

ОРИГИНАЛЬНАЯ СТАТЬЯ

УДК 541.6 + 544.1

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.373-386

АСИММЕТРИЗАЦИЯ ИНДАЦЕНОВОГО ОСТОВА В МОЛЕКУЛАХ МОНОБРОМСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ BODIPY: ЭКСПЕРИМЕНТ И ТЕОРИЯ

Л.В. Французова¹, Д.П. Герасимова¹, О.А. Лодочникова^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский
научный центр РАН», г. Казань, 420088, Россия

²Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань 420008, Россия

Аннотация

Проанализирована молекулярная структура и кристаллическая упаковка трех новых соединений BODIPY с атомом брома в α -, β -, и γ -положении. Впервые показана асимметризация центрального сопряженного фрагмента, степень выраженности и локализация которой определяется положением заместителя относительно борфторидного ядра молекулы.

Ключевые слова: несимметричные замещенные люминофоры BODIPY, π -стэкинг.

Введение

Люминофоры семейства борфторидных комплексов дипиррометенов (BODIPY) обладают важными физико-химическими свойствами, такими как: интенсивные поглощение и флуоресценция в видимой области спектра, биосовместимость и нетоксичность, высокие фото- и термостабильность, широкие возможности дизайна структуры молекул под конкретную практическую задачу. Органические люминофоры чаще всего используются в качестве тонких пленок и кристаллов, например для применения в оптоэлектронике, органических светодиодах (OLED) и органических полевых транзисторах (OFETS). Использование органических красителей BODIPY в области биомедицины достаточно проблематично, так как, находясь в физиологических водных средах или липидных структурах, молекулы начинают агрегировать. Находясь в агрегированном состоянии, люминофоры семейства BODIPY могут частично или полностью терять свои флуоресцирующие свойства. Поэтому исследование их кристаллической структуры на предмет ассоциации различного типа актуально [1–4].

Протяженная π -система индаценового остова обуславливает тенденцию молекул BODIPY к самоассоциации в кристаллах и пленках за счет π -стэкинга. Введение различных по размеру и природе заместителей в разные положения индаценового остова определяет тип надмолекулярного ассоциата и дает возможность варьировать их свойства.

Ключевым фактором, определяющим способность молекул BODIPY к стэкинг-взаимодействиям, является сопряжение в протяженной π -системе. В основ-

ном исследованы симметрично замещенные молекулы, и симметрия правой и левой половин молекулы не вызывает сомнений, что подтверждается результатами исследований их структуры в кристаллах. В рамках данной работы нами исследованы три несимметрично замещенных производных данного ряда, содержащих атом брома в разных положениях. Задачей исследования являлось выявление влияния несимметричного замещения в индаценовом остоле производных BODIPY на искажение геометрии молекул как в кристалле по данным рентгеноструктурного анализа, так и в газовой фазе методом квантово-химических расчетов.

Экспериментальная часть

2.1. Монокристалльное рентгеноструктурное исследование соединений 1-3 выполнены на дифрактометре Rigaku XtaLab Synergy S (Ригаку, Япония) [$\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54184 \text{ \AA}$] при температуре $T = 100(2) \text{ K}$. Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарных ячеек проводили с использованием пакета программы CrysAlisPro. Структуры расшифрованы прямым методом с использованием SHELXT [5] и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 вначале в изотропном, затем в анизотропном приближении (для всех неводородных атомов) с использованием программ SHELXL [6] в пакете программ Olex2 [7]. Координаты атомов водорода рассчитаны на основании стереохимических критериев и уточнены по соответствующим моделям «наездника». Анализ межмолекулярных взаимодействий и рисунки выполнены с использованием программ PLATON [8] и Mercury [9]. Кристаллографические данные структур **1-3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных с регистрационными номерами 2207499, 2207500, 2207501.

2.2. Квантово-химические расчеты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием программного обеспечения Gaussian 16 [10]. Оптимизация геометрии выполнялась без ограничений по симметрии. Использовали гибридный функционал WB97XD [11] и базисный набор cc-pVTZ [12]. Топологический анализ функции распределения электронной плотности выполнен в рамках теории «Атомы в молекулах» [13] с использованием программы AIMAll (версия 10.05.04) [14].

Результаты и обсуждение

Нами исследована кристаллическая структура соединений трех монобромзамещенных производных BODIPY (схема 1).



Схема 1. Структурные формулы соединений **1-3**

Кристалл соединения **1**, содержащий бромный заместитель в α -положении индаценового остова молекулы, относится к моноклинной сингонии, структура расшифрована в пространственной группе $P2_1/n$ с одной независимой молекулой (рис. 1, а). В молекуле **1** единственный атом брома разупорядочен по двум γ -положениям с преимущественным его содержанием в одном из них (соотношение 4:1). За счет π - π -взаимодействия формируются бесконечные стэкинг-колонны (рис. 1, б). Площадь перекрытия ароматических систем составляет примерно треть π -системы (рис. 2).

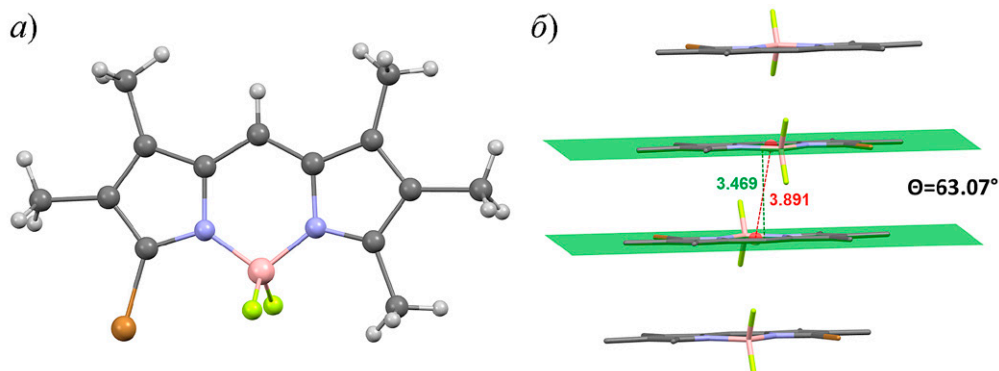


Рис. 1. а) Геометрия молекулы в кристалле **1**, разупорядоченность атома брома не показана с целью упрощения рисунка; б) Стэкинг-колонна молекул **1** в кристалле. Красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

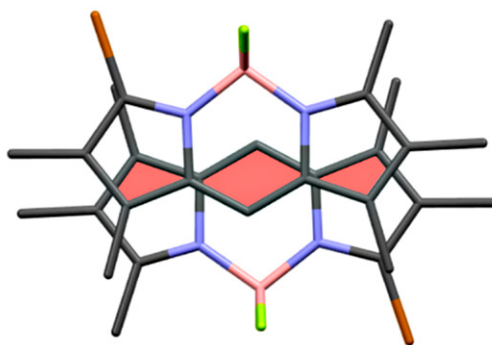


Рис. 2. Диаграмма перекрытия π -систем молекул **1** в кристалле

Структура кристалла соединения **2** с бромным заместителем в β -положении индаценового остова молекулы расшифрована в моноклинной пространственной группе $P2_1$ с одной независимой молекулой (рис. 3, а). В молекуле **2** единственный атом брома разупорядочен по двум β -положениям с соотношением заселенностей 2:1. В кристалле реализуются стэкинг-взаимодействия, посредством которых образуется ассоциат типа бесконечной колонны (рис. 3, б). При рассмотрении проекции колонны на фрагмент BODIPY наблюдается площадь перекрытия, аналогичная кристаллу **1**.

Соединение **3** содержит атом брома в γ -положении индаценового остова, а также алкильные заместители (рис. 4, а). Кристалл соединения **3**, в отличие от соединений **1** и **2**, принадлежит к орторомбической сингонии, его структура расшифрована в пространственной группе $Pnma$ с $Z'=0.5$ (рис. 4, а). Атом брома

локализован в одном из γ -положений. Площадь перекрытия π -систем молекул **3** (рис. 4, б) в кристалле аналогична кристаллам **1** и **2**, рассмотренным ранее.

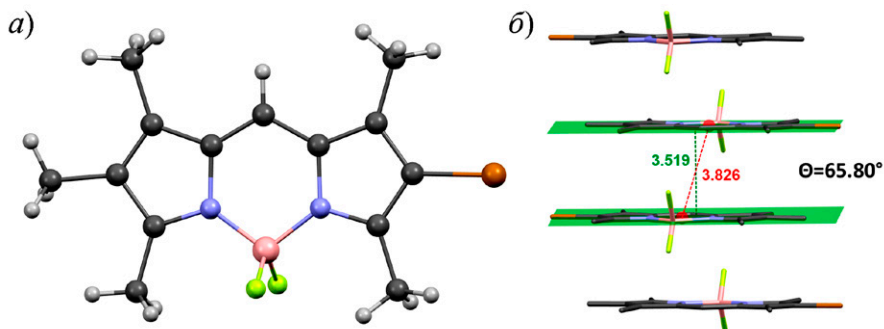


Рис. 3. а) Геометрия молекулы в кристалле **2**, разупорядоченность атома брома не показана с целью упрощения рисунка; б) Стэкинг-колонна соединения **2**. Красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

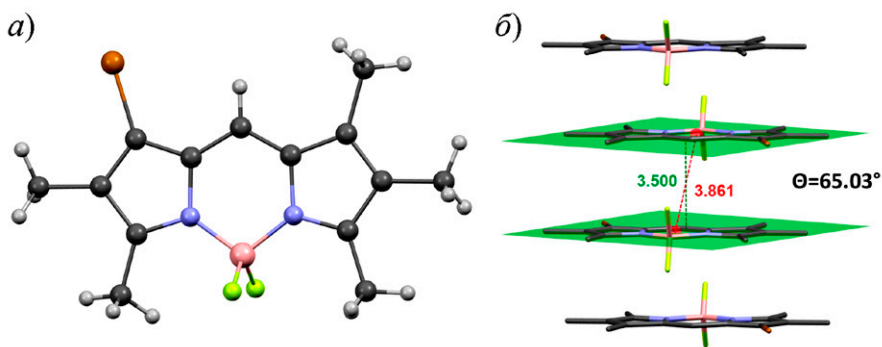


Рис. 4. а) Геометрия молекулы в кристалле **3**; б) Стэкинг-колонна соединения **3**, красным пунктиром отмечено расстояние между центроидами ароматических систем, зеленым – межплоскостное расстояние, указан угол скольжения

Исследованные ранее производные BODIPY имели симметричное замещение π -системы, поскольку содержали одинаковые атомы в эквивалентных положениях левого и правого пятичленных циклов, и/или заместитель в *мезо*-положении. Поэтому и в кристалле геометрия правой и левой части не имела существенных отличий, выходящих за рамки погрешностей. Однако при переходе к моногалогенсодержащим соединениям **1-3**, содержащим атом галогена в одном из α -, β - или γ -положений, отмечены различия между геометрией правой и левой части и было принято решение проанализировать это явление, подробно рассмотрев разницу геометрии в кристалле и выполнив квантово-химические расчеты оптимизированной геометрии молекул, а также топологический расчет вычисленной электронной плотности.

Проведен анализ Кембриджского банка структурных данных (CCDC) на наличие структур, содержащих один атом галогена в α -, β - или γ -положении, и при этом симметрично замещенных по остальным эквивалентным положениям фрагмента BODIPY. Не было обнаружено симметричных бром-, фтор-, иод- и хлор- монозамещенных молекул BODIPY в α - и γ -положениях. Есть примеры симметричных молекул с занятым β -положением. Для брома и иода известно

три примера, причем почти все молекулы содержат ароматический заместитель в *мезо*-положении [15–19]. Для фтора было найдено два случая симметричного замещения β -положения [20]. С хлором известна всего одна такая молекула [21]. В большинстве случаев молекулы кристаллов, содержащих в β -положении атом иода или брома, оказываются в разупорядоченном состоянии. Для фтора такой особенности не наблюдается. Отметим, что авторами оригинальных работ, перечисленных выше, не обсуждался вопрос сохранения симметрии фрагмента BODIPY при несимметричном замещении одним атомом галогена, в то время как это интересный структурный момент.

Переход от геометрии молекулы в кристалле к вычисленной позволил нам избавиться от эффекта разупорядоченности атомов брома в структурах **1** и **2** и учесть эффект атома брома «в чистом виде». В качестве «эталона» для сравнения геометрии нами была взята геометрия гексаметил-производного BODIPY (метильные группы во всех α -, β - и γ -положениях) из КБСД (рефкод ASECOS) (рис. 5).

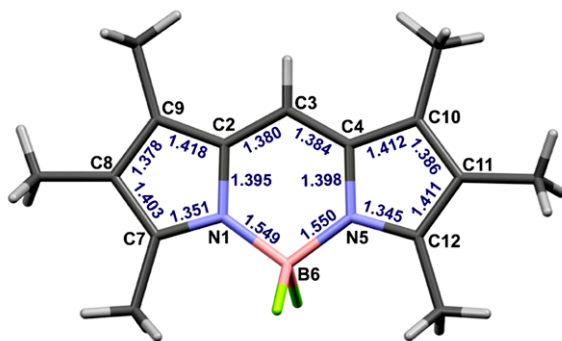


Рис. 5. Структура «эталона» ASECOS с указанными длинами связей

В молекуле **1** единственный атом брома разупорядочен по двум γ -положениям с преимущественным его содержанием в одном из них (соотношение 4:1), что дает нам право говорить об одной половине молекулы как основной, бромсодержащей, а о второй – как об обедненной атомом брома. Что касается геометрии в кристалле, то половины молекулы практически симметричны, за исключением связи N–C(Br): она существенно длиннее в бромсодержащей части молекулы (N5–C12 в сравнении с N1–C7) (рис. 6).

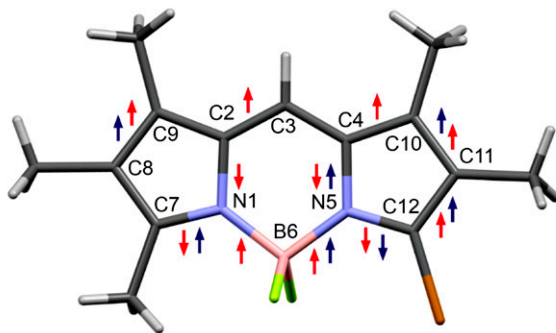


Рис. 6. Изменение длин связей молекулы **1** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным РСА, красные – данным квантово-химических расчетов)

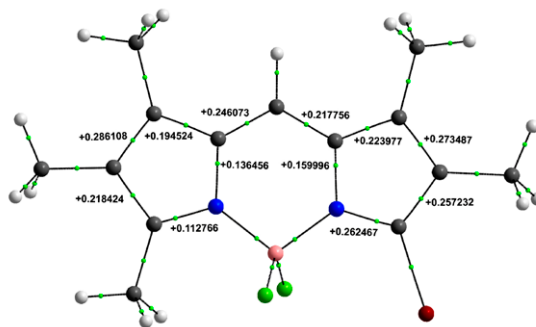
В то же время оптимизация геометрии нивелирует эту разницу, однако она появляется практически по всем связям сопряженного фрагмента (табл. 1). Наше особое внимание привлёк мостиковый фрагмент C2–C3–C4, по которому сопряжение передается от одного пятичленного цикла другому – в оптимизированной геометрии молекулы **1** наблюдается его асимметрия – связь C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) короче, чем аналогичная связь C3–C4 (бромсодержащий фрагмент).

Табл. 1

Длины связей молекулы **1**

Основная бромсодержащая половина молекулы			Обедненная атомом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	РСА	Расчет	Связь	РСА	Расчет	Δ РСА	Δ Расчет
N5–B6	1.551(4)	1.56	N1–B6	1.559(5)	1.56	0.008	0.0072
N5–C12	1.362(4)	1.34	N1–C7	1.335(5)	1.34	0.027	0.0012
N5–C4	1.398(4)	1.39	N1–C2	1.406(4)	1.39	0.008	0.0002
C11–C12	1.412(5)	1.41	C7–C8	1.408(5)	1.42	0.004	0.0136
C11–C10	1.396(5)	1.40	C8–C9	1.386(5)	1.39	0.010	0.0081
C10–C4	1.413(5)	1.41	C9–C2	1.420(5)	1.42	0.007	0.0093
C4–C3	1.388(5)	1.39	C2–C3	1.382(5)	1.38	0.006	0.0144

Вычисленная электронная плотность молекулы была привлечена нами в основном с целью анализа эллиптичности аналогичных связей левой и правой половины. Как известно, величина эллиптичности показывает вклад в связь π -компоненты (иными словами, характеризует степень кратности связи) [22–23]. При сопоставлении значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы можно увидеть существенное нагнетание π -плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π -плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 7). Последнее обстоятельство хорошо коррелирует с изменениями длин связей (более короткой связи соответствует большее значение эллиптичности).

Рис. 7. Эллиптичность связей молекулы **1** по данным топологического анализа

В молекуле **2** единственный атом брома разупорядочен по двум β -положениям с соотношением заселенностей 2:1 – таким образом, данные РСА позволяют

нам обсуждать левую и правую половины молекулы как более и менее обогащенные атомом брома. Асимметрия в длинах связей выражена сильнее, чем в кристалле **1** – так, во фрагменте C8–C9–C2–C3–C4–C10–C11 наблюдается своего рода альтернирование эффектов (удлинение – укорочение) связей по сравнению с аналогичными связями «эталонного» соединения (ASECOS) (рис. 8). Мостиковый фрагмент показывает наибольшую в ряду кристаллов **1–3** асимметрию, причем качественно картина такая же, как в кристалле **1** – удлиняется связь со стороны обогащенного бромом фрагмента и укорачивается с противоположной. Оптимизация геометрии нивелирует разницу в длинах связей левой и правой половин молекулы, за исключением мостикового фрагмента (табл. 2).

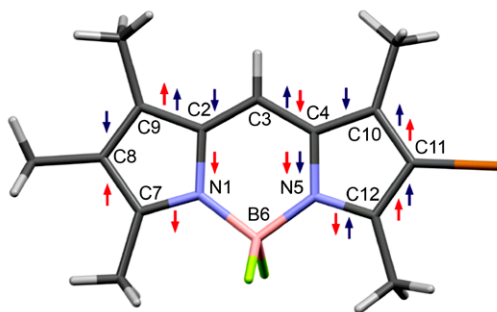


Рис. 8. Изменение длин связей молекулы **2** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным PCA, красные – данным квантово-химических расчетов)

Табл. 2

Длины связей молекулы **2**

Обогащенная атомом брома половина молекулы			Обедненная атомом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	PCA	Расчет	Связь	PCA	Расчет	ΔPCA	ΔРасчет
N5–B6	1.553(7)	1.55	N1–B6	1.554(7)	1.55	0.001	0.0002
N5–C12	1.356(6)	1.34	N1–C7	1.345(6)	1.34	0.011	0.0058
N5–C4	1.388(6)	1.39	N1–C2	1.397(6)	1.39	0.009	0.0028
C11–C12	1.396(7)	1.41	C7–C8	1.412(7)	1.42	0.016	0.0107
C11–C10	1.384(7)	1.39	C8–C9	1.369(7)	1.39	0.015	0.0042
C10–C4	1.404(7)	1.41	C9–C2	1.426(6)	1.42	0.022	0.0105
C4–C3	1.413(6)	1.39	C2–C3	1.366(6)	1.38	0.047	0.0136

Сопоставление значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы **2** демонстрирует картину, качественно сходную с молекулой **1** – существенное нагнетание π -плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π -плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 9).

В молекуле **3** единственный атом брома локализован в одном из эквивалентных γ -положений – это дает нам право полноценно обсуждать половины молекулы как бромсодержащую и бром-несодержащую. Геометрия молекулы **3** в кристалле показывает существенную асимметрию, качественно и количественно

примерно равную таковой в кристалле **1** – а именно, во фрагменте C8–C9–C2–C3–C4–C10–C11 наблюдается такое же альтернирование эффектов (удлинение – укорочение) связей (рис. 10). Мостиковый фрагмент асимметричен аналогичным кристаллам **1** и **2** образом – удлиняется связь со стороны бромсодержащего фрагмента и укорачивается с противоположной, количественно степень асимметрии можно оценить как соразмерную с кристаллом **1** (табл. 3).

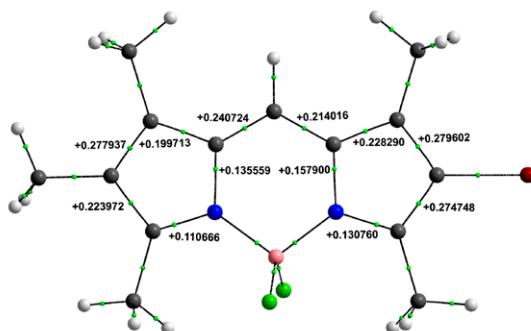


Рис. 9. Эллиптичность связей молекулы **2** по данным топологического анализа

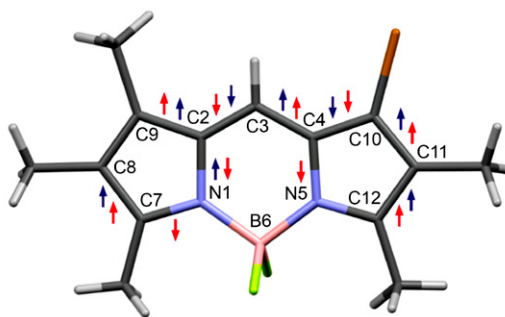


Рис. 10. Изменение длин связей молекулы **3** относительно «эталона» (синие стрелки соответствуют данным PCA, красные – данным квантово-химических расчетов)

Табл. 3

Длины связей молекулы **3**

Бромсодержащая половина молекулы			Не содержащая атом брома половина молекулы			Отличие от длины связи в эталоне	
Связь	PCA	Расчет	Связь	PCA	Расчет	Δ PCA	Δ Расчет
N5–B6	1.545(6)	1.55	N1–B6	1.554(6)	1.56	0.009	0.0033
N5–C12	1.354(6)	1.35	N1–C7	1.348(6)	1.33	0.006	0.0135
N5–C4	1.391(5)	1.38	N1–C2	1.407(5)	1.39	0.016	0.0078
C11–C12	1.410(6)	1.41	C7–C8	1.429(5)	1.43	0.019	0.0116
C11–C10	1.398(5)	1.39	C8–C9	1.388(6)	1.39	0.010	0.0061
C10–C4	1.399(7)	1.41	C9–C2	1.439(5)	1.43	0.040	0.0189
C4–C3	1.394(5)	1.39	C2–C3	1.365(7)	1.38	0.029	0.0179

Сопоставление значений эллиптичности аналогичных связей левой и правой половин молекулы **3** показывает картину, качественно сходную

с молекулами **1** и **2** – существенное нагнетание π -плотности на связи пятичленного гетероцикла, при котором находится атом брома, в сравнении с другим пятичленным циклом, а также повышение π -плотности на связи мостикового фрагмента C2–C3 (бром-несодержащий фрагмент) (рис. 11).

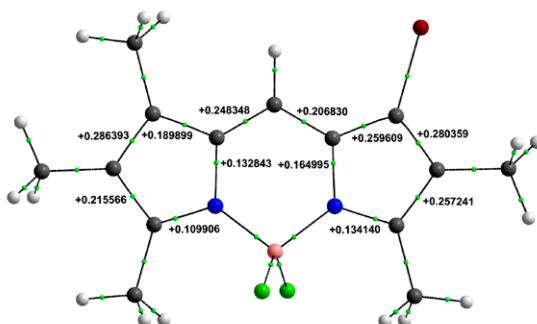


Рис. 11. Эллиптичность связей молекулы **3** по данным топологического анализа

Заключение

Суммируя вышесказанное, можно заключить, что появление атома брома в α -, β -, или γ -положении приводит к асимметризации молекулы, что проявляется в альтернировании эффектов удлинения и укорочения связей. Асимметризация более выражена в верхней (противоположной фрагменту BF_2) части молекулы для β - и γ -замещенных монобромпроизводных и в нижней части молекулы для α -монобромпроизводного.

Благодарности. Физико-химические исследования проведены в ЦКП-САЦ ФИЦ КазНЦ РАН и выполнены за счет государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН. Квантово-химические расчеты выполнены при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета («Приоритет–2030»).

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Литература

1. Poddar M., Misra R. Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 421. Art. 213462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213462>.
2. Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? // *Chem. Rec.* 2016. V. 16, No 1. P. 335–348. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500238>.
3. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: Versatility unsurpassed // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008. V. 47, No 7. P. 1184–1201. <https://doi.org/10.1002/anie.200702070>.

4. Liu Z., Jiang Z., Yan M., Wang X. Recent progress of BODIPY dyes with aggregation-induced emission // *Front. Chem.* 2019. V. 7. Art. 712. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00712>.
5. Sheldrick G.M. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2014. V. 70, Pt. a1. P. C1437. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314085623>.
6. Sheldrick G.M. A short history of *SHELX* // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.* 2008. V. 64, Pt. 1. P. 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* 2009. V. 42. P. 339–341. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
8. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* 2009. V. 65, Pt. 2. P. 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
9. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures // *J. Appl. Crystallogr.* 2006. V. 39. P. 453–457. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03. Wallingford: Gaussian, Inc., 2016.
11. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008. V. 10, No 44. P. 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
12. Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 96, No 9. P. 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
13. Bader R.F.W. Atoms in Molecules: A Quantum Theory. Ser.: International Series of Monographs on Chemistry. V. 22. Oxford: Clarendon Press, 1990. xviii, 438 p.
14. Keith T.A. AIMAll (Version 19.10.12). URL: <https://aim.tkgristmill.com>.
15. Gorbe M., Costero A.M., Sancenón F., Martínez-Mañez R., Ballesteros-Cillero R., Ochando L.E., Chulvi K., Gotor R., Gil S. Halogen-containing BODIPY derivatives for photodynamic therapy // *Dyes Pigm.* 2019. V. 160. P. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.007>.
16. Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Gürek A., Zorlu Y., Çoşut B., Ayhan M.M. Halogen-bonded BODIPY frameworks with tunable optical features // *Chem. – Eur. J.* 2021. V. 27, No 5. P. 1603–1608. <https://doi.org/10.1002/chem.202003945>.
17. Prasannan D., Raghav D., Sujatha S., Hareendrakrishna kumar H., Rathinasamy K., Arunkumar C. Synthesis, structure, photophysical, electrochemical properties and antibacterial activity of brominated BODIPYs // *RSC Adv.* 2016. V. 6, No 84. P. 80808–80824. <https://doi.org/10.1039/C6RA12258B>.

18. Ayhan M.M., Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Zorlu Y., Coşut B. Carbon (sp³) tetrel bonding mediated BODIPY supramolecular assembly *via* unprecedented synergy of Csp³...N and Csp³...F pair interactions // CrystEngComm. 2021. V. 23, No 2. P. 268–272. <https://doi.org/10.1039/D0CE01640C>.
19. Гусева Г.Б., Антипа Е.В., Нуранеева Е.Н., Березин М.Б., Вьюгин А.И. Кристаллическая структура и спектрально-люминесцентные свойства моноиодзамещенного борфторидного комплекса дипирролилметена // Журн. структ. химии. 2014. Т. 55, Вып. 6. С. 1149–1154.
20. Huynh A.M., Menges J., Vester M., Dier T., Huch V., Volmer D.A., Jung G. Monofluorination and trifluoromethylation of BODIPY dyes for prolonged single-molecule detection // ChemPhysChem. 2016. V. 17, No 3. P. 433–442. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500869>.
21. Mu H., Miki K., Kubo T., Otsuka K., Ohe K. Substituted *meso*-vinyl-BODIPY as thiol-selective fluorogenic probes for sensing unfolded proteins in the endoplasmic reticulum // Chem. Commun. 2021. V. 57, No 14. P. 1818–1821. <https://doi.org/10.1039/D0CC08160D>.
22. Lopez C.S., de Lera A.R. Bond ellipticity as a measure of electron delocalization in structure and reactivity // Curr. Org. Chem. 2011. V. 15, No 20. P. 3576–3593. <http://dx.doi.org/10.2174/138527211797636228>.
23. Lopes T.O., Scalabrini Machado D.F., Risko C., Brédas J.-L., de Oliveira H.C.B. Bond ellipticity alternation: an accurate descriptor of the nonlinear optical properties of π -conjugated chromophores // J. Phys. Chem. Lett. 2018. V. 9, No 6. P. 1377–1383. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00478>.

Поступила в редакцию 15.03.2024

Принята к публикации 25.04.2024

Французова Любовь Вадимовна, аспирант, лаборант-исследователь лаборатории дифракционных методов исследования

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН»

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: lubovfrancuzova48@mail.ru

Герасимова Дарья Павловна, младший научный сотрудник лаборатории дифракционных методов исследования

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН»

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

E-mail: darya.p.gerasimova@mail.ru

Лодочникова Ольга Александровна, кандидат химических наук, заведующий лабораторией дифракционных методов исследования; старший научный сотрудник НИЛ «Лаборатория биофункциональной химии» Химического института им. А.М. Бутлерова

Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова ФИЦ «Казанский научный центр РАН»

ул. Академика Арбузова, д. 8, г. Казань, 420088, Россия

Казанский (Приволжский) федеральный университет

ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, 420008, Россия

E-mail: lod_olga@mail.ru

ORIGINAL ARTICLE

doi: 10.26907/2542-064X.2024.3.373-386

Asymmetrization of the Indacene Core in the Molecules of Monobromine-Containing BODIPY Derivatives: Experiment and Theory*L.V. Frantsuzova^{a*}, D.P. Gerasimova^{a**}, O.A. Lodochnikova^{a,b***}*^a*Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, FRC Kazan Scientific Center,**Russian Academy of Sciences, Kazan, 420088 Russia*^b*Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia**E-mail: *lubovfrancuzova48@mail.ru, **darya.p.gerasimova@mail.ru, ***lod_olga@mail.ru*

Received March 15, 2024; Accepted April 25, 2024

Abstract

The molecular structures and crystal packings of three new BODIPY compounds with a bromine atom in the α -, β -, and γ -position were analyzed. The asymmetrization of the central conjugated fragment was demonstrated for the first time, with its expression and localization determined by the position of the substituent relative to the borofluoride core of the molecule.

Keywords: asymmetrically substituted BODIPY luminophores, π -stacking

Acknowledgments. Physicochemical studies were performed at the Multiple-Access Spectro-Analytical Center for Physical-Chemical Study of Structure, Properties and Composition of Substances and Materials (FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences) and funded through the state assignment to the FRC Kazan Scientific Center, Russian Academy of Sciences. Quantum chemical calculations were supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Figure Captions

Scheme 1. Structural formulas of compounds **1–3**.

Fig. 1. *a)* Molecular geometry in crystal **1**, with the bromine atom disorder omitted for simplicity; *b)* the stacking column of molecules **1** in the crystal. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 2. Overlay diagram of the π -systems of molecules **1** in the crystal.

Fig. 3. *a)* Molecular geometry in crystal **2**, with the bromine atom disorder omitted for simplicity; *b)* the stacking column of compound **2**. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 4. *a)* Molecular geometry in crystal **3**; *b)* the stacking column of compound **3**. The distance between the centroids of the aromatic systems is shown with the red dashed line; the interplanar distance and slip angle are marked with green.

Fig. 5. Structure of the ASECOS “standard” with indicated bond lengths.

Fig. 6. Changes in the bond lengths of molecule **1** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 7. Bond ellipticity in molecule **1** by topological analysis.

Fig. 8. Changes in the bond lengths of molecule **2** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 9. Bond ellipticity in molecule **2** by topological analysis.

Fig. 10. Changes in the bond lengths of molecule **3** relative to the “standard” (the blue arrows are the X-ray diffraction data, and the red arrows correspond to the quantum chemical calculations).

Fig. 11. Bond ellipticity in molecule **3** by topological analysis.

References

1. Poddar M., Misra R. Recent advances of BODIPY based derivatives for optoelectronic applications. *Coord. Chem. Rev.*, 2020, vol. 421, art. 213462. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213462>.
2. Bañuelos J. BODIPY dye, the most versatile fluorophore ever? *Chem. Rec.*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 335–348. <https://doi.org/10.1002/tcr.201500238>.
3. Ulrich G., Ziessel R., Harriman A. The chemistry of fluorescent Bodipy dyes: Versatility unsurpassed. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, vol. 47, no. 7, pp. 1184–1201. <https://doi.org/10.1002/anie.200702070>.
4. Liu Z., Jiang Z., Yan M., Wang X. Recent progress of BODIPY dyes with aggregation-induced emission. *Front. Chem.*, 2019, vol. 7, art. 712. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00712>.
5. Sheldrick G.M. SHELXT: Integrating space group determination and structure solution. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2014, vol. 70, pt. a1, p. C1437. <http://dx.doi.org/10.1107/S2053273314085623>.
6. Sheldrick G.M. A short history of SHELX. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2008, vol. 64, pt. 1, pp. 112–122. <https://doi.org/10.1107/s0108767307043930>.
7. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808042726>.
8. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography. *Acta Crystallogr., Sect D: Biol. Crystallogr.*, 2009, vol. 65, pt. 2, pp. 148–155. <https://doi.org/10.1107/S090744490804362X>.
9. Macrae C.F., Edgington P.R., McCabe P., Pidcock E., Shields G.P., Taylor R., Towler M., van de Streek J. Mercury: Visualization and analysis of crystal structures. *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, vol. 39, pp. 453–457. <http://dx.doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
10. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. Gaussian 16, Revision A.03. Wallingford, Gaussian, Inc., 2016.
11. Chai J.-D., Head-Gordon M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620. <https://doi.org/10.1039/B810189B>.
12. Kendall R.A., Dunning T.H., Jr., Harrison R.J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions. *J. Chem. Phys.*, 1992, vol. 96, no. 9, pp. 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
13. Bader R.F.W. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. Ser.: International Series of Monographs on Chemistry. Vol. 22. Oxford, Clarendon Press, 1990. xviii, 438 p.
14. Keith T.A. AIMAll (Version 19.10.12). URL: <https://aim.tkgristmill.com>.
15. Gorbe M., Costero A.M., Sancenón F., Martínez-Máñez R., Ballesteros-Cillero R., Ochando L.E., Chulvi K., Gotor R., Gil S. Halogen-containing BODIPY derivatives for photodynamic therapy. *Dyes Pigm.*, 2019, vol. 160, pp. 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.08.007>.

16. Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Gürek A., Zorlu Y., Çoşut B., Ayhan M.M. Halogen-bonded BODIPY frameworks with tunable optical features. *Chem. – Eur. J.*, 2021, vol. 27, no. 5, pp. 1603–1608. <https://doi.org/10.1002/chem.202003945>.
17. Prasannan D., Raghav D., Sujatha S., Hareendrakrishna kumar H., Rathinasamy K., Arunkumar C. Synthesis, structure, photophysical, electrochemical properties and antibacterial activity of brominated BODIPYs. *RSC Adv.*, 2016, vol. 6, no. 84, pp. 80808–80824. <https://doi.org/10.1039/C6RA12258B>.
18. Ayhan M.M., Özcan E., Dedeoglu B., Chumakov Y., Zorlu Y., Coşut B. Carbon (sp³) tetrel bonding mediated BODIPY supramolecular assembly *via* unprecedented synergy of Csp³...N and Csp³...F pair interactions. *CrystEngComm*, 2021, vol. 23, no. 2, pp. 268–272. <https://doi.org/10.1039/D0CE01640C>.
19. Guseva G.B., Antina E.V., Nuraneeva E.N., Berezin M.B., V'yugin A.I. Crystal structure and spectral luminescent properties of monoiodo-substituted borofluoride complex with dipyrrolylmethene. *J. Struct. Chem.*, 2014, vol. 55, no. 6, pp. 1091–1096. <https://doi.org/10.1134/S0022476614060122>.
20. Huynh A.M., Menges J., Vester M., Dier T., Huch V., Volmer D.A., Jung G. Monofluorination and trifluoromethylation of BODIPY dyes for prolonged single-molecule detection. *ChemPhysChem*, 2016, vol. 17, no. 3, pp. 433–442. <https://doi.org/10.1002/cphc.201500869>.
21. Mu H., Miki K., Kubo T., Otsuka K., Ohe K. Substituted *meso*-vinyl-BODIPY as thiol-selective fluorogenic probes for sensing unfolded proteins in the endoplasmic reticulum. *Chem. Commun.*, 2021, vol. 57, no. 14, pp. 1818–1821. <https://doi.org/10.1039/D0CC08160D>.
22. Lopez C.S., de Lera A.R. Bond ellipticity as a measure of electron delocalization in structure and reactivity. *Curr. Org. Chem.*, 2011, vol. 15, no. 20, pp. 3576–3593. <http://dx.doi.org/10.2174/138527211797636228>.
23. Lopes T.O., Scalabrini Machado D.F., Risko C., Brédas J.-L., de Oliveira H.C.B. Bond ellipticity alternation: an accurate descriptor of the nonlinear optical properties of π -conjugated chromophores. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2018, vol. 9, no. 6, pp. 1377–1383. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.8b00478>.

⟨ Для цитирования: Французова Л.В., Герасимова Д.П., Лодочникова О.А. Асимметризация индаценового остова в молекулах монобромсодержащих производных BODIPY: эксперимент и теория // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2024. Т. 166, кн. 3. С. 373–386. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.373-386>. ⟩

⟨ For citation: Frantsuzova L.V., Gerasimova D.P., Lodochnikova O.A. Asymmetrization of the indacene core in the molecules of monobromine-containing BODIPY derivatives: Experiment and theory. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2024, vol. 166, no. 3, pp. 373–386. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2024.3.373-386>. (In Russian) ⟩