

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

КРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
2,2-ДИФТОР-4-(9Н-ФЛУОРЕН-2-ИЛ)-6-МЕТИЛ-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА

© 2011 Б.В. Буквецкий*, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник

Институт химии Дальневосточного отделения РАН

Статья поступила 28 марта 2010 г.

Определена кристаллическая структура 2,2-дифтор-4-(9Н-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина ($C_{13}H_9COHCOCH_3BF_2$) (**1**). Проведено сопоставление структурных и спектрально-люминесцентных характеристик **1** и его электронного аналога — 2,2-дифтор-4-(4-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина ($C_6H_5C_6H_4COHCOCH_3BF_2$).

Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, 2,2-дифтор-4-(9Н-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборин, кристаллическая структура, люминесценция.

Влияние стерического фактора на спектральные свойства давно привлекает внимание исследователей [1, 2]. Для β-дикетонатов дифторида бора, имеющих в своем составе сложные α-заместители, влияние стерического фактора подразумевает под собой несколько аспектов: 1) возможность вращения α-заместителя в растворе и газовой фазе; 2) способность к образованию эксимеров и эксиплексов в концентрированных растворах; 3) особенности кристаллического строения.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование спектральных свойств и кристаллического строения двух представителей класса ярко люминесцирующих соединений — β-дикетонатов дифторида бора [3, 4], имеющих одинаковую π-систему: 2,2-дифтор-4-(9Н-флуорен-2-ил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина (**1**), атомная структура кристаллов которого представляется в работе, и 2,2-дифтор-4-(4-фенилфенил)-6-метил-1,3,2-диоксаборина ($C_6H_5C_6H_4COHCOCH_3BF_2$) (**2**) (схема 1), структура кристаллов которого описана в работе [5].

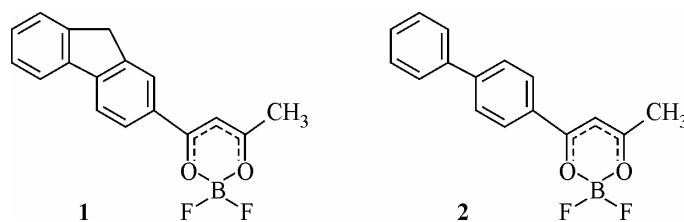
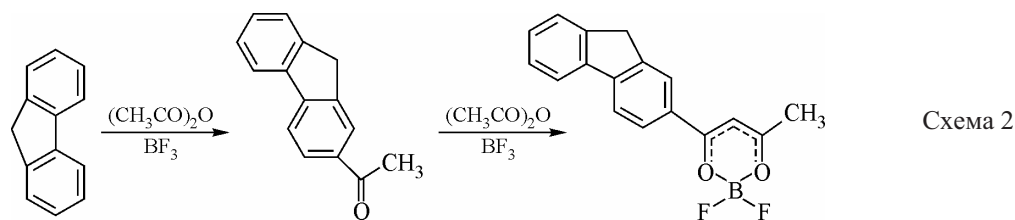


Схема 1

Экспериментальная часть. Соединение **1** получали методом двойного ацилирования флуорена (схема 2). Раствор 41,5 г флуорена в 150 мл уксусного ангидрида при интенсивном перемешивании насыщали газообразным трехфтористым бором, поддерживая температуру реакционной смеси ниже 60 °С. Цвет реакционной смеси становился желтым, затем коричневым, после чего смесь быстро закристаллизовывалась. Осадок промывали на фильтре сначала уксусной кислотой, затем водой. Перекристаллизацию проводили из тетрагидрофурана и хлористого метилена. Выход 40,2 г (54,0 %), $T_{пл}$ 260 °С.

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



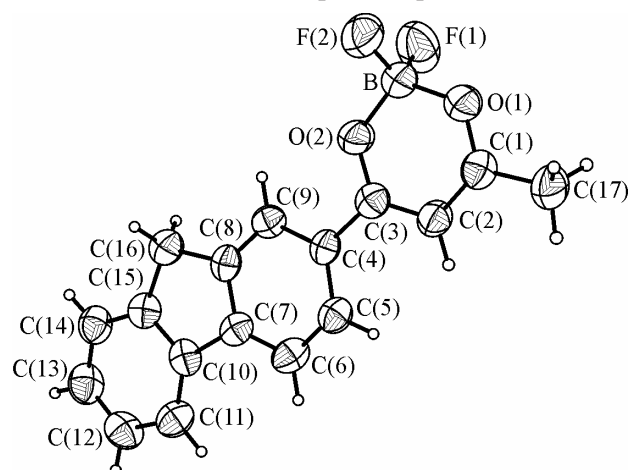
Соединение **2** синтезировали аналогично **1** по методике, приведенной в работе [6].

Спектры люминесценции при 300 К регистрировались на спектрометрах СДЛ-1 ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$); Shimadzu-RF5301. Кинетику затухания люминесценции измеряли на лазерном пико-секундном 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 тремя группами по 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0, 90$ и 180° , 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 структурные амплитуды проведены по программам [7]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [8]. Положения атомов водорода хорошо определялись на синтезах электронной плотности, однако принципиальной новизны не внесли, и для дальнейшей работы использовались позиции H, рассчитанные и уточненные по модели "наездника". Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 751758, откуда может быть получена по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Основные кристаллографические параметры исследуемых образцов, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения модели структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, межатомные расстояния — в табл. 2. Строение молекулы **1** и расположение соседних молекул в стопке приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Результаты и их обсуждение. 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 $46,13(0,02)^\circ$. Таким образом, в **1** имеет место паркетно-стопочная упаковка молекул (см. рис. 2).

В молекуле **1** связи C—O и C—C хелатного кольца попарно выровнены, длины связей соответствуют полуторным связям (см. табл. 2), что указывает на сильное π -сопряжение в хелатном кольце и позволяет рассматривать его как квазиароматическое. В отличие от молекулы соединения **2**, где плоскости первого и второго



фенильных колец находятся под углом $23,85^\circ$ [5], а плоскости второго фенильного и хелатного колец — под углом $9,09^\circ$, молекула **1** является плоской. Метиленовый мостик, соединяющий фенильные кольца в молекуле **1** (см. рис. 1), приводит к усилению π — π -взаимодействия между ними по сравнению с **2**. С точки зрения строения молекулы это проявляется в уменьшении длины связи C—C между фенильными кольцами.

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

Т а б л и ц а 1

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

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	C ₁₇ H ₁₅ BF ₂ O ₂
Молекулярная масса	298,08
Длина волны, Å	0,71073
Пространственная группа	P2(1)/c
a, b, c, Å	7,728(1), 13,627(2), 13,364 (2)
β, град.	94,438(4)
V, Å ³ , Z	1403,1(4), 4
ρ _{выч} , г/см ³	1,411
μ, мм ⁻¹	0,108
F(000)	616
Размеры кристалла, мм	0,18 × 0,10 × 0,05
Область сбора данных по θ, град.	2,14—21,71
Интервалы индексов отражений	-8 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -13 ≤ l ≤ 13
Измерено отражений	7504
Независимых отражений	1644 [R(int) = 0,0323]
Комплектность, %	99,5
Метод уточнения	МНК по F ²
S	1,069
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0,0364, wR2 = 0,0782
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0605, wR2 = 0,0937
Коэффициент экстинкции	0,0005(8)
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ⁻³	0,210 / -0,130

В молекуле **2** для фенильных колец, находящихся под углом друг другу, длина связи между ними составляет 1,488(2) Å, а связь C(7)—C(10) между фенильными кольцами, лежащими в одной плоскости — 1,474(4) Å. Молекулы **1** и **2** имеют одинаковую π-систему (являются электронными аналогами) (см. схему 1), но усиление сопряжения между фенильными кольцами и невозможность вращения фенильных колец относительно связи C(7)—C(10) в молекуле **1** приводит к понижению энергии ВЗМО и НСМО и, как следствие, к батохромному сдвигу спектров поглощения (рис. 3) и люминесценции разбавленных растворов **1** относительно **2** (рис. 4). При повышении концентрации растворов **1** и **2** до C = 10⁻³ моль/л (насыщенный раствор **1** и **2**

Т а б л и ц а 2

Длины связей d (Å) соединения **1**

Связь	d	Связь	d	Связь	d	Связь	d
B(1)—F(1)	1,365(4)	C(4)—C(3)	1,464(4)	C(8)—C(9)	1,385(3)	C(10)—C(11)	1,390(4)
B(1)—F(2)	1,363(4)	C(4)—C(5)	1,392(3)	C(8)—C(7)	1,396(3)	C(15)—C(14)	1,372(4)
B(1)—O(1)	1,470(4)	C(4)—C(9)	1,394(3)	C(8)—C(16)	1,498(3)	C(15)—C(16)	1,518(4)
B(1)—O(2)	1,470(4)	C(2)—C(1)	1,369(4)	C(7)—C(10)	1,474(4)	C(13)—C(14)	1,370(4)
O(1)—C(1)	1,295(3)	C(6)—C(7)	1,371(3)	C(1)—C(17)	1,487(4)	C(13)—C(12)	1,378(4)
O(2)—C(3)	1,303(3)	C(6)—C(5)	1,382(4)	C(10)—C(15)	1,387(4)	C(11)—C(12)	1,389(4)
C(3)—C(2)	1,373(3)						

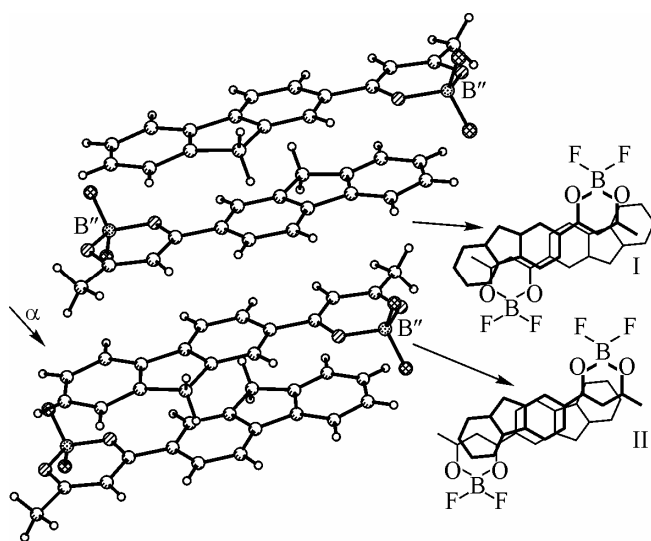


Рис. 2. Стопочный фрагмент в кристалле **1**. На вставке показаны типы перекрытия молекул

3,52 Å. В случае I (см. рис. 2) перекрытие π -систем соседних молекул практически отсутствует, поэтому из набора стекинг-взаимодействий реализуется взаимодействие С—Н... π . В случае II (см. рис. 2) наблюдаются и π — π -, и С—Н... π -взаимодействия, что в совокупности с межплоскостным расстоянием 3,52 Å способствуют формированию предэксимерных мест в кристаллах **1**. Основные условия формирования эксимеров (фотовозбужденных димеров) в кристаллах: расстояние между соседними молекулами 3,4—3,6 Å, компланарное расположение и перекрытие π -систем соседних молекул [10]. Как и в случае других компланарных β -дикетонатов дифторида бора, имеющих эффективное π — π -перекрытие соседних молекул в кристаллах [11—13], люминесценция кристаллов **1** является эксимерной. Действительно, эксимерная флуоресценция обнаружена уже в растворах при $C = 10^{-3}$ моль/л, спектр люминесценции bathochromно смещен относительно спектра разбавленного раствора (разница между максимумами 100 нм) (см. рис. 4), время жизни эксимерной флуоресценции в насыщенном растворе и в кристалле (2,8 и 2,6 нс соответственно). Bathochromное смещение флуоресценции кристаллов **1** относительно **2** (см. рис. 4), вероятно, обусловлено более эффективным перекрытием π -систем компланарных (в отличие от **2**) соседних молекул **1** в кристалле, что приводит к понижению энергии эксимера, и совместно с понижением энергии ВЗМО и НСМО отдельных молекул **1** относительно **2** приводит к bathochromному смещению максимума спектра люминесценции кристаллов **1** относительно **2**.

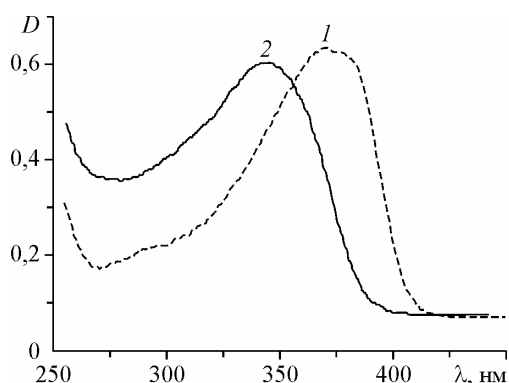


Рис. 3. Спектры поглощения в дихлорметане для соединений **1** и **2**

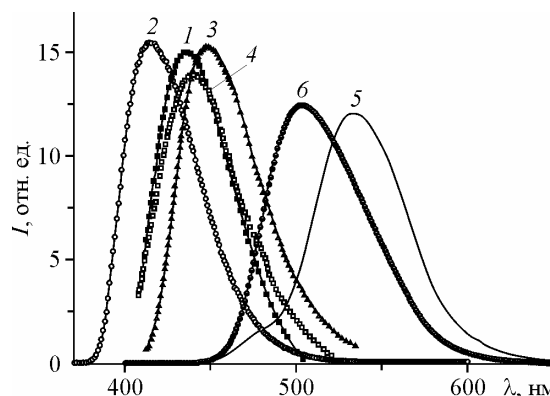


Рис. 4. Спектры люминесценции: **1** и **2** для растворов соединений **1** и **2** в дихлорметане с $C = 10^{-4}$ моль/л соответственно; **3** и **4** — с $C = 10^{-3}$ моль/л; **5** и **6** — для кристаллов **1** и **2** соответственно

Таким образом, РСА исследование показало, что введение метиленового мостика между фенильными кольцами при переходе от дифенильного α -заместителя β -дикетонатого цикла к флуореновому приводит к выравниванию молекулы хелата дифторида бора и, как следствие, к: 1) понижению энергии ВЗМО и НСМО **1** по сравнению с **2** и батохромному сдвигу спектров поглощения и люминесценции одиночных молекул; 2) более эффективному перекрыванию π -систем близлежащих молекул **1** в возбужденном состоянии (образованию эксимеров) в кристалле, что совместно с понижением энергии ВЗМО и НСМО **1** приводит к батохромному смещению максимума спектра люминесценции кристаллов **1** относительно **2**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haucke G., Czerney P., Ilge H.-D. et al.* // J. Mol. Struct. – 1990. – **219**. – P. 411.
2. *Аверьянов Е.М.* Стерические эффекты заместителей и мезоморфизм. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. *Gerasova A.O., Mykola P. et al.* // Dyes Pigments. – 2008. – **79**, N 3. – P. 252.
4. *Maticka J.D., Hale J.M., Ohir S. et al.* // Chemphyschem. – 2010. – **11**, N 1. – P. 130.
5. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, N 4. – С. 812 – 815.
6. *Реутов В.А., Гухман Е.В.* // Журн. общ. химии. – 1999. – **69**, № 10. – С. 1672.
7. *Bruker* (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
8. *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.
9. *Gordon M., Ware W.R.* (Ed.) The exciplex. – New York, San Francisco, London: Academic Press Inc., 1975.
10. *Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А.* // Успехи химии. – 1993. – **62**, № 6. – С. 579.
11. *Gorlitz G., Hartmann H., Kossanyi J. et al.* // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1998. – **102**, N 10. – P. 1449 – 1458.
12. *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Kaidalova T.A. et al.* // J. Lumines. – 2008. – **128**, N 11. – P. 1799.
13. *Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al.* // J. Lumines. – 2010. – **130**, N 5. – P. 756.