

УДК 535.37:546.27

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 2,2-ДИФТОР-4,6-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-1,3,2-ДИОКСАБОРИНА

© 2012 Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко*, А.Г. Мирочник, А.Ю. Белолипец

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток

Статья поступила 24 января 2011 г.

С доработки — 11 апреля 2011 г.

Исследовано кристаллическое строение 2,2-дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборина ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{BF}_2$) при T 296 и 156 К, спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и растворов различной концентрации.

Ключевые слова: β -дикетонаты дифторида бора, 2,2-дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборин, кристаллическая структура, люминесценция, H - и J -агрегаты, квантово-химическое моделирование.

β -Дикетонаты дифторида бора интенсивно люминесцируют как в растворах, так и в кристаллах [1]. Эти соединения находят применение в молекулярной электронике как обладающие нелинейными оптическими свойствами [2], двухфотонным поглощением [3, 4] и фотопроводимостью [5].

2,2-Дифтор-4,6-(4-метилфенил)-1,3,2-диоксаборин ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCHCO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{BF}_2$) (**1**) является представителем класса дибензоилметанатов дифторида бора, имеющих заместители в фенильных кольцах. Ранее нами были подробно исследованы спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и растворов дибензоилметаната дифторида бора ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{BF}_2$) [6]. Введение метильного заместителя, как показано на примере бензоилацетонатов дифторида бора [7], приводит к изменению супрамолекулярной архитектуры кристалла, при этом значительно меняются люминесцентные свойства кристаллов. В данной работе исследованы влияние кристаллического строения **1** на спектрально-люминесцентные свойства кристаллов и изменение спектральных свойств с повышением концентрации растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединение **1** синтезировали ацилированием толуола смешанным ангидридом трифторуксусной и малоновой кислот [8] (схема 1). Кристаллы **1** для РСА получали перекристаллизацией из толуола при медленном охлаждении раствора.

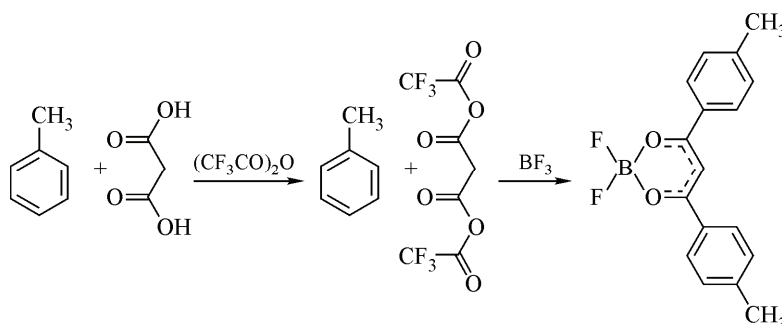


Схема 1

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

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические данные, характеристики рентгеноструктурного эксперимента
и детали уточнения структуры соединения 1*

Параметр	Значение	
Температура, К	296	156
Формула	$C_{17}H_{15}BF_2O_2$	$C_{17}H_{15}BF_2O_2$
Молекулярная масса	300,10	300,10
Пространственная группа	$C2/c$	$C2/c$
$a, b, c, \text{Å}$	15,726(2), 7,053(1), 13,598(1)	15,332(2), 6,988(1), 13,564(1)
β , град.	96,158(2)	95,517(2)
Z	4	4
$d_{\text{выч}}$, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	1,329	1,378
μ , мм^{-1}	0,101	0,105
$F(000)$	624	624
Размер кристалла, мм	0,35×0,15×0,09	0,35×0,15×0,09
Область сбора данных по θ , град.	2,61—23,15	2,67—31,40
Интервалы индексов отражений	$-17 \leq h \leq 17, -7 \leq k \leq 7,$ $-15 \leq l \leq 15$	$-22 \leq h \leq 22, -10 \leq k \leq 9,$ $-19 \leq l \leq 19$
Измер. / независ. отражений	4718 / 2113 ($R_{\text{int}} = 0,0251$)	8231 / 4317 ($R_{\text{int}} = 0,0306$)
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	1234	2416
Переменных уточнения	202	202
S	1,084	1,020
R -факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R1 = 0,0377, wR2 = 0,0829$	$R1 = 0,0516, wR2 = 0,1110$
R -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0875, wR2 = 0,1069$	$R1 = 0,1151, wR2 = 0,1394$
Коэффициент экстинкции	0,0012(3)	0,0000(2)
Остаточная электронная плотность (min/max), $\text{e}/\text{Å}^3$	0,119 / -0,109	0,300 / -0,238

Спектры люминесценции кристаллов регистрировали на спектрометре СДЛ-1 (ЛОМО) при 300 и 77 К, источником возбуждения служила лампа ДРШ-250, фильтр УФС-6 ($\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$); спектры возбуждения люминесценции и люминесценции растворов и кристаллов при 300 К — на спектрофлуориметре Shimadzu-RF5301. Времяразрешенные спектры люминесценции измеряли на приборе FluoTime 200 (PicoQuant). Для исследования соединения **1** методом времяразрешенной спектроскопии использовали кристалл с размерами $10 \times 1,35 \times 0,6 \text{ мм}$.

Полное рентгеноструктурное исследование проведено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker при температурах 296(2) и 156(2) К. Сбор экспериментальных данных с кристаллов проведен тремя группами по 906 кадров при значениях углов φ 0, 90 и 180° ω -сканированием 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 [9]. Структура определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам [10]. Положения атомов водорода хотя и выявлялись на синтесах электронной плотности, однако не определили принципиальной новизны и для дальнейшей работы были использованы расчетные и уточненные по модели "наездника".

Основные кристаллографические параметры исследуемого образца, характеристики рентгеновского дифракционного эксперимента и детали уточнения структурной модели методом наименьших квадратов приведены в табл. 1, важнейшие длины связей — в табл. 2. CIF-файлы, содержащие полную информацию по исследованной структуре, были депонированы в CCDC

Длины связей (Å) соединения 1

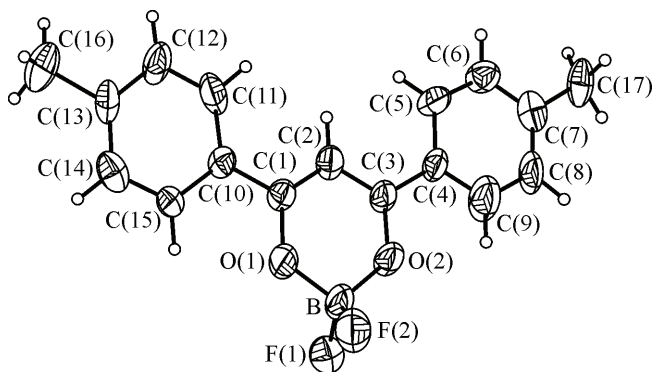
Связь	$T = 296$ К	$T = 156$ К	Расчет	Связь	$T = 296$ К	$T = 156$ К	Расчет
B—F(1)	1,360(8)	1,355(6)	1,38	C(5)—C(6)	1,401(4)	1,408(3)	1,38
B—F(2)	1,364(8)	1,390(6)		C(6)—C(7)	1,351(4)	1,386(3)	1,39
B—O(1)	1,426(7)	1,473(6)	1,50	C(7)—C(8)	1,354(5)	1,418(3)	1,39
B—O(2)	1,528(7)	1,493(6)		C(7)—C(17)	1,516(4)	1,507(3)	1,51
O(1)—C(1)	1,303(3)	1,293(2)	1,30	C(8)—C(9)	1,380(4)	1,355(3)	1,38
O(2)—C(3)	1,299(3)	1,311(3)		C(10)—C(11)	1,385(4)	1,398(3)	1,39
C(1)—C(2)	1,422(4)	1,422(4)	1,39	C(10)—C(15)	1,422(4)	1,422(3)	1,40
C(1)—C(10)	1,443(5)	1,445(3)	1,46	C(11)—C(12)	1,356(4)	1,360(3)	1,38
C(2)—C(3)	1,307(5)	1,346(4)	1,39	C(12)—C(13)	1,393(4)	1,393(3)	1,39
C(3)—C(4)	1,501(3)	1,493(3)	1,46	C(13)—C(14)	1,367(5)	1,339(4)	1,39
C(4)—C(9)	1,327(4)	1,349(3)	1,39	C(13)—C(16)	1,505(4)	1,506(3)	1,51
C(4)—C(5)	1,373(4)	1,378(3)	1,40	C(14)—C(15)	1,361(4)	1,405(3)	1,38

при $T = 296$ К под номером 23428, при $T = 156$ К под номером 23429, откуда могут быть свободно получены по запросу на следующем интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Модельные квантово-химические расчеты одиночной и совокупности нескольких молекул дитолуилметаната дифторида бора были проведены с использованием программного комплекса Gamess [11] методом ОХФ ССП (ограниченного Хартри—Фока самосогласованного поля) в базе 6-311G(p, d) в экспериментальной геометрии. Геометрия молекулы полностью оптимизирована в симметрии C_{2v} . Сравниваются значения полной энергии, ВЗМО, НСМО и дипольного момента молекул.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный РСА показывает, что, несмотря на наличие в обоих фенильных кольцах в *para*-положении одинаковых заместителей (метильных групп), в кристалле молекула 1 является несимметричной (рис. 1). При комнатной температуре длины связей С—С между фенильными кольцами и хелатным циклом составляют 1,443 и 1,501 Å. Фенильное кольцо C(4)—C(9), связанное с хелатным циклом одинарной связью, развернуто относительно хелатного на $5,52^\circ$ и представляет собой искаженный шестиугольник, причем связи C(4)—C(9), C(8)—C(9), C(6)—C(7) ближе по длине к двойным, чем к полуторным (см. табл. 2). Фенильное кольцо C(10)—C(15), сопряженное с хелатным, развернуто относительно хелатного на $4,63^\circ$, является симметричным и имеет длины связи близкие к расчетным (см. табл. 2). Хелатное кольцо также представляет собой искаженный шестиугольник: C(1)—C(2) 1,422, а C(2)—C(3) 1,307; B—O(1) 1,426, B—O(2) 1,528 Å.



Искажение молекулы, имеющей одинаковые α -заместители, может иметь различные причины: 1) борсодержащий цикл может образовывать общую π -систему с одним α -заместителем, а второй α -заместитель вносит незначительный вклад в π -систему молекулы [12, 13]; 2) геометрический фактор (небольшое искажение молекулы происходит вследствие достижения

Рис. 1. Структура молекулы 1

Т а б л и ц а 3

Расчет полной энергии одиночных молекул и димеров ДТМВF₂ и энергии образования димеров

Система	Значение полной энергии E , ат. ед.	ΔE при образовании димера, ат. ед.
Мономер оптимизация	-1026,24598	—
	$T = 156$ К	
Мономер	-1025,97827	—
Димер "голова—голова"	-2051,95976	-0,00322
Димер "голова—хвост"	-2051,96476	-0,00822
	$T = 296$ К	
Мономер	-1025,96354	—
Димер "голова—голова"	-2051,93168	-0,00460
Димер "голова—хвост"	-2051,96476	-0,03768

плотнейшей упаковки молекул в кристалле [14]). В качестве примера можно указать на результаты работы [7], где обсуждено влияние алкильного заместителя в *para*-положении фенильного кольца бензоилацетонатов дифторида бора на строение кристаллов. В [7] показано, что когда заместителем является атом водорода, молекулы в стопке размножены зеркально-поворотной осью второго порядка, диполи соседних молекул направлены антипараллельно; когда заместитель — метильная группа, для достижения плотнейшей упаковки изменяется ориентация молекул, при этом диполи соседних молекул параллельны; а когда заместитель — этильная группа, в отличие от предыдущих двух случаев, молекула становится неплоской (происходит разворот фенильного кольца относительно хелатного).

Проведен расчет оптимальной геометрии молекулы **1** методом RHF/6-311G(*p,d*). По результатам расчетов молекула имеет симметрию C_{2v} . Расчетные и экспериментальные значения длин связей приведены в табл. 2, значения полной энергии молекул в расчетной и экспериментальной геометрии — в табл. 3. Значение полной энергии молекулы **1** с экспериментальной геометрией при $T = 296$ К выше, чем в геометрии C_{2v} , на 0,28244 ат. ед. (см. табл. 3). При взаимодействии двух соседних искаженных молекул как в стопке, так и в слое наблюдается выигрыш в энергии порядка 0,0046—0,03768 ат. ед. (см. табл. 3). Следовательно, на основании квантово-химических расчетов можно говорить о том, что для одиночной молекулы **1** энергетически выгодно существование в симметричной форме, а искажение геометрии молекулы в кристалле является результатом плотнейшей упаковки. В кристалле искаженные молекулы **1** стабилизируются межмолекулярным взаимодействием.

В кристалле **1** молекулы расположены слоями, молекулы в соседних слоях расположены антипараллельно (рис. 2). Внутри слоя, вдоль оси *b*, наблюдается взаимодействие между атомами фтора одной молекулы и атомами водорода Н(5) и Н(11) соседней молекулы. Между слоями наблюдаются С—Н... π и π — π -стекинг-взаимодействия. Каждая молекула связана с двумя молекулами из верхнего и двумя из нижнего слоев. π — π -Взаимодействие наблюдается при перекрывании фенильных колец соседних молекул с расстоянием 3,58 Å при 300 К (3,46 Å при 156 К), что способствует образованию эксимеров в возбужденном состоянии. Наблюдается С—Н... π взаимодействие между метильной группой и фенильным и хелатным кольцами (метильные группы находятся на расстоянии меньшем суммы ван-дер-ваальсовых радиусов от фенильного и хелатного колец разных молекул) (см. рис. 2).

При понижении температуры до 156 К происходит уменьшение параметра кристаллической решетки *a* на 0,4 Å и небольшая деформация сдвига. При этом усиливается межмолекулярное взаимодействие: метильная группа (С(17)), взаимодействующая с фенильным кольцом, участвует и в образовании связи с атомом фтора из молекулы нижнего слоя (Н(17А))...F(2))

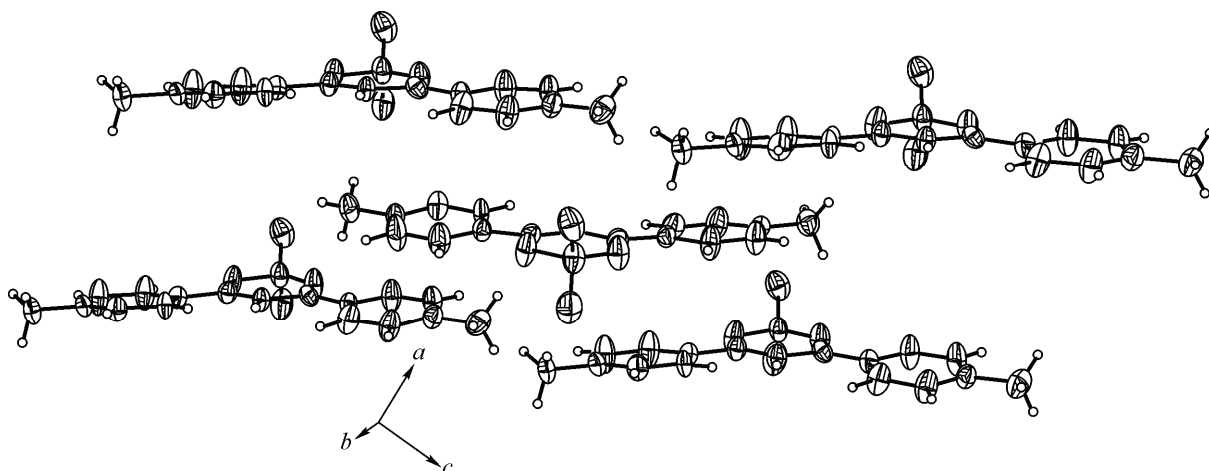
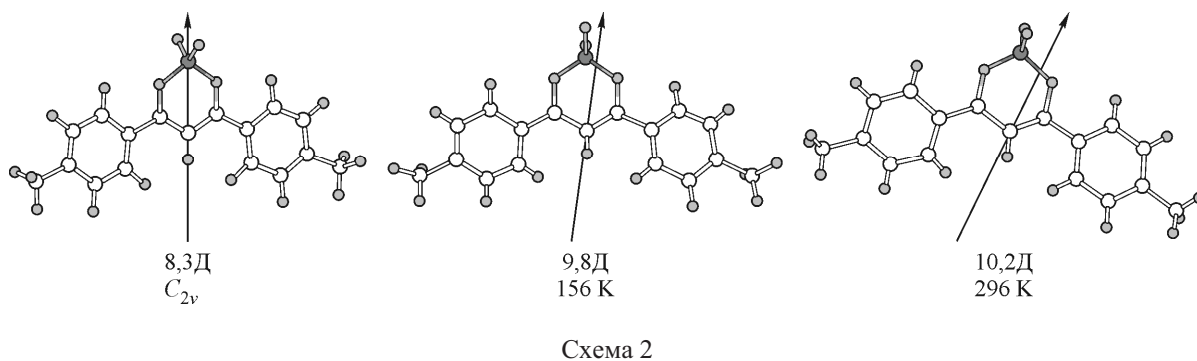
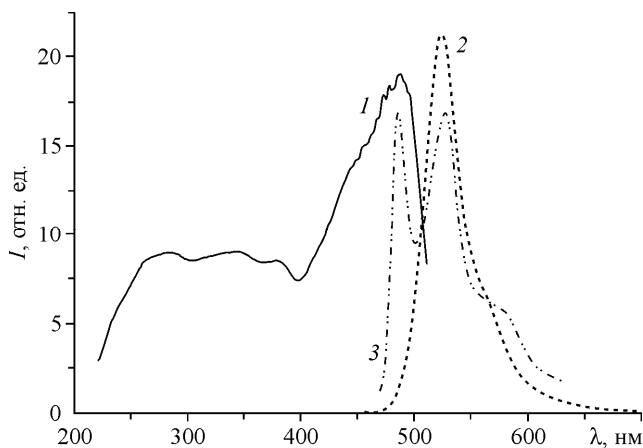


Рис. 2. Взаимное расположение молекул в **1**

(см. рис. 2). Изменение кристаллической упаковки при понижении температуры до 156 К (параметры приведены в табл. 1) приводит к изменению строения молекулы: происходит увеличение некоторых длин связей (см. табл. 2), способствующее повышению симметрии молекулы. Как следствие, понижается полная энергия молекулы на 0,01473 ат. ед. по сравнению с полной энергией молекулы, геометрия которой определена при 296 К, при этом уменьшается дипольный момент молекулы и изменяется его направление (схема 2). Это подтверждает вывод о влиянии кристаллической упаковки на симметрию молекулы.



Кристаллы **1** при комнатной температуре люминесцируют зеленым цветом, при этом спектр люминесценции (СЛ) представляет собой широкую несимметричную полосу с максимумом 520 нм, при разложении спектрального контура СЛ на составляющие компоненты получаем две полосы с максимумами 520 и 546 нм. В спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) при комнатной температуре наблюдается группа полос в области 250—400 нм и интенсивная полоса с максимумом 485 нм (рис. 3). Батохромное сме-



максимум 520 нм, при разложении спектрального контура СЛ на составляющие компоненты получаем две полосы с максимумами 520 и 546 нм. В спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) при комнатной температуре наблюдается группа полос в области 250—400 нм и интенсивная полоса с максимумом 485 нм (рис. 3). Батохромное сме-

Рис. 3. Люминесцентные спектры кристаллов **1**: спектр возбуждения люминесценции при 300 К (1), спектры люминесценции при 300 К (2) и при 77 К (3)

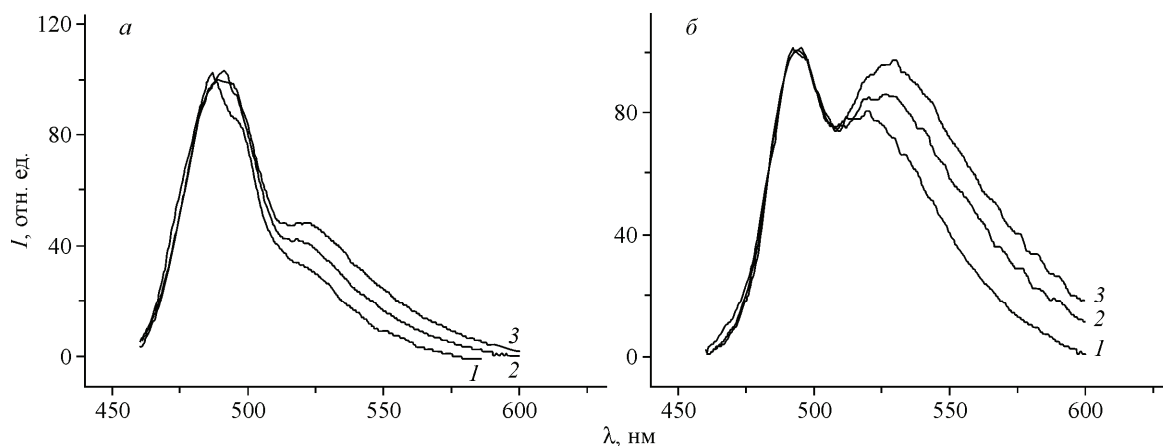


Рис. 4. Времяразрешенные спектры люминесценции кристалла **1**: при расположении плоскости детектора параллельно оси *b* кристалла (*a*): 1 — 0; 2 — 0,2; 3 — 0,8 нс; при расположении плоскости детектора перпендикулярно оси *b* кристалла (*б*): 1 — 0,3; 2 — 1; 3 — 1,5 нс

щение максимума СВЛ с увеличением длины волны люминесценции ($\lambda_{\text{люм}} = 520$, $\lambda_{\text{возб}} = 484$; $\lambda_{\text{люм}} = 560$, $\lambda_{\text{возб}} = 490$ нм) указывает на существование нескольких люминесцентных центров в кристалле **1**. Существование нескольких эмиссионных центров в кристалле подтверждается и времяразрешенными СЛ. Регистрацию спектра проводили при двух положениях кристалла: ось *b* параллельна плоскости детектора (*a*); ось *b* перпендикулярна плоскости детектора (*б*). В обоих случаях интенсивность коротковолновой полосы с максимумом 490 нм с течением времени не изменяется, а длинноволновой (520 нм) — повышается (рис. 4). При расположении плоскости детектора параллельно оси *b* интенсивность коротковолновой полосы в конечном спектре значительно выше, чем длинноволновой (см. рис. 4, *a*). При расположении плоскости детектора перпендикулярно оси *b* — интенсивность длинноволновой компоненты также увеличивается с течением времени, но в конечном спектре интенсивности обеих полос равны (см. рис. 4, *б*), вероятно, это происходит за счет самопоглощения коротковолнового излучения в кристалле.

При охлаждении кристалла до 77 К зеленый цвет люминесценции изменяется на аквамаринный: в коротковолновой части спектра появляется полоса с максимумом 485 нм (см. рис. 3).

Как ранее было показано [15—17], люминесценция кристаллов β -дикетонатов дифторида бора может иметь различную природу: люминесценция одиночных молекул [16], эксимеров [17] и более сложных агрегатов [15]. Для определения природы люминесценции в кристаллах **1** было проведено исследование люминесценции растворов различной концентрации.

В растворах **1** в дихлорметане наблюдается изменение СВЛ и СЛ в зависимости от концентрации (рис. 5). При концентрации $8 \cdot 10^{-6}$ М СВЛ совпадает со спектром поглощения, а СЛ зеркально симметричен СВЛ (см. рис. 5, *з*). При повышении концентрации до $8 \cdot 10^{-5}$ М в спектре возбуждения люминесценции повышается интенсивность полосы 295 нм и появляется новая полоса 422 нм, а в СЛ увеличивается интенсивность полосы 442 нм (см. рис. 5, *в*). Для выяснения природы новой полосы в СВЛ раствора **1** был записан трехмерный спектр в координатах "возбуждение люминесценции—люминесценция" с концентрацией $8 \cdot 10^{-5}$ М (рис. 6). Из рис. 6 видно, что полоса люминесценции 407 нм возбуждается только частью СВЛ до 400 нм, а полосой 422 нм возбуждается только длинноволновая полоса с максимумом люминесценции 442 нм. Следовательно, в растворе **1** в дихлорметане с концентрацией $8 \cdot 10^{-5}$ М уже появляется второй центр люминесценции, связанный с агрегацией молекул. При дальнейшем повышении концентрации до $8 \cdot 10^{-4}$ М в СВЛ остаются полосы 283, 304 и 433 нм, а в СЛ наблюдается bathochromное смещение максимума до 447 нм (см. рис. 5, *б*). При концентрации 1 0,02 М (насыщенный раствор) в СВЛ остается только узкая интенсивная полоса 460 нм, а максимум СЛ смещается до 470 нм.

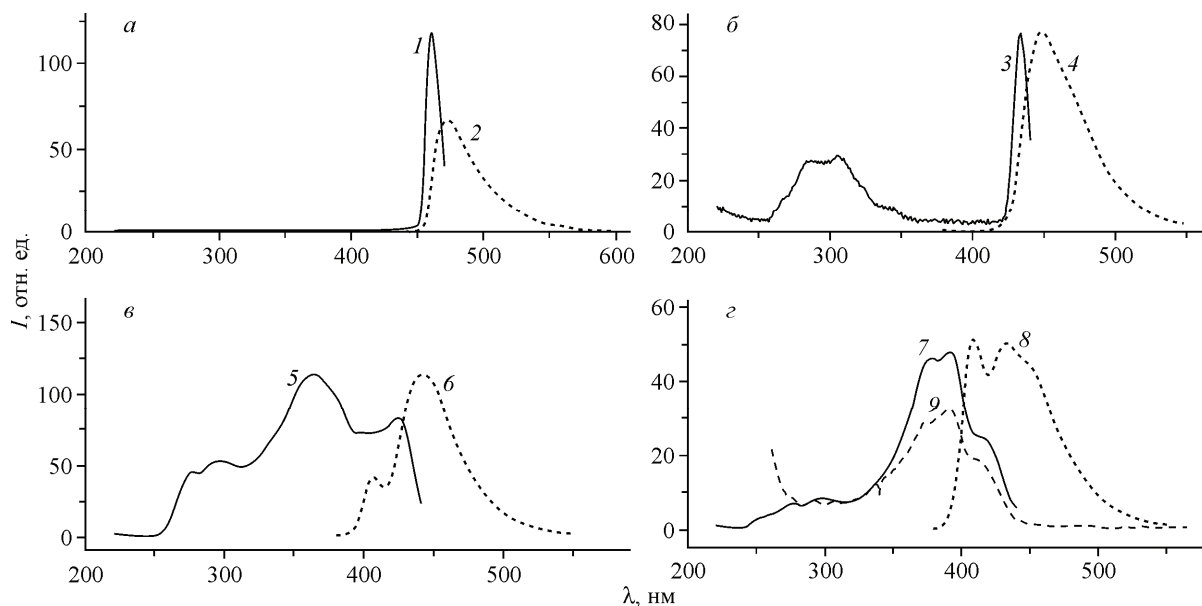
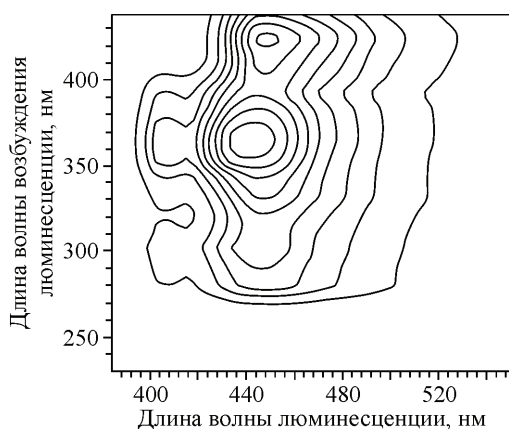


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции (1, 3, 5, 7), поглощения (9) и люминесценции (2, 4, 6, 8) растворов **1** в дихлорметане с концентрациями C : 0,02 (а); $8 \cdot 10^{-4}$ (б); $8 \cdot 10^{-5}$ (в); $8 \cdot 10^{-6}$ М (г)

Подобные изменения в спектрах поглощения или возбуждения характерны для образования H - и J -агрегатов [18]. При увеличении делокализации экситонов от минимального значения (случай димеров) до сотен мономеров наблюдается увеличение спектрального сдвига экситонной полосы (J или H) относительно полосы мономеров и уменьшение ее ширины, а также димеров "голова—хвост" за счет диполь-дипольного взаимодействия оказалось энергетически более выгодно, чем "голова—голова" (см. табл. 3), но при этом значительно увеличивается дипольный момент димера (с 10 до 21 Д). Вероятно, построение J -агрегатов происходит слоями (количество слоев кратно 2), каждый следующий слой направлен антипараллельно предыдущему, только в этом случае весь агрегат будет малополярным и его спектральные свойства не батохромное смещение практически резонансной ей полосы люминесценции [19]. В случае **1** H -агрегаты возбуждаются при 280—300 нм, а узкая полоса возбуждения J -агрегатов батохромно смещается от 422 до 460 нм при повышении концентрации от $8 \cdot 10^{-5}$ М до 0,02 М.

Как видно из табл. 4, полярность растворителя ($\epsilon_r(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 8,93$; $\epsilon_r(\text{CCl}_4) = 2,02$ [20]) влияет на положение максимумов полос СВЛ мономеров и H -агрегатов, но практически не влияет на положение максимумов полос люминесценции и возбуждения люминесценции J -агрегатов.



Положение полос СВЛ зависит только от концентрации вещества, т.е. от размера J -агрегатов. Эффект сольватации и полярность растворителя не играют роли при возбуждении J -агрегатов, вероятно, потому, что J -агрегаты представляют собой систему, где количество молекул **1**, взаимодействующих друг с другом, значительно превышает количество молекул, взаимодействующих с растворителем. В отличие от этого, одиночные молекулы и H -агрегаты подвергаются сольватации.

Рис. 6. Контурный профиль "возбуждение люминесценции—люминесценция" раствора **1** в дихлорметане $8 \cdot 10^{-5}$ М

Т а б л и ц а 4

Влияние среды на спектральные свойства растворов ДТМБФ₂

Растворитель	C, моль/л	Возбуждение			Люминесценция агрегатов $\lambda_{\text{агр}}$, нм
		$\lambda_{\text{мономер}}$, нм	$\lambda_{\text{H-агр}}$, нм	$\lambda_{\text{J-агр}}$, нм	
CH ₂ Cl ₂	$8 \cdot 10^{-5}$	376, 391			434
	$8 \cdot 10^{-4}$		294	422	439
	$8 \cdot 10^{-3}$		283, 304	433	447
CCl ₄	$2 \cdot 10^{-5}$	387			431
	$2 \cdot 10^{-4}$		318	426	439
	$2 \cdot 10^{-3}$			437	450

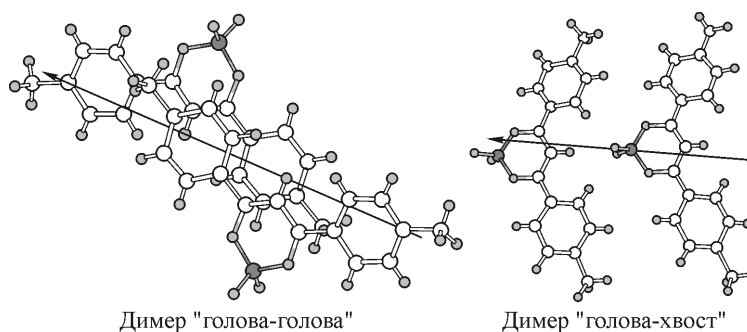


Схема 3

Димеры различного строения ("голова—голова" и "голова—хвост" (схема 3)) в основном состоянии были исследованы при помощи квантово-химического моделирования. Образование не будут зависеть от полярности растворителя. Предполагается, что слои молекул **1** смещены относительно друг друга по типу лестницы, аналогично расположению в кристалле (см. рис. 2).

При сравнении СВЛ растворов и кристаллов (см. рис. 3 и 5) обнаружено, что основная полоса в СВЛ кристаллов (485 нм) относится к возбуждению J-агрегатов. Учитывая, что полоса люминесценции J-агрегатов является практически резонансной полосе поглощения (возбуждения) [19], полосу люминесценции кристаллов **1** с максимумом 490 нм можно отнести к люминесценции J-агрегатов. Растущая длинноволновая полоса с максимумом 520 нм во времяразрешенном спектре люминесценции (см. рис. 4), вероятно, относится к люминесценции эксимеров, образованных возбужденными J-агрегатами с невозбужденными молекулами **1**.

Таким образом, сравнительное исследование кристаллов **1**, проведенное методами РСА, стационарной и времяразрешенной люминесцентной спектроскопии, выявило существенное влияние архитектуры кристалла на люминесцентные свойства. Обнаружено, что симметрия молекулы **1** существенно зависит от кристаллической упаковки, при понижении температуры искажение молекулы уменьшается. В кристалле **1** выявлены три различных эмиссионных процесса. Максимум спектра люминесценции кристаллов **1** при 296 К соответствует люминесценции эксимеров J-агрегатов с невозбужденными молекулами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Фотофизика и фотохимия β -дикетонатов дифторида бора. – Владивосток: Дальнаука, 2006.
2. Kammler R., Bourhill G., Jin Y. et al. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1996. – **92**, N 6. – P. 945.
3. Halik M., Wenseleer W., Grasso C. et al. // Chem. Comm. – 2003. – N 13. – P. 1490.
4. Zojer E., Wenseleers W., Halik M. et al. // ChemPhysChem. – 2004. – **5**, N 7. – P. 982.
5. WO 02/065600; Chem. Abstr. – 2003. – **137**. – P. 187010.
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. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Karasev V.E.* // J. Fluor. – 2003. – **13**. – P. 157.
8. *Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Karpenko A.A. et al.* // Lumines.– 2007. – **22**, N 3. – P. 195.
9. *Bruker* (1998), SMART and SAINT-Plus. Versions 5.0. Data Collection and Processing Software for the SMART Sistem. 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., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al.* // J. Comput. Chem. – 1993. – **14**. – P. 1347.
12. *Halik M.* 2,2-Difluor-1,3,2-(2H)dioxaborine als Bausteine zur Darstellung von langwellig absorbierenden Methinfarbstoffen. Diss. Dr. rer. nat. – Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität, 1998.
13. *Fabian J., Hartmann H.* Light absorption of organic colorants. – N. Y.: Springer-Verlag Heidelberg, 1980.
14. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971.
15. *Мирочник А.Г., Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Карасев В.Е.* // Изв. РАН, сер. хим. – 2005. – № 4. – С. 1032. [*Mirochnik A.G., Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Karasev V.E.* // Russ. Chem. Bull. – 2005. – **54**, N 4. – P. 1060.]
16. *Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г. и др.* // Изв. РАН, сер. хим. – 2009. – № 11. – С. 2174. [*Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al.* // Russ. Chem. Bull. – 2009. – **54**, N 11. – P. 2240.]
17. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Белолитцев А.Ю.* // Журн. структур. химии. – 2010. – **51**, № 3. – С. 563. [*Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu.* // J. Struct. Chem. – 2010. – **51**, № 3. – P. 545.]
18. *Шapiro Б.И.* // Успехи химии. – 2006. – **75**, № 5. – С. 484. [*Shapiro B.I.* // Rus. Chem. Review. – 2006. – **75**, N 5. – P. 433.]
19. *Mobius D.* // Adv. Matter. – 1995. – **7**, N 5. – P. 437.
20. *Рудаков О.Б.* Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. – Воронеж: ВГУ, 2003.