

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА 3-ФЕНИЛТИОПЕНТАН-2,4-ДИОНАТА ДИФТОРИДА БОРА.
π-СТЕКИНГ-ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА**© 2007 **Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник*, В.Е. Карасев***Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток**Статья поступила 30 января 2007 г.**С доработки — 4 мая 2007 г.*

Определена кристаллическая структура 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора. Прослежена взаимосвязь структуры и люминесцентных свойств в ряду ацетилацетонатов дифторида бора (ацетилацетонат, фенилацетилацетонат, фенилтиоацетилацетонат). Показано, что наличие π-стекинг-взаимодействия в кристаллах фенилтиоацетилацетоната дифторида бора приводит к росту интенсивности и батохромному сдвигу полосы флуоресценции.

Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, кристаллическая структура, люминесценция.

β-Дикетонаты дифторида бора представляют собой хелаты, в которых в качестве лиганда выступает енольная форма β-дикетона, в качестве комплексообразователя — катион дифторида бора. β-Дикетонатный цикл является одним из строительных блоков при синтезе глубоко окрашенных органических красителей, например, соединений содержащих стирильную группу [1] или природных куркуминов [2]. В отличие от соответствующих 1,3-дикарбонильных соединений, β-дикетонаты дифторида бора обладают интенсивной люминесценцией как в растворах, так и в кристаллах [3]. В предыдущих работах [4, 5] нами начато исследование взаимосвязи природы люминесценции и кристаллического строения β-дикетонатов дифторида бора. Настоящая работа является продолжением этих исследований и посвящена исследованию атомной структуры кристаллов 3-фенилтиопентан-2,4-дионата дифторида бора (AASPhBF₂).

Экспериментальная часть. Синтез AASPhBF₂. Смесь 13 г фенилтиоацетилацетона, 24 мл борнобутилового эфира и 11,4 мл эфирата трифторида бора кипятили 30 мин в 20 мл толуола. Выпавшие кристаллы отфильтровали, промыли эфиром и перекристаллизовали из смеси толуол—гексан. Выход 7,4 г (48 %), $T_{пл}$ 71—72 °С.

Спектры люминесценции при 300 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1.

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, 906 и 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0, 90$ и 180° соответственно, ω-сканировании 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 проведены по программам [6]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [7]. 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". Основные кристаллографические параметры, характеристики рентгеновского дифракционного

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

Т а б л и ц а 1

Кристаллографические данные, характеристики дифракционного эксперимента и параметры уточнения структуры соединения AASPhBF₂

Параметр	Значение
Эмпирическая формула	C ₁₁ H ₁₁ BF ₂ O ₂ S
Молекулярная масса	256,07
Излучение, длина волны	0,71073 Å
Пространственная группа	P2(1)/n
a, b, c, Å	8,9705(8), 13,0045(12), 11,0767(10)
β, град.	105,514(2)°
V, Å ³ , Z	1245,1(2), 4
ρ _{выч.} , г/см ³	1,241
μ, мм ⁻¹	0,270
F(000)	480
Размеры кристалла, мм	0,25 × 0,35 × 0,35
Область сбора данных по θ	2,47—24,16°
Интервалы индексов отражений	-10 < h < 10, -13 < k < 14, -12 < l < 12
Измерено отражений	8762
Независимых отражений	1986 [R(int) = 0,0322]
Комплектность, %	99,8 %
Метод уточнения	МНК по F ²
S	1,020
R-факторы по I > 2σ(I)	R1 = 0,0366, wR2 = 0,0982
R-факторы по всем отражениям	R1 = 0,0467, wR2 = 0,1083
Коэффициент экстинкции	0,0061(17)
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ⁻³	0,241 / -0,202

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов и их эквивалентные изотропные температурные параметры соединения AASPhBF₂

Атом	x	y	z	U(eq)	Атом	x	y	z	U(eq)
S	0,13615(9)	0,72639(5)	0,53579(5)	0,0839(3)	C(4)	-0,0308(3)	0,8924(2)	0,3435(3)	0,0974(9)
B	0,2149(4)	0,7804(2)	0,1495(3)	0,0744(7)	C(5)	0,3400(3)	0,5901(2)	0,4097(2)	0,0893(8)
F(1)	0,1492(2)	0,7495(2)	0,0309(1)	0,1151(6)	C(6)	0,2447(2)	0,8243(2)	0,6313(2)	0,0592(5)
F(2)	0,3341(2)	0,8467(1)	0,1589(2)	0,1140(6)	C(7)	0,3441(3)	0,8913(2)	0,5952(2)	0,0717(6)
O(1)	0,2718(2)	0,6897(1)	0,2285(1)	0,0702(4)	C(8)	0,4223(3)	0,9645(2)	0,6782(2)	0,0775(7)
O(2)	0,0953(2)	0,8346(1)	0,1961(1)	0,0729(4)	C(9)	0,4036(3)	0,9712(2)	0,7971(2)	0,0774(7)
C(1)	0,2570(2)	0,6797(2)	0,3403(2)	0,0592(5)	C(10)	0,3067(3)	0,9039(2)	0,8329(2)	0,0766(7)
C(2)	0,1658(2)	0,7471(2)	0,3871(2)	0,0567(5)	C(11)	0,2265(3)	0,8313(2)	0,7515(2)	0,0677(6)
C(3)	0,0810(2)	0,8214(2)	0,3079(2)	0,0622(5)					

эксперимента и детали уточнения структуры методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, координаты атомов и их эквивалентные изотропные тепловые параметры — в табл. 2, межатомные расстояния и валентные углы в табл. 3. Структура молекул AASPhBF₂ и расположение их в элементарной ячейке приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Обсуждение результатов. Структура кристаллов AASPhBF₂ островного типа и построена из обособленных молекул указанного состава, объединенных в трехмерный каркас ван-дер-

Длины связей d , Å и валентные углы ω , град. соединения AASPhBF₂

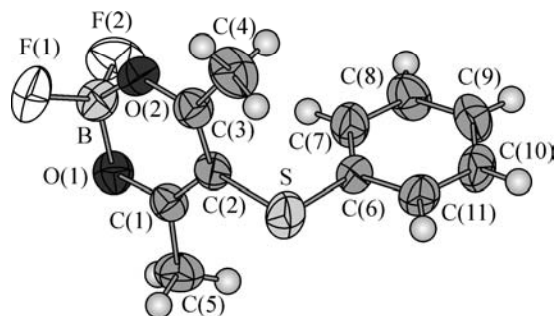
Связь	d	Связь	d	Связь	d
F(1)—В	1,350(3)	C(1)—C(5)	1,482(3)	C(7)—C(8)	1,377(3)
F(2)—В	1,356(3)	C(2)—C(1)	1,390(3)	C(8)—C(9)	1,374(3)
O(1)—В	1,476(3)	C(3)—C(2)	1,387(3)	C(10)—C(9)	1,365(3)
O(2)—В	1,486(3)	C(3)—C(4)	1,492(3)	C(11)—C(10)	1,369(3)
O(1)—C(1)	1,287(2)	C(6)—C(7)	1,380(3)	S—C(2)	1,758(2)
O(2)—C(3)	1,291(2)	C(6)—C(11)	1,388(3)	S—C(6)	1,771(2)
Угол	ω	Угол	ω	Угол	ω
F(1)—В—F(2)	113,2(2)	O(1)—C(1)—C(5)	114,3(2)	C(2)—C(3)—C(4)	123,9(2)
F(1)—В—O(1)	109,3(2)	O(2)—C(3)—C(2)	121,4(2)	C(3)—C(2)—C(1)	118,8(2)
F(2)—В—O(1)	108,8(2)	O(2)—C(3)—C(4)	114,7(2)	C(7)—C(6)—C(11)	119,1(2)
F(1)—В—O(2)	108,1(2)	C(1)—C(2)—S	120,3(2)	C(8)—C(7)—C(6)	119,8(2)
F(2)—В—O(2)	107,5(2)	C(3)—C(2)—S	120,3(2)	C(9)—C(8)—C(7)	120,8(2)
O(1)—В—O(2)	109,9(2)	C(2)—S—C(6)	104,7(1)	C(9)—C(10)—C(11)	120,9(2)
C(1)—O(1)—В	122,9(2)	C(7)—C(6)—S	125,2(2)	C(10)—C(9)—C(8)	119,3(2)
C(3)—O(2)—В	122,4(2)	C(11)—C(6)—S	115,7(2)	C(10)—C(11)—C(6)	120,1(2)
O(1)—C(1)—C(2)	121,1(2)	C(2)—C(1)—C(5)	124,5(2)		

ваальсовым взаимодействием. В бесконечном ансамбле размещения в кристалле все молекулы AASPhBF₂ в направлении [101] посредством π -стекинг-взаимодействия дикетонатного и фенильного колец соседних молекул объединены в бесконечные цепи. Такие цепи в структуре соединения выделяют и слой их залегания параллельный кристаллографической плоскости (010). Размноженные винтовой осью второго порядка в направлении кристаллографической оси u слои составляют трехмерный каркас повторяемости кристалла.

В молекуле AASPhBF₂ связи С—О и С—С борсодержащего цикла попарно выравнены (см. табл. 3) аналогично другим β -дикетонатам дифторида бора [4, 5, 8, 9], что является следствием делокализации электронной плотности О—С—С—С—О хелатного цикла. Сопоставление строения молекулы AASPhBF₂ с другими ацетилацетонатами дифторида бора (рентгеноструктурные исследования проведены только для ацетилацетоната (AABF₂) [5] и фенилацетилацетоната (AASPhBF₂) [10]) показало, что увеличение объема заместителя в положении 3 пентандиона Н < Ph < SPh приводит к увеличению длины связи С—С хелатного цикла 1,36, 1,38, 1,39 Å соответственно.

Из общего положения симметрии обособленной молекулы положение плоскости фенильного кольца AASPhBF₂ должно быть близким к перпендикулярному плоскости хелатного цикла, как и в случае AASPhBF₂ [10], однако торсионный угол C(1)C(2)SC(6) составляет 108,4°. Причину такого разворота дикетонатного кольца по оси C(2)S можно усматривать в объединении молекул AASPhBF₂ в бесконечную цепочку посредством π -стекинг-взаимодействия копланарных дикетонатного и фенильного колец соседних молекул.

В [5] было отмечено, что в AABF₂ центральный атом С приподнят над плоскостью молекулы, в AASPhBF₂ все атомы углерода хелатного цикла лежат в одной плоскости, что приводит к увеличению π -сопряжения в β -дикетонатном цикле и,

Рис. 1. Молекулярное строение AASPhBF₂

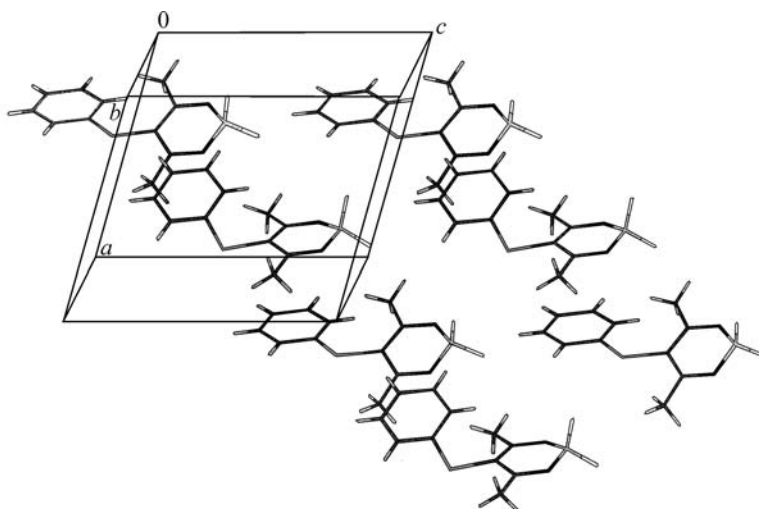


Рис. 2. Упаковка молекул AASPhBF₂ в кристалле

соответственно, к росту интенсивности флуоресценции APhBF₂ по сравнению с AABF₂ в 2,6 раза и батохромному смещению максимума полосы флуоресценции с 450 до 467 нм. Максимальная интенсивность флуоресценции в ряду ацетилацетонатов наблюдается для AASPhBF₂ (в 4 раза выше по сравнению с AABF₂), при этом максимум люминесценции смещается до 485 нм и появляется вторая полоса с максимумом 568 нм.

В описанных ранее ацетилацетонатах (AABF₂, APhBF₂) структура кристаллов представлена обособленными молекулами при практически отсутствующем стекинг-взаимодействии соседних молекул [5, 10]. В отличие от них, в кристалле AASPhBF₂ молекулы выстраиваются в зигзагообразные цепочки (см. рис. 2), в которых происходит эффективное π-стекинг-взаимодействие дикетонатного и фенильного колец соседних молекул, расстояние между которыми составляет 3,54 Å. Обращает на себя внимание факт, что плоскости перекрывающихся колец практически параллельны. Таким образом, только в структуре AASPhBF₂ реализуются условия для образования эксимеров, что и объясняет относительный рост интенсивности люминесценции и появление второй полосы в длинноволновой области [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 07-03-007-61.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Reynolds G.A., Van Allan J.A., Seidel A.K. // J. Heterocyclic Chem. – 1979. – 16. Mar. – P. 369 – 370.
2. Spicer G.S., Strickland I.D. // J. Chem. Soc. – 1952. – P. 4644 – 4650.
3. Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // Изв. АН. Сер. хим. – 2000. – № 6. – С. 1030 – 1033.
4. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Там же. – 2001. – № 9. – С. 1535 – 1538
5. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – 72, № 5. – С. 790 – 793.
6. Bruker (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART System. – Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
7. 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.
8. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E. // J. Fluor. – 2003. – 13. – P. 157 – 162.
9. Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V. et al. // Z. Krist. – 1997. – 212. – S. 372 – 376.
10. Hursthouse M.B., Emsley J., Ma L., Harman. Private Communication, 2003 // The Cambridge Structural Database. ConQuest 1.6.
11. Барашков Н.Н., Сахно Т.В., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Успехи химии. – 1993. – 62, № 6. – С. 579 – 593.