модельных соединений:  $\beta$ -дикетонатного (I), имидоиламидинатного (II) и формазанатного (III) комплексов. Полученные закономерности использовали при анализе данных метода УФЭС и результатов расчетов в приближении ТФП имидоиламидинатов и формазанатов бора, содержащих различные органические заместители в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях хелатного цикла и атома бора.

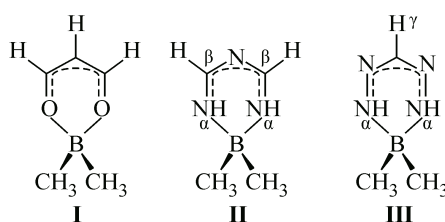


Схема 1. Соединения I—III

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РАСЧЕТОВ

Образцы хелатных комплексов синтезировали в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН по методикам, изложенным в [35—37]. Ультрафиолетовые фотоэлектронные (УФЭ) спектры паров соединений IV—XVIII (см. схемы 2—4) получены на модифицированном электронном спектрометре ЕС-3201 с монохроматическим источником излучения He I ( $h\nu = 21,2$  эВ). Погрешность определения максимумов полос не превышала 0,08 эВ. Температура ионизационной кюветы зависела от температуры сублимации пара конкретного образца и находилась в диапазоне от 180 до 240 °С. Все УФЭ спектры имеют полосы в области энергий от 7 до 11 эВ.

Полосы УФЭ спектров соотнесены с расчетными энергиями с учетом количества теоретических электронных уровней, энергетических интервалов между ними и величин сечений ионизации. Выбор расчетного метода обусловлен хорошей корреляцией экспериментальных и теоретических энергий ионизации хелатных комплексов бора [26]. Это объясняется сходством уравнения Кона—Шема и квазичастичного уравнения Дайсона. Общее уравнение Дайсона [38] является одним из способов получения функций Грина [39]. В [40, 41] показано, что в валентной области орбитали Кона—Шема могут выступать в качестве хорошего приближения к орбиталям Дайсона.

Для расчетов электронной структуры соединений I—XVIII (см. схемы 1—4) применяли программу Firefly 8.1.G [42] с использованием базисного набора TZVPP [43, 44]. Для квантово-химических расчетов комплексов бора [45—48] успешно используется гибридный трехпара-

метрический функционал V3LYP [49—51]. В настоящей работе и в [26—34] мы проводили расчеты с использованием функционала V3LYP. Это позволило исключить влияние функционала на электронные эффекты замещения.

При сопоставлении экспериментальных значений энергий ионизации ( $\text{ЭИ}_i$ ) с рассчитанными энергиями электронов  $\varepsilon_i$  применяли процедуру, аналогичную теореме Купманса ( $\text{ЭИ}_i = -\varepsilon_i + \delta_i$ ), где  $\delta_i$  — поправка к орбитальной энергии  $i$ -го уровня (DFA-дефект).

Полосы в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах, соответствующие нескольким орбиталам, разложены на гауссианы. При разложении спектральных полос на гауссовы компоненты учитывали количество рассчитанных электронных уровней, энергетические интервалы между ними и близость значений сечений ионизации. За величины  $\text{ЭИ}_i$  приняты энергии максимумов гауссианов  $\text{ЭИ}_g$ .

В тексте и таблицах индексами обозначена преимущественная локализация молекулярных орбиталей (МО): X — на комплексообразователе ( $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{B}$ ,  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{B}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{B}$ ,  $\text{Ac}_2\text{B}$ ; R — на заместителях в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -положениях хелатного цикла ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , H, 2- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , 4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , циклогексил, циклогексиламин). Обозначение  $n_N$  применяется для орбиталей  $\sigma$ -типа, локализованных преимущественно на атомах азота (неподеленная электронная пара).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**$\beta$ -Дикетонатный, имидоиламидинатный и формазанатный комплексы (модельные соединения).** На рис. 1 представлена диаграмма расчетных энергий трех изоэлектронных аналогов:  $\beta$ -дикетонатного (I), имидоиламидинатного (II) и формазанатного комплекса (III). Группа симметрии указанных соединений —  $\text{C}_{2v}$ .

Для ВЗМО соединений I—III наблюдается смешивание орбиталей  $\pi_3$  хелатного цикла и комплексообразователя X (рис. 1, 2). Разность энергий уровней  $\pi_3$ —X и  $X+\pi_3$  составляет 1,67 (I), 2,05 (II) и 2,25 эВ (III). Большое расщепление уровня  $\pi_3$  азотсодержащих соединений II и III обусловлено влиянием  $n$ -орбиталей азота (см. рис. 1 и 2). В комплексе II ВЗМО-1 локализована преимущественно на атоме азота в  $\gamma$ -положении, что определяется наличием неподеленной электронной пары. ВЗМО-1 соединения III локализована на четырех атомах азота. В комплексах II и III орбиталь  $n_+$  смешивается с орбиталью X. Разность энергий уровней  $\pi_3$ —X и  $n_-$  для соединений I и III составляет 0,47 и 1,10 эВ.

**Шестичленные комплексы.** В данном разделе анализируются результаты исследований электронного строения соединений IV—VII [32, 34].

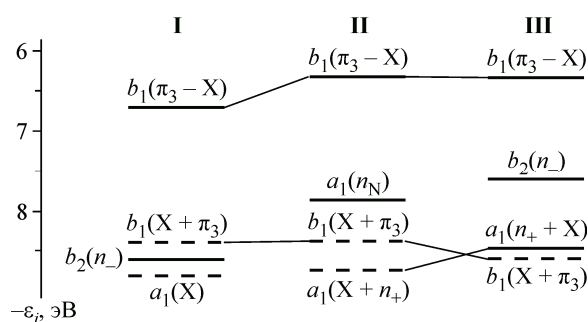


Рис. 1. Корреляционная диаграмма четырех верхних заполненных  $\pi$ - и  $\sigma$ -МО соединений I—III.

Обозначена преимущественная локализация МО: жирная линия — хелатный цикл, штриховая линия — комплексообразователь X

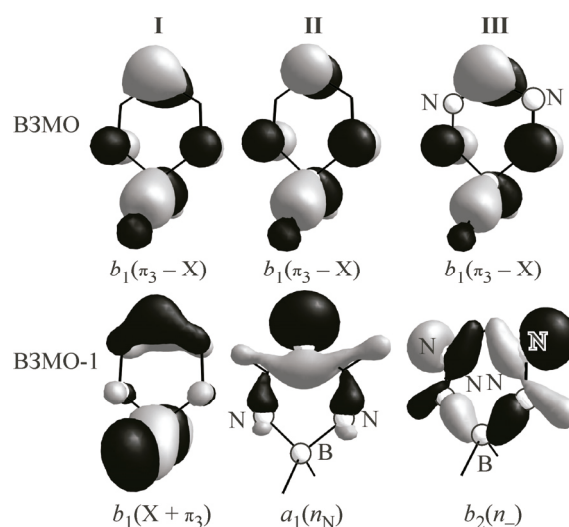
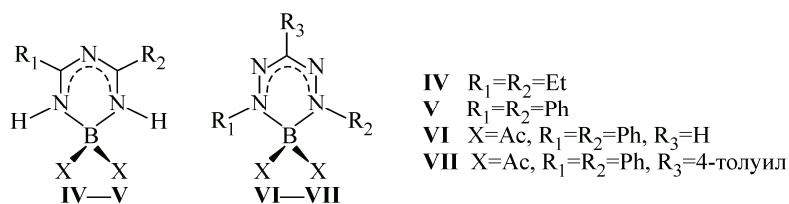


Рис. 2. Формы ВЗМО и ВЗМО-1 модельных соединений

Схема 2. Соединения **IV—VII**

Согласно расчетным данным, молекулы **IV—VI** имеют группу симметрии  $C_2$ . Структура соединения **VII** близка к группе симметрии  $C_2$ . Минимум полной энергии соединений **IV—V** наблюдается при положении фрагментов  $C_2H_5$  пропильных групп комплексообразователя по обе стороны от плоскости, перпендикулярной хелатному циклу. Замещение этильных групп у карбонильных атомов углерода на фенильные (комплекс **V**) не приводит к заметным изменениям длин связей в хелатном цикле, а двугранные углы между плоскостями хелатного и бензольных циклов равны  $25^\circ$ . Для комплексов **VI** и **VII** также наблюдается нарушение компланарности плоскостей хелатного и бензольных циклов, соответствующий двугранный угол равен  $47^\circ$ . В соединении **VII** хелатный цикл и заместитель  $C_6H_4CH_3$  лежат в одной плоскости.

Анализ результатов моделирования электронной структуры комплексов **IV** и **V** показал смешивание орбиталей хелатного цикла  $\pi_3$  и комплексообразователя  $X$  (табл. 1, рис. 3). Для соединения **V** отсутствует заметное смешивание МО  $\pi_3$  и  $R$  (см. табл. 1, рис. 3). Наличие четырех орбиталей бензольных циклов не приводит к заметному изменению разности энергий уровней  $\pi_3-X$  и  $X+\pi_3$  по сравнению с модельным соединением **II** (см. рис. 1, табл. 1).

Для **VI** и **VII**, в отличие от **V**, наблюдается заметное смешивание  $\pi$ -орбиталей хелатного и бензольных циклов (см. табл. 1, рис. 3), характерное для  $\beta$ -дикетонатов бора [27, 29, 31]. Смешивание орбиталей приводит к стабилизации ВЗМО комплекса **VI** на 0,50 эВ относительно **V** (см. табл. 1). Наличие группы  $C_6H_4CH_3$  в качестве заместителя (комплекс **VII**) приводит к заметной делокализации МО. В соединении **VII** орбиталь  $\pi_3$  хелатного цикла смешивается с МО  $\pi_3$  толуила, что приводит к дестабилизации энергий электронов ВЗМО на 0,53 эВ по сравнению с соединением **VI** (см. рис. 3, табл. 1). Из-за влияния дополнительных  $\pi$ -МО заместителя  $C_6H_4CH_3$  расщепление уровня  $\pi_3$  увеличивается на 0,69 эВ.

На рис. 4 представлены УФЭ спектры соединений **V—VII** (толстые линии), полосы которых разложены на гауссианы (тонкие линии). При разложении спектральных полос на гауссовы компоненты учитывалось количество рассчитанных электронных уровней, энергетические интервалы между ними и близость значений сечений ионизации. Вертикальные линии в спектрах

Т а б л и ц а 1

Орбитальные энергии электронов и положения максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментальных спектров (эВ) соединений **IV—VII**

| Соединение | МО                   | $\pi_3-X$ | $R-\pi_3$ | $R-X$      | R         | $X-R$      | $n_+X$ | $R+\pi_3$ | $n_N$ | $X+\pi_3$ | $X+n_N$ |
|------------|----------------------|-----------|-----------|------------|-----------|------------|--------|-----------|-------|-----------|---------|
| <b>IV</b>  | $-\varepsilon_i$     | 5,76      | —         | —          | —         | —          | —      | —         | 7,34  | 7,57      | 7,72    |
|            | $\varepsilon_{II_i}$ | 7,75      | —         | —          | —         | —          | —      | —         | 9,41  | 9,66      | 9,87    |
| <b>V</b>   | $-\varepsilon_i$     | 5,83      | —         | —          | 7,09—7,33 | —          | —      | —         | 7,57  | 7,79      | 7,81    |
|            | $\varepsilon_{II_i}$ | 7,59      | —         | —          | 8,86—9,23 | —          | —      | —         | 9,44  | 9,56      | 9,67    |
| <b>VI</b>  | $-\varepsilon_i$     | —         | 6,33      | 6,97; 7,05 | 7,22      | 7,33; 7,42 | 7,53   | 8,06      | —     | —         | —       |
|            | $\varepsilon_{II_i}$ | —         | 8,32      | 9,07; 9,33 | 9,37      | 9,47; 9,70 | 9,78   | 10,12     | —     | —         | —       |
| <b>VII</b> | $-\varepsilon_i$     | —         | 5,79      | 6,91; 7,05 | 6,99—7,22 | 7,34; 7,42 | 7,45   | 8,20      | —     | —         | —       |
|            | $\varepsilon_{II_i}$ | —         | 7,84      | 9,20; 9,30 | 9,30—9,58 | 9,70; 9,80 | 9,85   | 10,40     | —     | —         | —       |

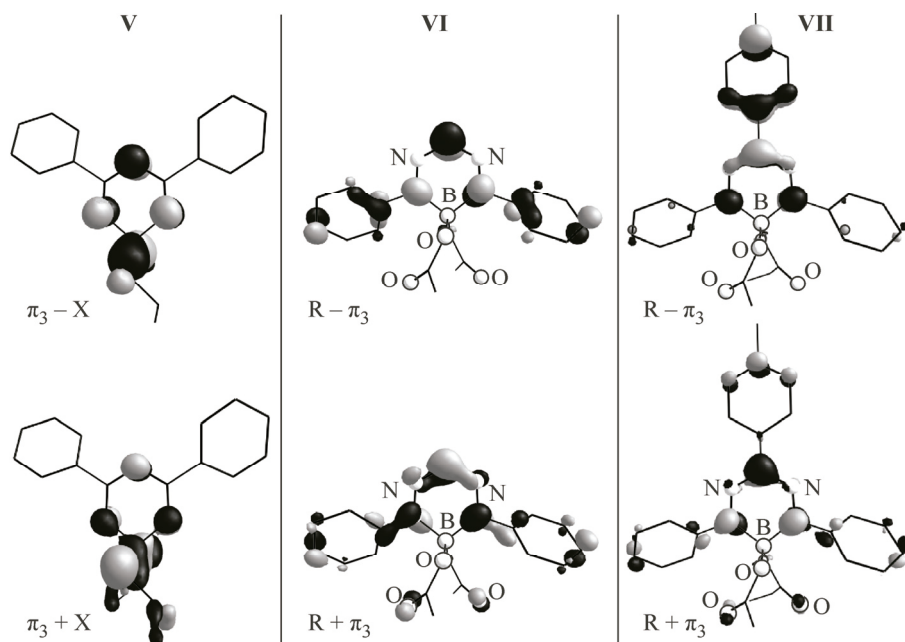


Рис. 3. Форма некоторых МО соединений V—VII

соответствуют рассчитанным энергиям электронов, сдвинутым на величину DFA-дефекта. С целью демонстрации хорошей корреляции данных метода УФЭС и результатов моделирования на рис. 4 приведены теоретические спектры соединений V—VII. Относительные сечения компонент (параметр асимметрии 1,10) ТФП спектров с преимущественным вкладом АО кислорода и азота на 20 % меньше соответствующих величин орбиталей углерода. Ширина на полувысоте для всех компонент ТФП спектров составляет 0,50.

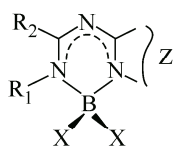
По аналогии с  $\beta$ -дикетонатными комплексами бора [27—31], в спектрах соединений V—VII полосы, соответствующие ВЗМО, имеют широкие контуры (см. рис. 4). Форма первой полосы УФЭ спектров соединений V—VII определяется набором компонент для  $3N-6$  колебаний. Существенные изменения равновесных значений координат валентных и деформационных колебаний в ионе в соответствии с принципом Франка—Кондона вызывают превышение энергии вертикального перехода по сравнению с адиабатическим на 0,58—0,87 эВ. Максимальная ширина первой полосы наблюдается для спектра VI, что обусловлено делокализацией ВЗМО на трех циклах (см. рис. 3).

В спектрах соединений V—VII (см. рис. 4) наблюдаются асимметричные формы гауссовых компонент, что также характерно для  $\pi$ - и  $n$ -МО молекул бензола [52], гетероциклов [53],  $\beta$ -дикетонатных комплексов бора [27—31] и их азотных аналогов. Величина параметра асимметрии первой полосы (отношение значений правой/левой полуширины) для соединений V и VII составляет 1,12 и 1,10 соответственно. Для вещества VI наблюдается перекрытие первой и второй спектральных полос, что затрудняет определение параметра асимметрии. По результатам разложения первая полоса в спектре соединения VI является симметричной.

**Имидоиламидинаты бора с конденсированными циклами.** Ниже представлен анализ результатов исследований электронного строения соединений VIII—XV [32, 33].

В ряду соединений VIII—XV наблюдается незначительное нарушение компланарности плоскостей конденсированных циклов. По аналогии с комплексами V и VI, в IX—XI и XIII—XV имеет место нарушение компланарности плоскостей хелатного лиганда и заместителей. Значения соответствующих двугранных углов лежат в пределах от 22 до 38°.

Для соединений VIII—XV расчет показал значительное смешивание орбиталей хелатного лиганда и комплексообразователя (табл. 2), что наблюдается для ацетилацетонатов бора с органическими заместителями [30]. Пять верхних занятых МО комплексов VIII—X имеют близкий



- VIII** X=Pr, Z= =N-CH=N-, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
**IX** X=Pr, Z= =N-CH=N-, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=Ph  
**X** X=Pr, Z= =N-CH=N-, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=4-толуил  
**XI** X=Pr, Z= =N-CH=N-, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=2-толуил  
**XII** X=Bu, Z= -S-CH=CH-, R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H  
**XIII** X=Bu, Z= -S-CH=CH-, R<sub>1</sub>=H, R<sub>2</sub>=4-толуил  
**XIV** X=Pr, Z= -S-CH=CH-, R<sub>1</sub>=циклогексил, R<sub>2</sub>=циклогексиламин  
**XV** X=Pr, Z= -N-CH=CH-, R<sub>1</sub>=циклогексил, R<sub>2</sub>=циклогексиламин

Схема 3. Соединения VIII—XV

характер. Метилирование фенольного цикла в *орто*-положении (соединение **XI**) заметно меняет характер и энергию четвертой, пятой и шестой верхних МО.

Для комплексов **IX—XI** и **XIII**, по аналогии с **V**, отсутствует заметное смешивание  $\pi$ -орбиталей лиганда и бензольного цикла (см. табл. 2). В ряду соединений **IX—XI** электронные уровни МО заместителя R на 0,6—1,0 эВ ниже соответствующих уровней комплекса **V** (см. табл. 1 и 2). Это обусловлено эффектом поля шестичленного цикла, отдавшего электронную плотность пятичленному циклу (0,47 ат. ед.).

В ряду соединений **VIII—XV** наблюдается пять  $\pi$ -орбиталей, одна псевдо- $\pi$ -МО X, одна (соединения **XII—XIV**) или две (соединения **VIII—XI**) МО  $n_N$ . Первые полосы в ультрафиолетовых фотоэлектронных спектрах **VIII—XV** вызваны процессами одноэлектронной ионизации с МО  $\pi_5-X$ .

Замещение атомов азота в пятичленном цикле (соединения **VIII—XI**) на атом серы и СН-группу (комплексы **XII—XIV**) приводит к дестабилизации энергий ВЗМО на 0,3 эВ. В соединении **XIII** электронные уровни МО заместителя R на 0,8—1,2 эВ выше соответствующих уровней комплекса **X**. Это обусловлено акцепторными свойствами атомов азота пятичленного цикла, отнявших электронную плотность у шестичленного цикла. В отличие от формазанатов

Т а б л и ц а 2

Орбитальные энергии электронов и положения максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментальных спектров (эВ) соединений VIII—XV

| Соединение  | МО                          | $\pi_5-X$ | $\pi_4-X^*$ | $n_N$ | $\pi_3+X$ | X    | R-X        | R    | $n_N-X$    | $n_N$ |
|-------------|-----------------------------|-----------|-------------|-------|-----------|------|------------|------|------------|-------|
| <b>VIII</b> | $-\varepsilon_i$            | 6,18      | 7,17        | 7,44  | —         | —    | —          | —    | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,99      | 9,24        | 9,53  | —         | —    | —          | —    | —          | —     |
| <b>IX</b>   | $-\varepsilon_i$            | 6,00      | 6,95        | 7,28  | 7,61      | 7,68 | 8,11       | 8,13 | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,70      | 8,87        | 9,24  | 9,45      | 9,64 | —          | —    | —          | —     |
| <b>X</b>    | $-\varepsilon_i$            | 5,94      | 6,88        | 7,22  | 7,54      | 7,62 | 7,85       | 8,04 | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,66      | 8,65        | 9,14  | 9,30      | 9,52 | —          | —    | —          | —     |
| <b>XI</b>   | $-\varepsilon_i$            | 6,00      | 6,97        | 7,28  | 7,59      | 7,67 | 7,74       | 8,00 | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,74      | 8,74        | 9,06  | 9,32      | 9,48 | 9,63       | —    | —          | —     |
| <b>XII</b>  | $-\varepsilon_i$            | 5,75      | 7,08        | —     | —         | —    | —          | —    | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,70      | 9,15        | —     | —         | —    | —          | —    | —          | —     |
| <b>XIII</b> | $-\varepsilon_i$            | 5,61      | —           | —     | —         | —    | 6,63; 7,19 | 7,17 | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,50      | —           | —     | —         | —    | 8,61; 9,28 | 9,22 | —          | —     |
| <b>XIV</b>  | $-\varepsilon\varepsilon_i$ | 5,35      | 6,19        | —     | 6,96      | —    | —          | —    | —          | —     |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 6,97      | 7,88        | —     | 8,80      | —    | —          | —    | —          | —     |
| <b>XV</b>   | $-\varepsilon_i$            | 5,56      | 6,30        | —     | —         | —    | —          | —    | 6,99; 7,24 | 7,32  |
|             | ЭИ <sub>i</sub>             | 7,15      | 7,90        | —     | —         | —    | —          | —    | 8,77; 9,01 | 9,22  |

\* Для соединений **XIV** и **XV** приведены энергии МО  $\pi_4-R-X$  и  $R-\pi_4$ .

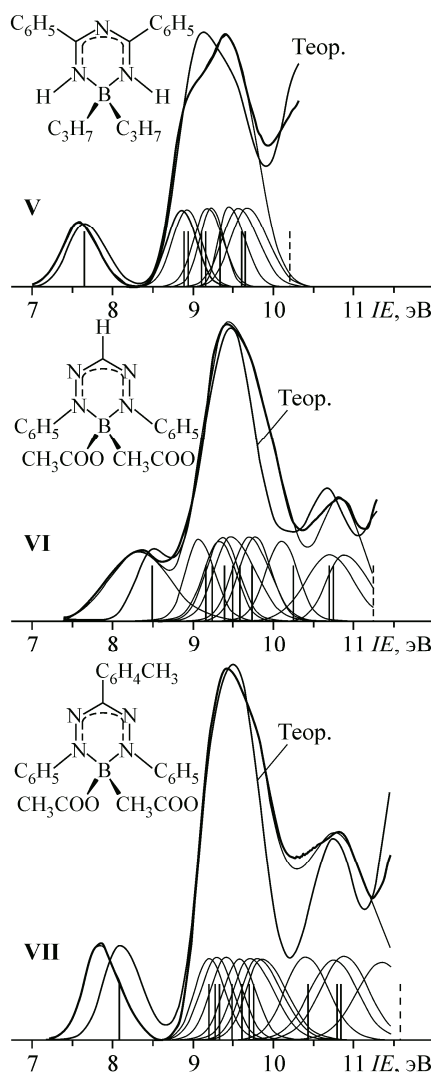


Рис. 4. Ультрафиолетовые фотоэлектронные спектры паров соединений V—VII [34]

[34] и β-дикетонатов бора [27, 29, 31], для комплексов IX—XI и XIII отсутствует заметное смешивание π-орбиталей лиганда и МО бензольного цикла (см. табл. 2).

Для соединений XIV и XV обнаружено заметное смешивание орбиталей хелатного лиганда и группы C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NH. Наличие атома азота в конденсированном цикле (соединение XV) вызывает стабилизацию энергии ВЗМО на 0,2 эВ.

**Производные аза-бор-дипиридометена.** Для соединений XVI—XVIII представлен анализ данных метода УФЭС и результатов расчетов в приближении ТФП [32].

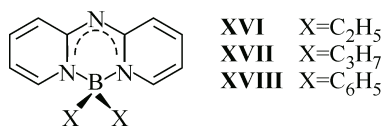


Схема 4. Соединения XVI—XVIII

Оптимизация геометрических параметров комплексов XVI и XVII в симметричной стартовой геометрии (группа симметрии C<sub>2</sub>) привела к минимуму энергии при положении алкильных групп по обе стороны плоскости, перпендикулярной хелатному циклу. Геометрическая струк-

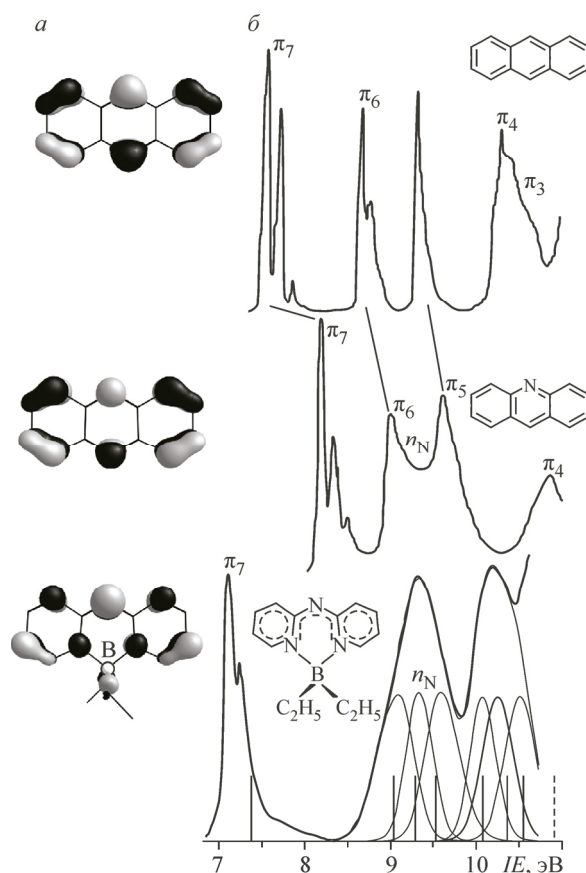


Рис. 5. Формы ВЗМО (а) и фотоэлектронные спектры паров антрацена [54], акридина [55] и соединения XVI [32]. В соответствии с расчетными данными сопоставлены полосы в спектрах антрацена и акридина

Орбитальные энергии электронов и положения максимумов полос по результатам разложения на гауссианы экспериментальных спектров (эВ) соединений XVI—XVIII

| Соединение | МО               | $\pi_7$    | X— $\pi$ | X         | $n_N$ | $\pi_6$ | X     | $\pi_5$ |
|------------|------------------|------------|----------|-----------|-------|---------|-------|---------|
| XVI        | $-\varepsilon_i$ | 5,31       | 6,98     | —         | 7,23  | 7,47    | 8,02  | 8,30    |
|            | ЭИ <sub>i</sub>  | 7,11; 7,25 | 9,09     | —         | 9,33  | 9,58    | 10,07 | 10,26   |
| XVII       | $-\varepsilon_i$ | 5,33       | 6,99     | —         | 7,24  | 7,48    | —     | —       |
|            | ЭИ <sub>i</sub>  | 7,05; 7,25 | 8,87     | —         | 9,24  | 9,49    | —     | —       |
| XVIII      | $-\varepsilon_i$ | 5,50       | 7,70     | 6,34—6,68 | 7,44  | 7,55    | —     | —       |
|            | ЭИ <sub>i</sub>  | 7,16; 7,34 | 9,83     | 8,47—8,88 | 9,45  | 9,56    | —     | —       |

тура соединения XVIII соответствует группе симметрии  $C_{2v}$ , а фенильные группы расположены как в  $\beta$ -дикетонатном аналоге  $(C_6H_5)_2BACac$  [30]. В ряду исследованных комплексов отсутствуют заметные отличия длин связей и валентных углов в хелатных циклах.

Структуры XVI—XVIII имеют  $\pi$ -систему, изоэлектронную молекуле антрацена. С целью определения влияния комплексообразователя на электронное строение комплексов проведен анализ изменений расчетных энергий электронов и характеров орбиталей при переходе от антрацена и акридина к структуре XVI (рис. 5). Для молекул антрацена, акридина и XVI характерно наличие семи заполненных  $\pi$ -орбиталей, а ВЗМО локализована на трех циклах. Эффект поля, обусловленный влиянием двух карбонильных атомов углерода (C2 и C4) в XVI, приводит к стабилизации уровня  $n_N$  по сравнению с соответствующей величиной для молекулы акридина, что вызывает увеличение интервала энергии между уровнями ВЗМО и ВЗМО-1. Для соединений XVI—XVIII наблюдается смешивание  $\pi$ -орбиталей хелатного лиганда и псевдо- $\pi$ -МО комплексообразователя X (табл. 3).

Замещение этильных групп на пропильные (комплекс XVII) не приводит к заметным изменениям энергий и составов шести верхних заполненных МО. Под влиянием фенильных групп у атома бора (комплекс XVIII) уровни МО хелатного лиганда стабилизируются на 0,1—0,2 эВ. Стабилизация энергии уровня X— $\pi$ , локализованного преимущественно на фрагменте  $BC_2$ , составляет 0,7 эВ.

В ряду соединений XVI—XVIII наблюдается тонкая структура первых полос УФЭ спектров (см. рис. 5, табл. 3), обусловленная  $C=C$ -связывающей ВЗМО  $\pi_7$ , локализованной на трех циклах, что характерно для молекул антрацена [54] и акридина [55].

**Соотнесение экспериментальных и расчетных результатов для комплексов IV—XVIII.** В ряду соединений IV—XVIII можно сопоставить экспериментальные ЭИ и расчетные энергии электронных уровней  $\varepsilon_i$ , сдвинув шкалу энергий на среднюю величину DFA-дефекта для семидесяти электронных уровней всех исследуемых комплексов 1,98 эВ (рис. 6, а). Однако,

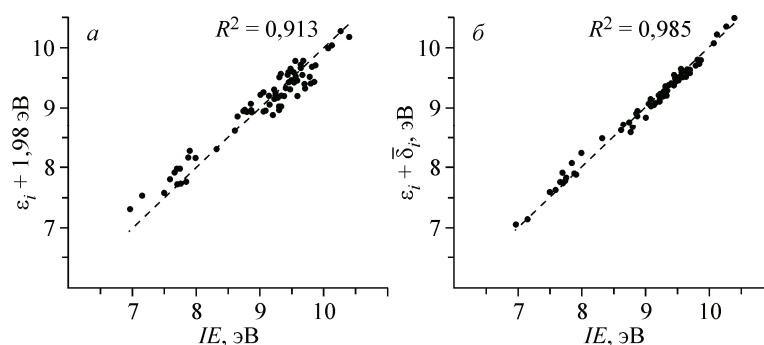


Рис. 6. Корреляция 70 расчетных и экспериментальных энергий электронов 15 азотсодержащих комплексов бора



если усреднить величину DFA-дефекта  $\delta_i$  отдельно для каждого комплекса и учесть зависимость  $\bar{\delta}_i$  от характера МО, то среднее отличие экспериментальных и теоретических ЭИ для 70 уровней составит 0,07 эВ (см. рис. 6, б) при значении коэффициента детерминации  $R^2 = 0,985$ . Аналогичная методика соотнесения данных УФЭС и ТФП успешно использовалась в нашем обзоре по  $\beta$ -дикетонатным комплексам бора [26].

Таким образом, в пределах погрешности 0,1 эВ расчетные энергии МО Кона—Шема воспроизводят последовательности орбитальных ЭИ и энергетические интервалы между электронными уровнями азотсодержащих комплексов бора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в ряду азотсодержащих комплексов бора ( $\beta$ -дикетонатного, имидоиламидинатного и формазанатного) верхняя занятая молекулярная орбиталь имеет одинаковую природу, а орбиталь ВЗМО-1 азотсодержащих молекул определяется наличием неподеленных электронных пар атомов азота. Для имидоиламидинатных комплексов отсутствует заметное смешивание  $\pi$ -орбиталей хелатного цикла и ароматических заместителей, характерное для  $\beta$ -дикетонатов и формазанатов бора. Наличие атомов азота в конденсированном цикле приводит к стабилизации энергий электронов ВЗМО на 0,2—0,3 эВ и  $\pi$ -орбиталей бензольного цикла на 0,8—1,2. ВЗМО трех замещенных аза-бор-дипиридометена коррелирует с орбиталью  $\pi_7$  антрацена и акридина, поэтому в их УФЭ спектрах наблюдается тонкая структура первой полосы. Квантово-химическое приближение ТФП (функционал B3LYP и базис атомных функций TZVPP) оптимально для расчета электронной структуры и интерпретации УФЭ спектров азотсодержащих комплексов бора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (государственное задание, проект 16.5904.2017/БЧ).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chibani S., Charaf-Eddin A., Mennucci B. et al. // J. Chem. Theory Comput. – 2014. – **10**. – P. 805 – 815.
2. Pi Y., Wang D.-J., Liu H. et al. // Spectrochim. Acta, A. – 2014. – **131**. – P. 209.
3. D'Al o A., Heresanu V., Giorgi M. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2014. – **118**. – P. 1906.
4. Qian C., Hong G., Liu M., Xue P., Lu R. // Tetrahedron. – 2014. – **70**. – P. 3935.
5. Morris W.A., Liu T., Fraser C.L. // J. Mater. Chem. C. – 2015. – **3**. – P. 352.
6. Mayoral M.J., Ovejero P., Cano M., Orellana G. // Dalton Trans. – 2011. – **40**. – P. 377.
7. Sánchez I., Campo J.A., Heras J.V. et al. // Inorg. Chim. Acta. – 2012. – **381**. – P. 124.
8. Giziroglu E., Nesrullajev A., Orhan N. // J. Mol. Struct. – 2014. – **1057**. – P. 246.
9. Flores-Parra A., Contreras R. // Coord. Chem. Rev. – 2000. – **196**. – P. 85.
10. Czerney P., Haucke G., Igney C. // Ger (East) DD/-265266. – 1987. – CA. – 1990. – **112**, N 45278.
11. Halik M., Schmid G., Davis L. // German patent 10152938. CA. – 2003. – **123**, N 378622.
12. Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – **92**. – P. 945.
13. Tanaka K., Tamashima K., Nagai A. et al. // Macromolecules. – 2013. – **46**. – P. 2969.
14. Zhang G., Evans R.E., Campbell K.A., Fraser C.L. // Macromolecules. – 2009. – **42**. – P. 8627.
15. Banuelos J., Arbeloa F.L., Martinez V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2011. – **13**. – P. 3437.
16. Deng Y., Cheng Y.-Y., Liu H. et al. // Tetrahedron Lett. – 2014. – **55**. – P. 3792.
17. Barbon S.M., Staroverov V.N., Gilroy J.B. // J. Org. Chem. – 2015. – **80**. – P. 5226.
18. Hesari M., Barbon S.M., Staroverov V.N. et al. // Chem. Commun. – 2015. – **51**. – P. 3766.
19. Maar R.R., Barbon S.M., Sharma N. et al. // Chem. Europ. J. – 2015. – **21**. – P. 15589.
20. Wang D., Liu R., Chen C. et al. // Dyes Pigm. – 2013. – **99**. – P. 240.
21. Gibbs J.H., Wang H., Bhupathiraju D.K. et al. // J. Organomet. Chem. – 2015. – **798**. – P. 209.
22. Singh S.P., Gayathri T. // Eur. J. Org. Chem. – 2014. – **22**. – P. 4689.
23. Papalia T., Siracusano G., Colao I. et al. // Dyes Pigm. – 2014. – **110**. – P. 67.
24. Gong D., Tian Y., Yang C. et al. // Biosens. Bioelectron. – 2016. – **85**. – P. 178.
25. Hüfner S. Photoelectron spectroscopy: principles and applications. – Berlin: Springer, 1996.
26. Osmushko I.S., Vovna V.I., Tikhonov S.A. et al. // Int. J. Quantum Chem. – 2016. – **116**. – P. 325.

27. *Vovna V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2011. – **85**. – P. 1942.
28. *Vovna V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B.* // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2013. – **87**. – P. 688.
29. *Vovna V.I., Tikhonov S.A., Kazachek M.V. et al.* // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2013. – **189**. – P. 116.
30. *Tikhonov S.A., Lvov I.B., Vovna V.I.* // Rus. J. Phys. Chem. B. – 2014. – **8**. – P. 626.
31. *Vovna V.I., Tikhonov S.A., Lvov I.B. et al.* // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2014. – **197**. – P. 43.
32. *Tikhonov S.A., Vovna V.I.* // J. Struct. Chem. – 2015. – **56**. – P. 446.
33. *Tikhonov S.A., Vovna V.I., Borisenko A.V.* // J. Mol. Struct. – 2016. – **1115**. – P. 1.
34. *Tikhonov S.A., Vovna V.I., Borisenko A.V.* // J. Electron Spectr. Relat. Phenom. – 2016. – **213**. – P. 32.
35. *Mikhailov B.M., Dorokhov V.A., Seredenko V.I.* // Bull. Academy Sci. USSR Division Chem. Sci. – 1978. – **27**. – P. 1205.
36. *Dorokhov V.A., Lavrinovich L.I., Shashkov A.S., Mikhailov B.M.* // Bull. Academy Sci. USSR Division Chem. Sci. – 1981. – **30**. – P. 1097.
37. *Dorokhov V.A., Amamchyan A.R., Bochkareva M.N. et al.* // Bull. Academy Sci. USSR Division Chem. Sci. – 1987. – **36**. – P. 147.
38. *Gross E.K.U., Runge E., Heinonen O.* Many Particle Theory. – Adam Hilger, 1992.
39. *Economou E.N.* Green's Functions in Quantum Physics. – New York: Springer, 1979.
40. *Hamel S., Duffy P., Casida M.E., Salahub D.R.* // J. Electron. Spectr. Relat. Phenom. – 2002. – **123**. – P. 345.
41. *Duffy P., Chong D.P., Casida M.E., Salagub D.R.* // Phys. Rev. A. – 1994. – **50**. – P. 4707.
42. *Granovsky A.A.* <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.
43. Basis Set Exchange. Version 1.2.2: <https://bse.pnl.gov/bse/portal>.
44. *Eichkorn K., Weigend F., Treutler O., Ahlrichs R.* // Theor. Chem. Acc. – 1997. – **119**. – P. 97.
45. *Kazachek M.V., Svistunova I.V.* // Spectrochim. Acta A. – 2015. – **148**. – P. 60.
46. *Kubota Y., Kasatani K., Takai H. et al.* // Dalton Trans. – 2015. – **44**. – P. 3326.
47. *Chang M.-C., Otten E.* // Inorg. Chem. – 2015. – **54**. – P. 8656.
48. *Tikhonov S.A., Vovna V.I., Gelfand N.A. et al.* // J. Phys. Chem. A. – 2016. – **120**. – P. 7361.
49. *Lee C., Yang W., Parr R.G.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. – 1988. – **37**. – P. 785.
50. *Becke A.D.* // J. Chem. Phys. – 1993. – **98**. – P. 5648.
51. *Stephens P.J., Devlin F.J., Chabalowski C.F. et al.* // J. Phys. Chem. – 1994. – **98**. – P. 11623.
52. *Asbrink L., Edqvist O., Lindholm E., Selin L.E.* // Chem. Phys. Lett. – 1970. – **5**. – P. 192.
53. *Niessen W.V., Kraemer W.P., Diercksen G.H.F.* // Chem. Phys. – 1979. – **41**. – P. 113.
54. *Kajiwaru T., Masuda S., Ohno K., Harada Y.* // J. Chem. Soc. Perkin II. – 1988. – **4**. – P. 507.
55. *Maier J.P., Muller J.-F.* // Helv. Chim. Acta. – 1975. – **58**. – P. 1641.