

УДК 547.979.733:541.1

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОИОДЗАМЕЩЕННОГО
БОРФТОРИДНОГО КОМПЛЕКСА ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА****Г.Б. Гусева, Е.В. Антина, Е.Н. Нуранеева, М.Б. Березин, А.И. Выюгин***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

E-mail: gbg@isc-ras.ru

Статья поступила 8 октября 2013 г.

Определена кристаллическая структура впервые синтезированного комплекса бора(III) $[BF_2L]$, где L^- — моноанион 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иододипирролилметен-2,2' (иодо-BODIPY, моноклинные кристаллы: $a = 12,0329(6)$, $b = 15,9657(8)$, $c = 8,5080(4)$ Å, $\beta = 103,753(1)^\circ$, $V = 1587,64(13)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 1$), пр. гр. $P2_1/c$). В структуре два пиррольных кольца и центральное 6-членное кольцо, содержащее атом бора, находятся в одной плоскости, перпендикулярно которой расположена плоскость, образованная группой атомов F—B—F. Кристаллическая упаковка формируется за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. В электронных спектрах поглощения растворов иодо-BODIPY в неполярных растворителях в отличие от полярных наблюдается красное до 3—8 нм смещение максимума первой интенсивной полосы, для которой значение $\lg \epsilon$ достигает $\sim 4,71$. Наряду с интенсивными хромофорными свойствами, синтезированный комплекс иодо-BODIPY является достаточно сильным флуорофором и может быть востребован в качестве флуоресцентного маркера.

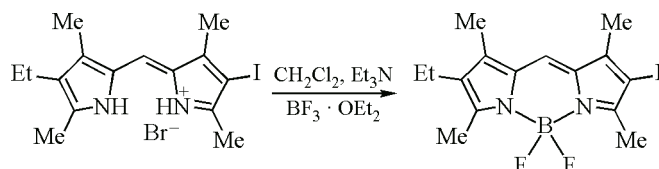
Ключевые слова: моноиодзамещенный дипирролилметенат бора(III), BODIPY, кристаллическая структура, спектрально-люминесцентные свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время борфторидные комплексы дипирролилметенов (BODIPY) считаются наиболее перспективными люминофорами для практического применения в различных высокотехнологических оптических устройствах [1, 2], а также в качестве флуоресцентных маркеров [3, 4], фотосенсибилизаторов [5, 6] и др. Поэтому поиск новых структур BODIPY-красителей с оптимальными для конкретных практических задач свойствами является одной из актуальных целей современной химии. В последнее время особенно возрос интерес ученых к галогенированным BODIPY [1, 2] как красителям с высоким выходом в триплетное состояние. Функционализация молекулы дипириинового лиганда "тяжелыми" атомами позволяет подстраивать показатели люминесценции, фото- и термоустойчивости соединений под конкретные практические задачи [1, 2]. Согласно литературным данным [1, 2], эффект тяжелого металла указывает на возможность применения именно галогенированных BODIPY в качестве эффективных хемосенсоров и сенсбилизаторов для ФДТ. Ранее были получены и исследованы BODIPY с двумя и более атомами брома и иода, симметрично расположенными в пиррольных ядрах [7], а также BODIPY с одним атомом брома в одном из пиррольных циклов лиганда [1, 2]. Поэтому цель настоящей работы заключалась в получении и изучении кристаллической структуры, спектрально-люминесцентных свойств борфторидного дипирролилметената, содержащего в качестве заместителя в одном из пиррольных колец атом иода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсоров и лиганда 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иододипирролилметена-2,2' в виде соли с бромистоводородной кислотой ($\text{HL} \cdot \text{HBr}$) проводили согласно методикам, описанным в [8, 9]. Синтез соответствующего борфторидного комплекса иодо-BODIPY ($[\text{BF}_2\text{L}]$) осуществляли по следующей схеме:



К раствору 0,31 г (0,61 моль) 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иододипирролилметена-2,2' в 30 мл хлористого метилена при комнатной температуре и перемешивании прибавляли 0,61 г (6,1 моль) триэтиламина и сразу 0,87 г (6,1 моль) эфира трифторида бора. Смесь перемешивали 2 ч, затем раствор трижды промывали водой, растворитель отгоняли и остаток хроматографировали на силикагеле (элюэнт — хлористый метилен). Растворитель упаривали, а комплекс осаждали метанолом при охлаждении. Выход продукта составил 67 %. Кристаллическое вещество было бордово-красного цвета. $^1\text{ЯМР } \delta$ (CDCl_3): 7,04 (с, 1H, — $\text{CH}_{\text{мезо}}$ —), 2,59, 2,55 (с, $2 \times 3\text{H}$, — CH_3), 2,41 (кв, 2H, $J = 7,7$ Гц, — CH_2 — CH_3), 2,23, 2,21 (с, $2 \times 3\text{H}$, — CH_3), 1,10 (т, 3H, $J = 7,7$ Гц, — CH_2 — CH_3).

Найдено, %: С 44,74, Н 4,76, N 6,92. Для $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{IN}_2$ вычислено, %: С 44,82, Н 4,83, N 6,97. Масс-спектр (micrOTOF): найдено m/z 403,06 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Кристаллы $[\text{BF}_2\text{L}]$, пригодные для рентгеноструктурного анализа, получены путем медленной выкристаллизации из насыщенного раствора в гексане при комнатной температуре. Кристаллы иодо-BODIPY ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{BF}_2\text{IN}_2$, $M = 402,02$) моноклинные, пространственная группа $P2_1/c$ при 100 К: $a = 12,0329(6)$, $b = 15,9657(8)$, $c = 8,5080(4)$ Å, $\beta = 103,753(1)^\circ$, $V = 1587,64(13)$ Å³, $Z = 4$ ($Z' = 1$), $d_{\text{calc}} = 1,682$ г/см⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 20,31$ см⁻¹, $F(000) = 792$. Интенсивности 17677 отражений измерены на Bruker APEXII Dual CCD диффрактометре ($\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71072$ Å, ω -сканирование, $2\theta < 56^\circ$), и 3820 независимых отражений ($R_{\text{int}} = 0,0255$) использованы в дальнейшем уточнении. Структура решена прямым методом и уточнена полноматричным МНК по F^2 в анизотропно-изотропном приближении. Анализ разностных Фурье синтезов электронной плотности показал, что в кристалле наблюдается суперпозиция этильных групп и атомов йода (заселенности 0,3875(8) и 0,6125(8) для I(1) и I(1')) при атомах C(2) и C(6) (рис. 1). Уточнение позиций атомов I- и Et-групп проводили при использовании трех свободных переменных для связей C—I, C—Et и CH_2 — CH_3 , принимая их равными (для каждой из групп в пределах 0,003 Å). Параметры анизотропных атомных смещений для указанных групп уточняли при использовании инструкции EADP, т.е. принимая их равными для пар I(1), I(1') и C(14), C(14'), и C(15), C(15'). Положения атомов водорода H(C) рассчитаны геометрически. Все атомы водорода уточнены в изотопном приближении по модели наездника. Окончательное значение факторов недоверности для $[\text{BF}_2\text{L}]$: $wR_2 = 0,0977$ и $\text{GOOF} = 1,078$ для всех независимых отражений ($R_1 = 0,0457$ рассчитывали по F для 3398 наблюдаемых отражений с $I > 2\sigma(I)$). Все расчеты проведены по комплексу программ SHELXT LPLUS 5.0 [10]. Окончательные значения основных межатомных расстояний приведены в табл. 1. Полные таблицы координат атомов, длин

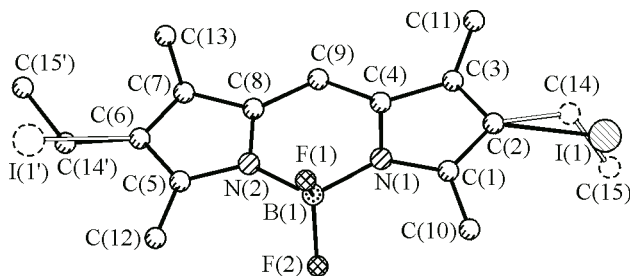


Рис. 1. Структура молекулы $[\text{BF}_2\text{L}]$, отражающая суперпозицию атомов йода и этильных групп

Т а б л и ц а 1

Основные межатомные расстояния d , Å в структуре кристалла [BF₂L]

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
I(1)—C(2)	2,102(2)	N(2)—C(8)	1,407(3)	C(2)—C(3)	1,383(4)	C(5)—C(12)	1,494(4)
I(1')—C(6)	2,099(2)	N(2)—B(1)	1,555(4)	C(2)—C(14)	1,452(5)	C(6)—C(7)	1,389(4)
N(1)—C(1)	1,336(4)	F(1)—B(1)	1,397(3)	C(3)—C(4)	1,425(4)	C(6)—C(14')	1,453(6)
N(1)—C(4)	1,401(3)	F(2)—B(1)	1,391(3)	C(3)—C(11)	1,500(4)	C(7)—C(8)	1,407(4)
N(1)—B(1)	1,559(4)	C(1)—C(2)	1,432(4)	C(4)—C(9)	1,374(4)	C(7)—C(13)	1,498(4)
N(2)—C(5)	1,354(3)	C(1)—C(10)	1,491(4)	C(5)—C(6)	1,394(4)	C(8)—C(9)	1,383(4)

связей и валентных углов депонированы в Кембриджской базе структурных данных № 941830. Доступ к CIF-файлу может быть получен по запросу на следующем интернет сайте: www.ccdc.cam.ac.uk.

Спектры ЯМР ¹H регистрировали в дейтерированном хлороформе на ЯМР спектрометрах Bruker 500.

Анализ на содержание C, H, N в исследуемых образцах проводили на элементном анализаторе FlashEA 1112.

Электронные спектры поглощения (ЭСП) и флуоресценции образцов в органических растворителях получены на спектрофотометре СФ-103 ("Аквилон", Россия) и спектрофлуориметре СМ 2203 (СОЛАР). Спектры флуоресценции получены в одинаковых условиях при оптической плотности на длине волны возбуждения, не превышающей 0,1 [11]. Концентрация исследуемых растворов флуорофора составляла 10⁻⁷—10⁻⁶ моль/л. Исследования проводили в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 или 10 мм. Температуру (298,15 К) раствора в кювете поддерживали в пределах ±0,1° с помощью ячейки Пелтье. В качестве стандарта для определения квантового выхода флуоресценции (φ) использовали раствор Родамина 6G в этаноле с известным значением φ = 0,94 [11]. На основе спектрально-люминесцентных характеристик оценены квантовые выходы флуоресценции, время жизни флуоресценции (τ) и радиационные константы (k_{rad}) [12].

Органические растворители марки ХЧ дополнительно очищали согласно известным методикам [13]. 1-Пропанол (UV-IR-HPLC-HPLC preparative) PAI и циклогексан (фирмы Ranreas, Barcelona) использовали без дополнительной очистки. Бензол марки ХЧ дополнительно очищали согласно [13]. Содержание воды в индивидуальных растворителях не превышало 0,02 % (по методу Фишера).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рентгеноструктурный анализ показал, что координация атомом В(III) лиганда 3,3',5,5'-тетраметил-4-этил-4'-иододипирролилметена-2,2' (HL), как в случае с другими галогензамещенным дипирролилметенами [1, 2], приводит к образованию комплекса иодо-BODIPY с почти плоской структурой органического остова индациеновой природы (рис. 2). Два пиррольных кольца и центральное 6-членное коль-

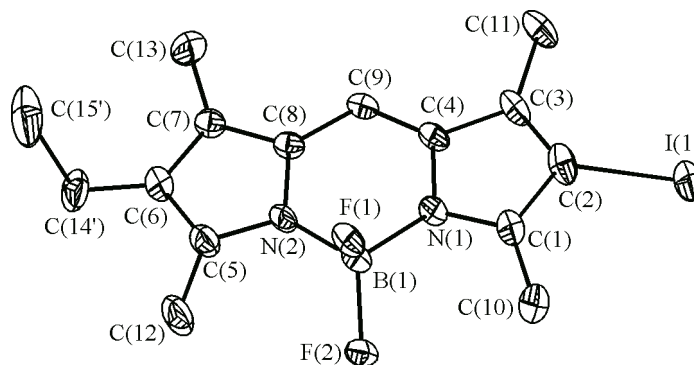


Рис. 2. Строение молекулы [BF₂L] в кристалле с нумерацией атомов. Термические эллипсоиды показаны на уровне 50%-й вероятности

цо, содержащее атом бора, находятся в одной плоскости. Плоскость, проходящая через атомы группы F—B—F, перпендикулярна плоскости органического ядра молекулы иодо-BODIPY. Длины связей B—N, C—C и N—C лежат в диапазонах 1,555(4)—1,559(4), 1,374(4)—1,498(4) и 1,336(4)—1,407(3) Å соответственно. Введение атома иода вызывает небольшие различия в длинах прилежащих к заместителю связей C—C и C—N в замещенном пиррольном кольце дипирролилметена в сравнении с незамещенным. Межатомные углы C(8)—C(9)—C(4) и F(2)—B(1)—F(1) составляют 122,1(2) и 109,0(2)° соответственно. Кристаллическая упаковка комплекса иодо-BODIPY формируется за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий.

Спектрально-люминесцентные исследования. Спектрофотометрический контроль показал, что комплекс [BF₂L] достаточно устойчив к фотодеструкции в неполярных и полярных растворителях (гексан, циклогексан, гептан, бензол, толуол, хлороформ, пропанол, диметилформамид), что подтверждается неизменностью ЭСП его растворов в течение месяца их хранения на свету.

Моноидзамещение не влияет на характер электронного спектра поглощения [BF₂L] в сравнении с другими аналогами [1, 2, 7]. В зависимости от природы растворителя наиболее интенсивная полоса, соответствующая переходу S₀ → S₁, имеет максимум в диапазоне 527—535 нм с плечом на левом скате при 500—508 нм. Вторая, низкоинтенсивная S₀ → S₂ полоса находится в ближней к УФ области (~372—376 нм) и мало чувствительна к эффектам сольватации. В неполярных растворителях, таких как бензол, циклогексан и толуол, в отличие от полярных электронодонорных — пропанол-1 и ДМФА, наблюдается красное до 2—8 нм смещение первой интенсивной полосы поглощения (табл. 2). Следует отметить, что "утяжеление" системы дипирролилметенового фрагмента одним атомом иода, введенным в 4-положение пиррольного ядра, приводит к незначительному (до 4 нм) батохромному смещению максимума длинноволновой полосы поглощения комплекса (в полярных растворителях) в сравнении с неиодированным алкилзамещенным аналогом [14], в то время как для дииодзамещенного BODIPY [7] аналогичный эффект достигает 11 нм.

Наряду с интенсивными хромофорными свойствами синтезированный комплекс иодо-BODIPY является достаточно сильным флуорофором. Так, в неполярных растворителях квантовый выход (φ) для [BF₂L] достигает 0,283, в то время как для известных бром- и иодзамещенных этиопорфиринов и их комплексов олова(IV) значения φ ниже 1 % [15, 16]. На примере ряда растворителей различной полярности нами проанализировано влияние свойств сольватирующей среды на характеристики флуоресценции иодо-BODIPY. Во всех изученных растворителях (гексан, циклогексан, гептан, бензол, толуол, хлороформ, пропанол, диметилформамид) сохраняется "зеркальность" электронных спектров испускания по отношению к спектрам поглощения с небольшим до 8—21 нм стоксовым сдвигом Δν_{ст} (рис. 3, см. табл. 2). Практически линейная зависимость стоксова сдвига от функции универсальных взаимодействий (Δf) растворителей (рис. 4) свидетельствует об отсутствии сильных специфических сольватационных взаимодействий как в неполярных, так и в полярных электроно- и протондонорных средах

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики [BF₂L] в органических растворителях

Растворитель	$\lambda_{\min}^{\text{полг}}$ (S ₀ — S ₁), нм, (lgε)	$\lambda_{\min}^{\text{фл}}$ (λ ^{возб} = 500), нм	Δν _{ст} , нм (см ⁻¹)	φ	k _{рад} · 10 ⁻⁸ , с ⁻¹	τ, нс
цис-C ₆ H ₁₂	535 (4,691)	545	10 (343)	0,283	5,82	4,863
C ₇ H ₁₆	535 (4,656)	543	8 (275)	0,259	5,20	4,991
C ₆ H ₆	534 (4,616)	548	14 (478)	0,174	5,73	3,039
C ₆ H ₅ —CH ₃	534 (4,661)	546	12 (412)	0,205	6,31	3,249
CHCl ₃	534 (4,621)	547	13 (445)	0,241	6,22	4,021
1-PrOH	531 (4,713)	546	15 (517)	0,153	9,67	1,684
ДМФА	527 (4,591)	548	21 (727)	0,137	8,09	1,859

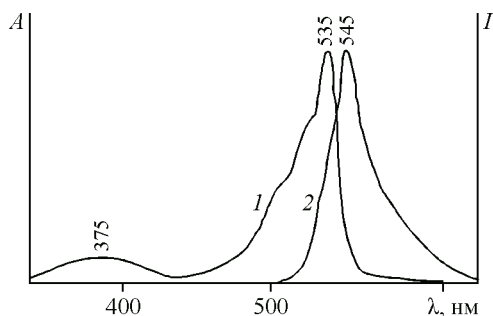


Рис. 3. Электронные спектры поглощения (1) и испускания (2) раствора $[\text{BF}_2\text{L}]$ в циклогексане

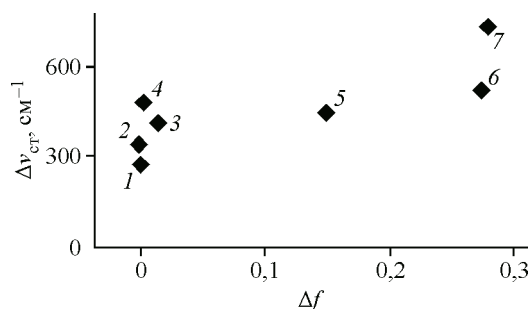
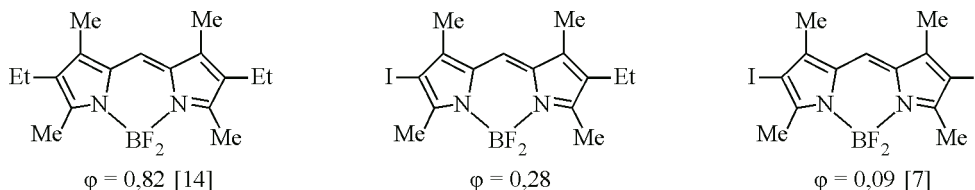


Рис. 4. Зависимость стоксова сдвига от функции универсальных взаимодействий растворителей (Δf) для $[\text{BF}_2\text{L}]$: гептан (1), циклогексан (2), толуол (3), бензол (4), хлороформ (5), пропанол-1 (6), диметилформамид (7)

[11]. На ряду с этим просматривается тенденция уменьшения величины $\Delta\nu_{\text{ст}}$ при уменьшении полярности растворителя, что указывает на усиление сольватации возбужденных молекул полярным растворителем по сравнению с неполярным. Кроме того, замена неполярных растворителей на полярные приводит к почти двукратному уменьшению квантового выхода флуоресценции (ϕ). Следует отметить, что для синтезированного иодо-BODIPY в неполярном циклогексане величина ϕ при возбуждении в длинноволновую полосу почти в ~ 3 раза ниже по сравнению с негалогенированным аналогом — 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диэтилдипирролилметен дифторборатом [14], но в ~ 3 раза выше по сравнению с диодзамещенным — 3,3',5,5'-тетраметил-4,4'-диоддипирролилметенатом бора(III) [7]:



Существенное снижение значения ϕ для иодозамещенных BODIPY может быть обусловлено влиянием "тяжелого" атома на вероятность безызлучательных интеркомбинационных процессов в S_1 -состоянии. Значения радиационных констант k_{rad} для $[\text{BF}_2\text{L}]$ достаточно высоки и слабо зависят от природы растворителя. Время жизни флуоресценции τ понижается при переходе от полярного растворителя к неполярному приблизительно в 2,5 раза.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что в сравнении с диодзамещенным аналогом благодаря более высокому квантовому выходу флуоресценции как в полярных, так и в неполярных средах моноиодзамещенный BODIPY может быть весьма перспективным флуоресцентным маркером биологически активных соединений. Для установления возможностей использования $[\text{BF}_2\text{L}]$ в ФДТ необходимо проведение дополнительных исследований по изучению длительности процессов фосфоресценции иодо-BODIPY как в растворах, так и в твердотельных матрицах.

Мы благодарим профессора К.А. Лысенко (Институт элементоорганических соединений РАН) за помощь в проведении и обсуждении результатов рентгенографических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lijuan Jiao, Weidong Pang, Jinyuan Zhou et al. // J. Org. Chem. – 2011. – **76**. – P. 9988 – 9996.
2. Lakshmi V., Ravikanth M. // Dalton Trans. – 2012. – **41**. – P. 5903 – 5911.
3. West R., Panagabko C., Atkinson J. // J. Org. Chem. – 2010. – **75**. – P. 2883 – 2888.
4. Descalzo A.B., Xu H.-J., Xue Z.-L. et al. // Org. Lett. – 2008. – **10**. – P. 1581 – 1584.

5. *Boens N., Leen V., Dehaen W.* // *Chem. Soc. Rev.* – 2011. – DOI: 10.1039/c1cs15132k.
6. *Cheng T., Wang T., Zhu W. et al.* // *Org. Lett.* – 2011. – **13**. – P. 3656 – 3659.
7. Ютанова С.Л., Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю. В. и др. // *Изв. вузов. Физика.* – 2013. – **56**, № 3. – С. 23 – 27.
8. *Berezin M.B., Semeikin A.S., V'ugin A.I., Krestov G.A.* // *Rus. Chem. Bull.* – 1993. – **42**. – P. 449 – 453.
9. Гусева Г.Б., Антина Е.В., Березин М.Б. и др. // *Журн. общ. химии.* – 2013. – **83**, № 8. – С. 1571 – 1579.
10. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **64**. – P. 112.
11. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. (Пер. с англ.). – М.: Мир, 1986.
12. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. – Л.: Наука, 1968.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1976.
14. Кузнецова Р.Т., Аксенова Ю.В., Тельминов Е.Н. и др. // *Оптика и спектроскопия.* – 2012. – **112**, № 5. – С. 811 – 819.
15. Соловьев К.Н., Борисевич Е.А. // *Успехи физ. наук.* – 2005. – **175**, № 3. – С. 247 – 270.
16. Борисевич Е.А., Кнюкито В.Н., Козырев А.Н., Соловьев К.Н. // *Оптика и спектроскопия.* – 1993. – **74**, № 1. – С. 210 – 218.