

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
2,2-ДИФТОР-4-(4'-ФЕНИЛФЕНИЛ)-6-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА ($C_6H_5C_6H_4COCHCOCH_3BF_2$)

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

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 8 июля 2009 г.

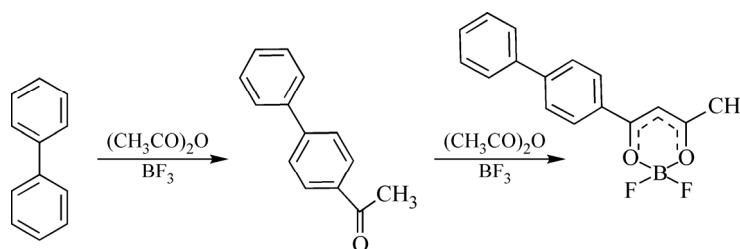
Определена кристаллическая структура 2,2-дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина ($C_6H_5C_6H_4COCHCOCH_3BF_2$) (1). Показано влияние π -стекинг-взаимодействия на люминесцентные свойства 1 при 300 и 77 К.

Ключевые слова: β -дикетонаты дифторида бора, 2,2-дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин, кристаллическая структура, эксимеры, люминесценция.

β -Дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах [1]. 2,2-Дифтор-4-(4'-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин ($C_6H_5C_6H_4COCHCOCH_3BF_2$) (1) является представителем класса бензоилацетонатов дифторида бора, имеющих заместитель в фенильном кольце. Ранее нами было исследовано влияние α -заместителя на спектрально-люминесцентные свойства кристаллических бензоилацетонатов дифторида бора [2]. Изменение объема алкильного заместителя, не влияющего на люминесцентные свойства одиночной молекулы, приводит к изменению супрамолекулярной архитектуры кристалла, при этом значительно меняются люминесцентные свойства кристаллов [3]. Обнаружено, что спектр люминесценции кристаллов 1 батохромно смещен относительно других исследованных бензоилацетонатов. В связи с этим представляет интерес исследование причин батохромного смещения спектра люминесценции. Предполагаемые причины: 1) изменение супрамолекулярной архитектуры кристалла; 2) увеличение π -электронной системы молекулы. Попытка выявить возможное доминирующее влияние одной из них является целью настоящего РСА исследования кристаллов соединения 1.

Экспериментальная часть.

Соединение 1 синтезировали методом двойного ацилирования, пропуская через раствор дифенила в уксусном ангидриде газообразный трифторид бора [4]. Кристаллы соединения 1 для РСА получали перекристаллизацией из толуола при медленном охлаждении раствора.



Спектры люминесценции при 300 и 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1 ($\lambda_{\text{возб}} = 365$ нм). Кинетику затухания люминесценции измеряли на лазерном пикосекундном спектрофлуориметре FluoTime 200 (PicoQuant).

Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker при температуре 293(2) К. Сбор экспериментальных данных с кристаллов проведен тре-

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

Т а б л и ц а 1

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

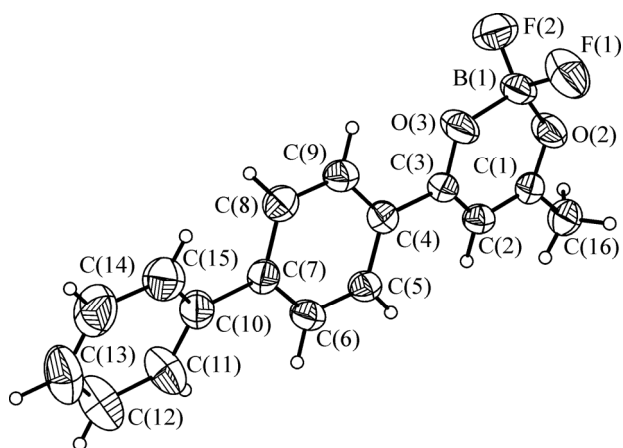
Параметр	Значение
Эмпирическая формула	C ₁₆ H ₁₃ BF ₂ O ₂
Молекулярная масса	286,07
Излучение, длина волны, Å	0,71073
Пространственная группа	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8,233(1), 12,410(2), 13,592(2)
β, град.	91,347(2)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	1388,4(3), 4
ρ _{выч.} , г/см ³	1,369
μ, мм ⁻¹	0,106
<i>F</i> (000)	592
Размеры кристалла, мм	0,21×0,12×0,10
Область сбора данных по θ, град.	2,22—30,06
Интервалы индексов отражений	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -15 ≤ <i>k</i> ≤ 17, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Измерено отражений	10864
Независимых отражений	40242 [<i>R</i> (int) = 0,0366]
Комплектность, %	98,9
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
<i>S</i>	0,944
<i>R</i> -факторы по <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> 1 = 0,0449, <i>wR</i> 2 = 0,1181
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0862, <i>wR</i> 2 = 0,1368
Коэффициент экстинкции	0,0019(17)
Остаточная электронная плотность (max/min), е/Å ⁻³	0,188 / -0,172

мя группами по 906 кадров в каждой при значениях углов φ = 0, 90 и 180° соответственно, ω-сканировании с шагом 0,2° и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены по программам [5]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [6]. Положения атомов водорода хорошо выявились на синтезах электронной плотности, однако принципиальной новизны не определили, и для дальнейшей работы использованы расчетные и уточненные по модели наездника. Кристаллохимическая информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 735612, откуда может быть получена по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные кристаллографические параметры исследуемого образца, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения структурных моделей методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, меж-атомные расстояния — в табл. 2. Структура молекулы **1** приведена на рис. 1.

Т а б л и ц а 2

Длины связей соединения **1** (*l*, Å)

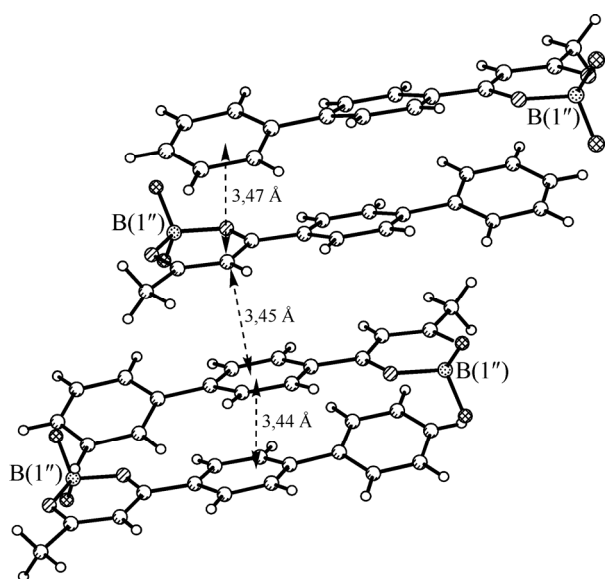
Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>	Связь	<i>l</i>
B(1)—F(1)	1,361(2)	C(2)—C(1)	1,370(2)	C(7)—C(6)	1,391(2)	C(11)—C(12)	1,383(2)
B(1)—F(2)	1,364(2)	C(2)—C(3)	1,379(2)	C(7)—C(8)	1,395(2)	C(13)—C(12)	1,356(3)
B(1)—O(2)	1,480(2)	C(4)—C(3)	1,468(2)	C(8)—C(9)	1,375(2)	C(13)—C(14)	1,372(3)
B(1)—O(3)	1,479(2)	C(4)—C(5)	1,394(2)	C(7)—C(10)	1,488(2)	C(15)—C(14)	1,381(2)
C(1)—O(2)	1,297(2)	C(4)—C(9)	1,391(2)	C(10)—C(11)	1,385(2)	C(1)—C(16)	1,481(2)
C(3)—O(3)	1,297(2)	C(5)—C(6)	1,377(2)	C(10)—C(15)	1,393(2)		

Рис. 1. Молекулярное строение соединения **1**

Обсуждение результатов. Основу 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 $67,56 (0,03)^\circ$. Таким образом в **1** имеет место паркетно-стопочная упаковка молекул. В трехмерный каркас бесконечные стопки молекул объединены преимущественно ван-дер-ваальсовым взаимодействием. Между молекулами соседних стопок наблюдаются бифуркатные связи $F \dots H$ и $O \dots H$, описанные для комплексов дифторида бора в работе [7].

Молекула **1** состоит из двух ароматических циклов и одного квазиароматического (хелатного) кольца. Связи $C-O$ и $C-C$ хелатного кольца попарно выровнены, длины связей соответствуют полуторным связям (см. табл. 2). Плоскости первого и второго фенильных колец находятся под углом $23,85^\circ$, а плоскости второго фенильного и хелатного колец — под углом $9,09^\circ$. Из анализа данных CCDC видно, что в кристаллическом состоянии молекула дифенила имеет угол между фенильными кольцами, когда одно из них участвует в образовании π -связей или участвует в π - π -стекинг-взаимодействии, например [8, 9]. В остальных случаях молекула дифенила плоская [10–12]. В соединении **1** связь $C(3)-C(4)$ короче, чем $C(7)-C(10)$ (см. табл. 2), что указывает на большее сопряжение между π -системами второго фенильного и хелатного колец, чем между двумя фенильными. Увеличенные длины связей $C-C$ второго фенильного кольца по сравнению с первым также указывает на малое участие π -электронов первого фенильного кольца в π -системе всей молекулы. Вероятно, при оценке влияния первого фенильного кольца как заместителя в бензоилацетонате дифторида бора следует оценивать только его индуктивный эффект. Действительно, удлинение π -системы молекулы должно привести к батохромному смещению максимума люминесценции одиночных молекул [13], а максимум полосы люминесценции разбавленного раствора **1** равен 425 нм, как и для бензоилацетонатов дифторида бора, имеющих в *para*-положении фенильного кольца алкильный заместитель [3].

Стопочный мотив представлен на рис. 2. В стопке наблюдаются два типа перекрывания: в одном случае в π -стекинг-взаимодействии участвуют все три кольца взаимодействующих молекул, а в другом — только хелатное и связанное с ним фенильное кольцо. Максимально π - π -стекинг-взаимодействие проявляется при полном перекрывании взаимодействующих молекул: вторые фенильные кольца компланарны и находятся на расстоянии $3,44 \text{ \AA}$. Между плоскостями первого фе-

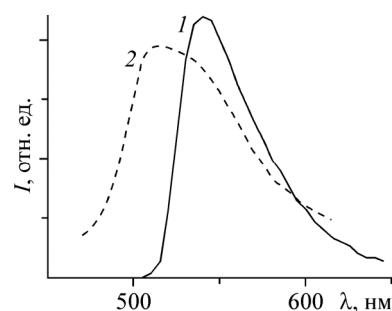


тонатов дифторида бора, имеющих в *para*-положении фенильного кольца алкильный заместитель [3].

Стопочный мотив представлен на рис. 2. В стопке наблюдаются два типа перекрывания: в одном случае в π -стекинг-взаимодействии участвуют все три кольца взаимодействующих молекул, а в другом — только хелатное и связанное с ним фенильное кольцо. Максимально π - π -стекинг-взаимодействие проявляется при полном перекрывании взаимодействующих молекул: вторые фенильные кольца компланарны и находятся на расстоянии $3,44 \text{ \AA}$. Между плоскостями первого фе-

Рис. 2. Стопочный фрагмент в кристалле **1**

Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов **1**: 300 К — (1), 77 К — (2)



нильного и хелатного колец, находящимися друг к другу под углом $14,76^\circ$, расстояние составляет $3,47\text{—}4,02 \text{ \AA}$. При неполном перекрытии плоскости фенильного и хелатного колец, участвующих в π -стекинг-взаимодействии, расположены под углом $9,39^\circ$ и расстояние между ними составляет $3,45\text{—}3,62 \text{ \AA}$. Все типы π -стекинг-взаимодействия способствуют образованию предэксимерных мест в кристалле **1** [14].

Эффективное π — π -стекинг-взаимодействие в кристаллах **1** обуславливает значительный батохромный сдвиг полосы люминесценции кристаллов **1** относительно других исследованных бензоилацетонатов [15]. Различные типы π — π -стекинг-взаимодействия способствуют существованию в кристалле **1** нескольких люминесцентных центров. Действительно, как показало исследование кинетики затухания люминесценции, кинетика двухэкспоненциальна с временем жизни $\tau_1 = 19,0 \text{ нс}$ (23,92 %) и $\tau_2 = 5,5 \text{ нс}$ (76,08 %). Наличие двух люминесцирующих центров также подтверждается измерениями спектра люминесценции при низких температурах (рис. 3): при понижении температуры наблюдается отчетливый гипсохромный сдвиг максимума спектра люминесценции (30 нм) и появляется вторая полоса. Как показано ранее [16], подобные изменения в спектре люминесценции происходят в том случае, когда при понижении температуры до 77 К основную роль в стекинг-взаимодействии играют силы отталкивания, что препятствует возникновению эксимерной флуоресценции. В кристаллах **1** расстояние между вторыми фенильными кольцами при полном перекрытии соседних молекул ($3,44 \text{ \AA}$) соответствует минимальному межмолекулярному расстоянию, на котором возможно эксимерообразование [17]. Вероятно, температурное сжатие кристалла при охлаждении до 77 К приводит к уменьшению этого расстояния, усилению межмолекулярного отталкивания и гипсохромному смещению спектра люминесценции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β -дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006.
2. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // Известия АН. Сер. хим. – 2000. – № 6. – С. 1030.
3. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E. // J. Fluor. – 2003. – **13**. – P. 157.
4. Рейтов В.А., Гухман Е.В. // Журн. общ. химии. – 1999. – **69**, № 10. – С. 1672.
5. Bruker, SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
6. Sheldrick G.M. SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
7. Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J. // Langmuir. – 2006. – **22**. – P. 4750.
8. Lipka A., Mootz D. // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1978. – **440**. – P. 217.
9. Morris R.E., Aird R.E., del Socorro Murdoch P. // J. Med. Chem. – 2001. – **44** – P. 3616.
10. Charbonneau G.P., Delugeard Y. // Acta Crystallogr. Sec. B. – 1976. – **32**. – P. 1420.
11. Noordik J.H., Schreurs J., Gould R.O. et al. // J. Phys. Chem. – 1978. – **82** – P. 1105.
12. Pasimeni L., Guella G., Corvaja C. et al. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. – 1983. – **91**. – P. 25.
13. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. – М.: Химия, 1984.
14. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах: Явления локализации и поляризации. – Рига: Зинатне, 1988.
15. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – № 6. – С. 1030.
16. Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е., Буквецкий Б.В. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 12. – С. 2192.
17. Glowka M.L., Martynowski D., Kozłowska K. // J. Mol. Struct. – 1999. – **474**. – P. 81.