

УДК 548.736:546.27:535.37

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
1-НАФТИЛБУТАНДИОНАТА-1,3 ДИФТОРИДА БОРА (C₁₀H₇COCHCOCH₃BF₂).
π-СТЕКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ**

© 2010 Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник*, А.Ю. Белолипец

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 8 апреля 2009 г.

С доработки — 8 мая 2009 г.

Определена кристаллическая структура и изучены люминесцентные свойства 1-нафтилбутандионата-1,3 дифторида бора (**1**) (C₁₀H₇COCHCOCH₃BF₂). Молекулы соединения **1** упакованы в кристалле в бесконечные стопки за счет π-стекинг-взаимодействий. Особенностью структуры **1** является фрагмент из четырех соседних молекул, π-системы которых участвуют в π...π-взаимодействиях различного типа: нафтил...нафтил ("голова—голова") и нафтил...хелат ("голова—хвост"). Данные времязрешенной люминесцентной спектроскопии и квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что в кристаллах и концентрированных растворах **1** реализуется одна структура эксимера, соответствующая перекрыванию "голова—хвост".

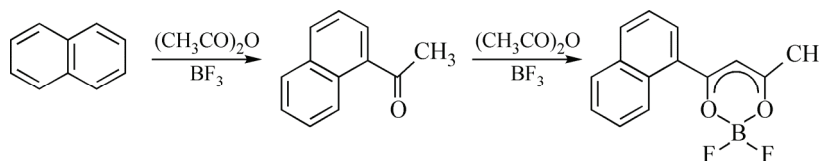
Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, 1-нафтилбутандионата-1,3 дифторида бора, кристаллическая структура, эксимеры, люминесценция.

В последнее время при исследовании супрамолекулярных систем пристальное внимание привлекает π-стекинг-взаимодействие [1, 2]. С точки зрения инженерии кристаллов как сами взаимодействия по типу π—π-стекинга, так и их направленность являются относительно слабыми (0—50 кДж/моль) [3]. Тем не менее π—π-стекинг-взаимодействия важны для формирования супрамолекулярной архитектуры кристаллов ароматических соединений. В свою очередь, супрамолекулярная архитектура органических молекулярных кристаллов оказывает существенное влияние на спектрально-люминесцентные свойства, в частности на формирование предэксимерных состояний [4].

β-Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах [5]. В предыдущих работах [6, 7] нами начато исследование взаимосвязи природы люминесценции и кристаллического строения β-дикетонатов дифторида бора. Данная работа посвящена исследованию взаимосвязи кристаллического строения и люминесцентных свойств 1-нафтилбутандионата-1,3 дифторида бора (**1**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** получено по методике [8] методом двойного ацилирования нафталина уксусным ангидридом и газообразным трифторидом бора по схеме:



Схема

* E-mail: mirochnik@ich.dvo.ru

Кристаллы соединения приготовлены путем перекристаллизации из ацетонитрила: 0,8 г вещества **1** при нагревании растворяют в 11 мл ацетонитрила, затем оставляют остывать до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы фильтруют на фильтре Шотта, промывают ацетонитрилом и сушат на воздухе.

Спектры люминесценции при 300 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1. Кинетика затухания люминесценции измерена на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant).

Для рентгеноструктурного исследования отбирали наиболее совершенные монокристаллы естественной огранки и необходимой величины. Полученные образцы подвергали первичному рентгеноструктурному исследованию. Выбор остановлен на монокристалле с наилучшей схожимостью интегральных интенсивностей эквивалентных по симметрии дифракционных отражений. Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker при температуре 293(2) К. Сбор экспериментальных данных проведен тремя группами по 906, 906 и 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0, 90$ и 180° соответственно ω -сканированием с шагом $0,2^\circ$ и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведено по программам [9]. Модель структуры определена прямым методом с последующим уточнением МНК позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [10]. Положения атомов водорода хорошо выявились на синтезах электронной плотности, однако принципиальной новизны не определили, и для дальнейшей работы использованы расчетные данные, уточненные по модели "наездника". Кристаллохимическая информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 721686, откуда может быть свободно получена по за-

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структур соединения 1

Эмпирическая формула	$C_{14}H_{11}BF_2O_2$
Молекулярная масса	260,04
Излучение, длина волны, Å	0,71073
Пространственная группа	$P2(1)/c$
$a, b, c, \text{Å}$	8,688(1), 10,471(2), 13,658(2)
β , град.	104,962(3)
$V, \text{Å}^3; Z$	1200,1(3); 4
$d_x, \text{г/см}^3$	1,439
$\mu, \text{мм}^{-1}$	0,114
$F(000)$	536
Размер кристалла, мм	0,21×0,18×0,17
Область сбора данных по θ , град.	2,43—24,82
Интервалы индексов отражений	$-7 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -13 \leq l \leq 13$
Измер. / независ. отражений	4362 / 1262 [$R(\text{int}) = 0,0394$]
Комплектность, %	100,0
Метод уточнения	МНК по F^2
S	1,055
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0362, wR2 = 0,0864$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0559, wR2 = 0,0944$
Коэффициент экстинкции	0,0021(15)
Остаточная электронная плотность (max / min), $e/\text{Å}^{-3}$	0,131 / -0,130

Т а б л и ц а 2

Некоторые длины связей (Å) соединения **1**

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
B—O(2)	1,477(4)	O(1)—C(3)	1,302(3)	C(2)—C(3)	1,365(4)
B—O(1)	1,482(4)	O(2)—C(1)	1,303(3)	C(2)—C(1)	1,377(4)
				C(1)—C(5)	1,463(4)

просу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные кристаллографические параметры исследуемых образцов, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения структурных моделей методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, некоторые межатомные расстояния — в табл. 2. Структура молекул **1** и расположение их в элементарной ячейке приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Квантово-химические расчеты проведены с использованием программного комплекса GAMESS [11]. Расчет полной энергии и дипольного момента одиночных молекул **1** был выполнен в рамках ССП методом ОХФ (ограниченного Хартри—Фока самосогласованного поля) в базисах 3-21G, 6-31G, 6-311G, а также методом функционала локальной плотности B3LYP в базисах 6-31G, 6-311G.

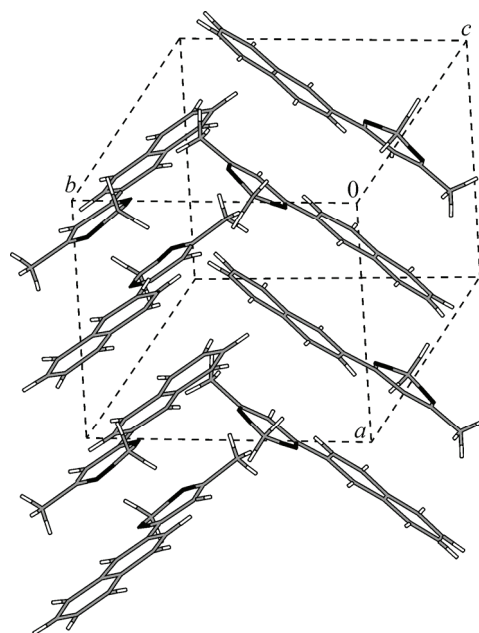
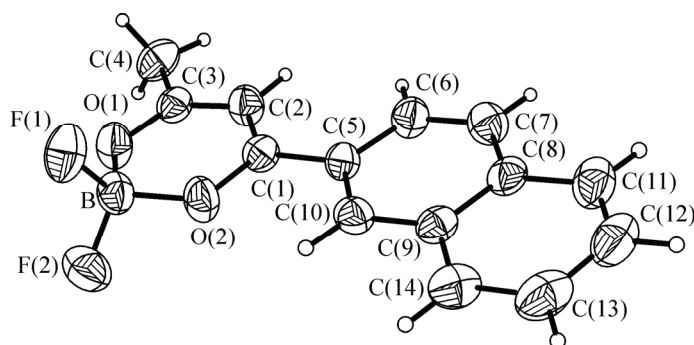
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основу атомной структуры кристаллов исследуемого соединения составляют обособленные молекулы **1** (см. рис. 1). Кристаллографически независимая молекула, размноженная ближайшим центром симметрии и трансляцией в направлении [100], выстраивает бесконечные в направлении кристаллографической оси *a* стопки параллельно ориентированных молекул. Размноженная плоскостью скользящего отражения *c* такая стопка параллельна исходной, а плоскости молекул в ней ориентированы относительно исходных под углом $72,79(0,03)^\circ$. В трехмерный каркас бесконечные стопки молекул объединены преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием.

В молекуле **1** связи C—O и C—C борсодержащего цикла попарно выровнены (см. табл. 2) аналогично другим β-дикетонатам дифторида бора [2, 3, 12, 13], что является следствием де-

Рис. 1 (слева). Молекулярное строение $C_{10}H_7COHCOCH_3BF_2$ (**1**)

Рис. 2 (справа). Кристаллическое строение **1**



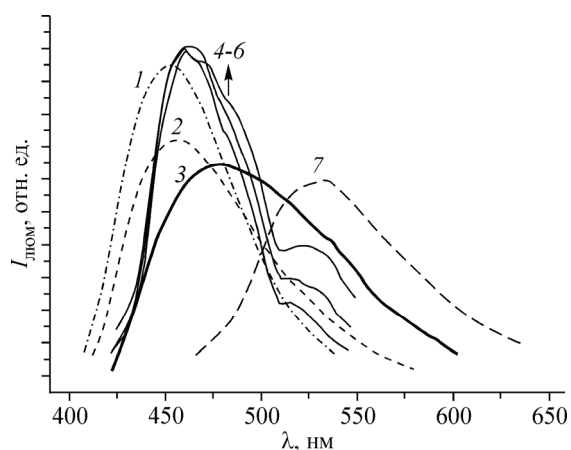


Рис. 3. Спектры люминесценции растворов **1** в хлористом метиле: 1 ($C 10^{-5}$ М), 2 ($C 10^{-3}$ М), 3 ($C 0,04$ М, насыщенный раствор), 4–6 — времяразрешенные спектры люминесценции раствора ($C 0,04$ М) 0,3, 1,6, 5,7 нс; 7 — спектр люминесценции кристаллов **1**

локализации электронной плотности хелатного цикла $O-C-C-C-O$. Связь $C(1)-C(5)$ "полуторная" (длина $1,46 \text{ \AA}$), что является следствием сильного сопряжения между нафтильной π -системой и π -системой хелатного цикла. Молекула **1** плоская (выход атомов С из плоскости от $0,01$ до $0,05 \text{ \AA}$) (см. рис. 1), из плоскости молекулы выходят только атом бора на $0,157 \text{ \AA}$ и атомы фтора.

Молекулы соединения **1** упакованы в кристалле в бесконечные стопки за счет π -стекингов-взаимодействий (см. рис. 2). Особенностью этих стопок является фрагмент из четырех соседних молекул, π -системы которых участвуют в $\pi \dots \pi$ -взаимодействиях различного типа: нафтил...нафтил ("голова—голова") и нафтил...хелат ("голова—хвост"). При перекрывании "голова—голова" межмолекулярное расстояние короче суммы ван-дер-ваальсовых радиусов для атомов углерода в sp^2 -гибридизации и составляет $3,34 \text{ \AA}$. При перекрывании "голова—хвост" межмолекулярное расстояние — $3,47 \text{ \AA}$.

Отличительной чертой архитектуры кристалла **1** от ряда исследованных ранее бензоилацетонатов дифторида бора является паркетно-стопочная упаковка с большой разориентацией $72,79(0,03)^\circ$ расположения молекул соседних стопок по отношению друг к другу. Между молекулами соседних стопок наблюдаются бифуркатные связи $F \dots N$ и $O \dots N$, описанные для комплексов дифторида бора в работе [14].

Кристаллы соединения **1** обладают зеленой люминесценцией (максимум полосы люминесценции 525 нм), в то же время люминесценция разбавленных растворов ярко-голубая (452 нм). Такое различие в положении максимумов спектров люминесценции наблюдается в случае различных эмиссионных центров кристаллов и растворов.

Как показано выше, в структуре **1** реализуются условия для образования эксимеров — фотовозбужденных димеров (см. рис. 2). Как известно, для формирования предэксимерных мест расстояние между копланарными молекулами должны составлять $3,5-3,7 \text{ \AA}$ [15]. В случае **1** реализуются два типа перекрывания π -систем соседних молекул, в этой связи встает закономерный вопрос: будут ли в этом случае наблюдаться и два типа эксимеров или люминесцентный центр будет иметь более сложное строение? Для ответа на этот вопрос было проведено сравнительное исследование люминесценции и кинетики люминесценции растворов различной концентрации ($10^{-5}-0,04 \text{ М}$) и кристаллов.

Флуоресценция одиночных молекул (раствор $C = 10^{-5} \text{ М}$) характеризуется максимумом 452 нм и временем жизни $9,3 \text{ нс}$. При повышении концентрации до $C = 10^{-3} \text{ М}$ происходит небольшое bathochromное смещение максимума полосы люминесценции (на 4 нм) за счет эффекта самопоглощения. Для насыщенного раствора **1** ($C = 0,04 \text{ М}$) характер спектра люминесценции изменяется: максимум спектра смещается до 470 нм и появляется широкое длинноволновое плечо 540 нм . Методом времяразрешенной спектроскопии установлено, что при возбуждении молекул **1** в насыщенном растворе наблюдаются два эмиссионных центра (рис. 3, спектры 4–6): сразу после возбуждения преимущественно люминесцируют одиночные молекулы (460 нм), с течением времени (6 нс после возбуждения молекулы) растет полоса эксимерной люминесценции (520 нм). Кинетика затухания люминесценции для насыщенного раствора, в отличие от разбавленных, двухэкспоненциальна: при 460 нм $\tau_1 = 19,3 \text{ нс}$ (50%); $\tau_2 = 8,5 \text{ нс}$ (50%); при 530 нм $\tau_1 = 20,8 \text{ нс}$ (85%); $\tau_2 = 9,0 \text{ нс}$ (15%). Для кристалла кинетика затухания моноэкспонен-

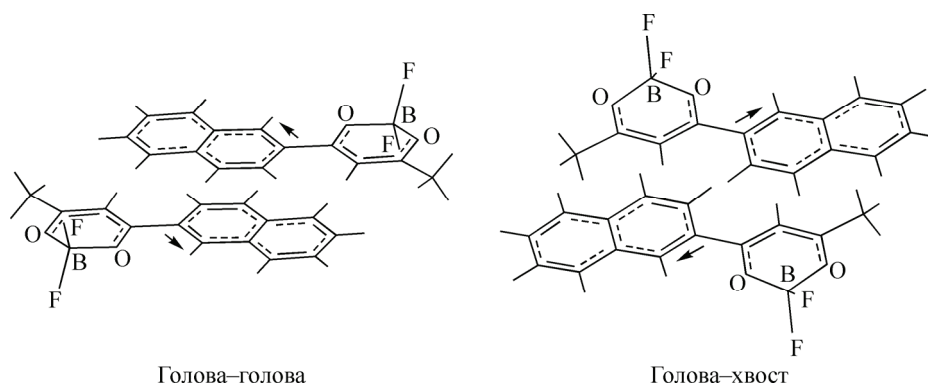


Рис. 4. Строение димеров, отвечающих двум типам расположения соседних молекул в кристаллической решетке **1**. Стрелками показаны векторы дипольного момента соответствующего мономера

циальна ($\tau = 21,7$ нс и $\lambda = 530$ нм). Это указывает на существование в концентрированных растворах и кристаллах эксимерных центров близкого строения.

При исследовании кристаллов **1** методом времяз разрешенной спектроскопии обнаружено, что одновременно в кристалле наблюдаются два процесса с разным временем жизни (спектр с течением времени не изменяется, а кривая затухания существенно зависит от длины волны). До 510 нм в люминесценцию кристалла вносит вклад до 6 % люминесценция одиночных молекул с $\tau = 7,8$ нс, а в более длинноволновой области кинетика затухания становится моноэкспоненциальной (только эксимерная флуоресценция). Малый вклад люминесценции одиночных молекул в люминесценцию кристалла позволяет предположить, что это люминесценция молекул находящихся на гранях кристалла. А внутри кристалла существует только один тип люминесцирующих эксимерных центров.

Действительно, как было показано ранее [16], соединение **1** обладает размерно-зависимой флуоресценцией (при уменьшении размера кристалла происходит гипсохромное смещение спектра люминесценции). Можно предположить, что с ростом поверхности кристалла при измельчении растёт количество одиночных молекул (неполных стопочных фрагментов), что и приводит к гипсохромному смещению спектра люминесценции.

Для выявления роли π -стекинг-взаимодействия в формировании предэксимерных мест в кристаллах **1** были проведены квантово-химические расчеты димеров, отвечающих двум типам расположения соседних молекул в **1** (рис. 4).

Молекула **1** является сильнополярной, вектор дипольного момента практически локализован в плоскости молекулы (табл. 3). Дипольный момент рассчитываемых моделей димеров равен нулю, так как антипараллельные дипольные моменты мономеров взаимно компенсируются. Следовательно, из всего комплекса π -стекинг-взаимодействий [17] в димерах наиболее значимыми будут силы диполь-дипольного притяжения и силы отталкивания. Были рассчитаны энергии образования димеров (табл. 4), откуда видно, что образование димера "голова—хвост" энергетически более выгодно в сравнении с димером "голова—голова". Таким образом, уже в основном состоянии в димере "голова—голова" значительную роль играют силы отталкивания, что делает невозможным сближение молекул в возбужденном состоянии. С другой стороны большее межплоскостное расстояние в димере "голова—хвост" не препятствует сближению молекул в процессе формирования эксимера.

Т а б л и ц а 3

Расчет полной энергии и дипольного момента молекулы **1**

Метод расчета	Значение полной энергии, ат. ед.	Полный дипольный момент, Д
3-21G	-904,888303	9,37
6-31G	-909,550345	9,99
6-311G	-909,765204	9,93
B3LYP/6-31G	-914,857685	8,85
B3LYP/6-311G	-915,107100	9,03

Расчет полной энергии димеров, образованных молекулами **1**

Метод расчета	Полная энергия димера, ат. ед.	Полная удвоенная энергия мономера, ат. ед.	Энергия образования димера, ат. ед.
"Голова—хвост"			
3-21G	-1809,78818	-1809,77661	-0,01158
6-31G	-1819,10688	-1819,10069	-0,00619
6-311G	-1819,53535	-1819,53041	-0,00494
B3LYP/6-31G	-1829,72212	-1829,71537	-0,00675
"Голова—голова"			
3-21G	-1809,78174	-1809,77661	-0,00514
6-31G	-1819,10068	-1819,10069	1,4E-05
6-311G	-1819,52836	-1819,53041	0,00205
B3LYP/6-31G	-1829,71874	-1829,71537	-0,00337

Таким образом, структурные и люминесцентные данные, а также квантово-химические расчеты свидетельствуют о том, что в кристаллах и концентрированных растворах **1** реализуется одна структура эксимера, соответствующая перекрытию "голова—хвост".

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00761).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chi X., Li D., Zhang H. et al. // Organ. Electron. – 2008. – 9, N 2. – P. 234.
2. Rajeswaran M., Srikrishnan T. // J. Fluorin. Chem. – 2008. – 129, N 6. – P. 493.
3. Стив Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. Т. 1. – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007. [Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. – John Wiley & Sons, Ltd, 2000.]
4. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации. – Рига: Зинатне, 1988.
5. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – № 6. – С. 1030. [Mirochnik A.G., Gukhman E.V., Karasev V.E., Zhkhareva P.A. // Russ. Chem. Bull. – 2000. – 49, N 6. – P. 1024.]
6. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2001. – № 9. – С. 1535. [Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V. et al. // Russ. Chem. Bull. – 2001. – 50, N 9. – P. 1612.]
7. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2004. – № 2. – С. 279. [Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull. – 2004. – 53, N 2. – P. 291.]
8. Реутов В.А., Гухман Е.В. // Журн. общ. химии. – 1999. – 69, № 10. – С. 1672.
9. Bruker (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Kollektion and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
10. Sheldrick G.M. (1998), SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
11. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – 14. – P. 1347.
12. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E. // J. Fluor. – 2003. – 13. – P. 157. [Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karasev V.E. // Russ. Chem. Bull. – 2008. – 57, N 6. – P. 291.]
13. Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V. et al. // Z. Kristallogr. – 1997. – 212. – S. 372.
14. Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J. // Langmuir. – 2006. – 22. – P. 4750.
15. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. – 1993. – 62, № 6. – С. 579.
16. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Карасев В.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2008. – № 6. – С. 1168.
17. Glowka M.L., Martynowski D., Kozłowska K. // J. Mol. Struct. – 1999. – 474. – P. 81.