

02

## Люминесцентные свойства енаминдибензоилметанатов дифторида бора и их кислородных аналогов

© А.Г. Мирочник<sup>1</sup>, Г.О. Третьякова<sup>1,2</sup>✉, Е.В. Федоренко<sup>1</sup>, Н.Д. Подложнюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии Дальневосточного отделения РАН, 690022 Владивосток, Россия

<sup>2</sup> Дальневосточный федеральный университет, 690091 Владивосток, Россия

✉ e-mail: tretyakova.go@dvfu.ru

Поступила в редакцию 21.04.2020 г.

В окончательной редакции 24.11.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Исследованы люминесцентные свойства енаминдибензоилметанатов дифторида бора и их кислородных аналогов в растворах и кристаллах. При переходе от разбавленных растворов к концентрированным растворам и кристаллам наблюдается существенное батохромное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. Установлено, что люминесценция кристаллов и концентрированных растворов имеет эксимерную природу.

**Ключевые слова:** комплексы дифторида бора, люминесценция, эксимеры.

DOI: 10.21883/OS.2021.05.50886.136-20

### Введение

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора интенсивно люминесцируют как в растворах, так и в кристаллах в видимом и ближнем ИК спектральных диапазонах, что обуславливает усиливающийся интерес к изучению их фотофизических и фотохимических свойств в связи с возможностью использования в качестве лазерных красителей, компонентов солнечных коллекторов, в органических светодиодах, материалов для нелинейной оптики [1–7]. Внимание к  $\beta$ -дикетонатам дифторида бора привлекает способность данного класса соединений к фосфоресценции при комнатной температуре и обратимому термо- и механохромизму [8–11].

$\beta$ -Кетоиминаты дифторида бора являются структурными и электронными аналогами  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора. Азотсодержащие аналоги  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора — кетоиминаты и дииминаты — обладают достаточно слабой люминесценцией в разбавленных растворах [12,13], однако интенсивно люминесцируют в кристаллическом состоянии [12–15]. Благодаря способности к агрегационно- и кристаллизационно-индуцированной эмиссии и механохромизму  $\beta$ -кетоиминаты дифторида бора представляют собой перспективный класс люминофоров [13,14,16,17].

В продолжение наших работ по изучению взаимосвязи строения и спектрально-люминесцентных свойств  $\beta$ -кетоиминатов дифторида бора [18,19] в настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования  $\beta$ -кетоиминатов дифторида бора: 3-амино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора и 3-амино-1,3-бис(4-метилфенил)-проп-2-ен-1-оната дифторида бора и их кислородных аналогов.

### Экспериментальная часть

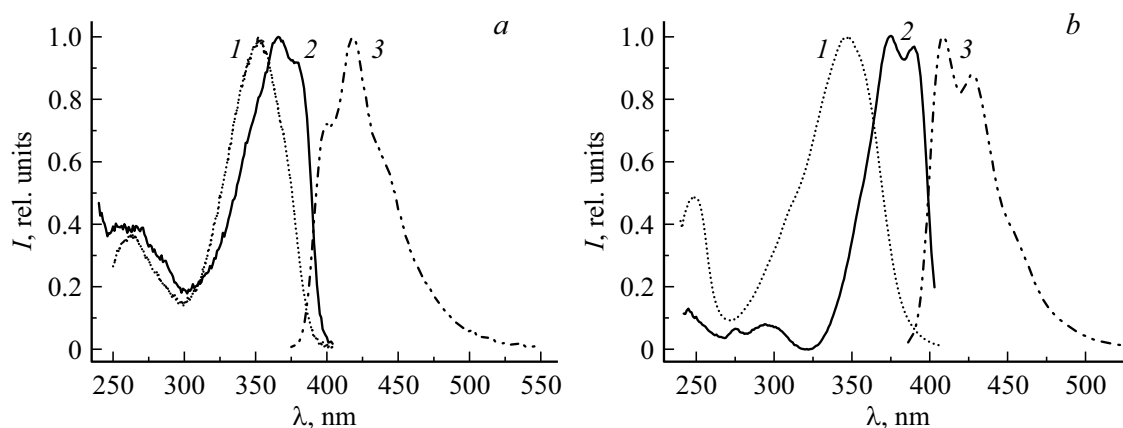
Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции записаны на спектрофлуориметре Shimadzu-RF 5301. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре Shimadzu-UV 2550. ИК спектры записывались на спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) в таблетках KBr. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H (400 MHz) были записаны на спектрометре BRUKER WH 400 в дейтерохлороформе с использованием тетраметилсилана в качестве стандарта.

Дибензоилметанат дифторида бора и 3-амино-1,3-дифенил-2-пропен-1-оната дифторида бора были синтезированы по методикам [20] и [18] соответственно. Синтез 1,3-бис(4-метилфенил)-пропан-1,3-дионата дифторида бора проводился по методике [21].

*Синтез 3-амино-1,3-бис(4-метилфенил)-проп-2-ен-1-она*

Смешали 0.5 g 1,3-бис(4-метилфенил)-пропан-1,3-дионата дифторида бора (0.0018 mol) и 0.4 ml 25% раствора аммиака (0.0027 mol) в 15 ml ацетонитрила, перемешивали в течение 9 h с добавлением по 0.5 ml 25% раствора аммиака через каждые 3 h при нагревании до 80°C. Реакционную смесь экстрагировали хлороформом, промыли водой. Органический слой осушили сульфатом натрия, растворитель упарили. Осадок перекристаллизовали (хлороформ/гексан), выход составил 74% (0.3358 g). Найдено, %: C 81.52, H 6.48, N 5.93. C<sub>17</sub>H<sub>17</sub>NO. Вычислено, %: C 81.24, H 6.82, N 5.57. ИК спектр (KBr), cm<sup>-1</sup>: 1691 ( $\nu$ C=O), 1641 ( $\nu$ C=N), 1583–1512 ( $\nu$ C-H(-Ar)|bf); спектр ПМР (CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ , ppm: 2.4 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 6.54 (s, 1H; ChH), 7.23–7.72 (m, 8H; ArH), 12.88 (s; NH).

*Синтез 3-амино-1,3-бис(4-метилфенил)-проп-2-ен-1-оната дифторида бора*

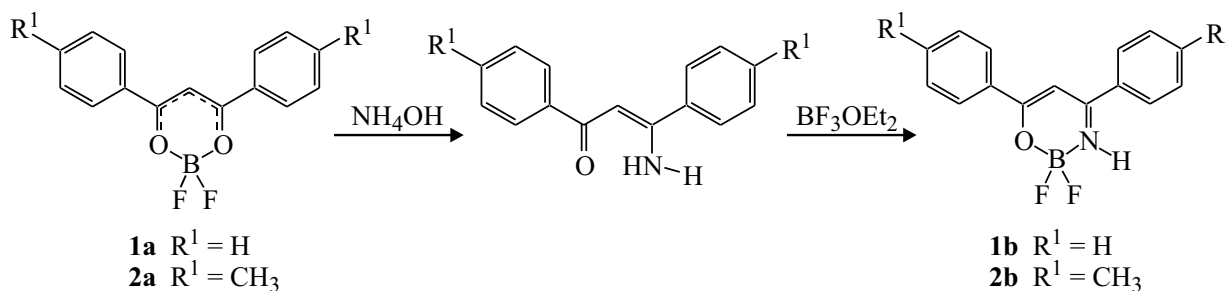


**Рис. 1.** Нормированные спектры поглощения (1), возбуждения люминесценции (2) и люминесценции (3) разбавленных растворов **1b** (a) и **2b** (b) ( $\text{CHCl}_3$ ,  $C = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ).

Смесь 0.143 g 3-амино-1,3-бис(4-метилфенил)-проп-2-ен-1-она (0.00057 mol) и 0.25 ml 46% раствора эфирата трифторида бора в 15 ml свежеперегнанного толуола перемешивали в течение 4 h, после чего раствор упарили. Остаток перекристаллизовали из изопропанола, выход составил 0.08 g (56%). Найдено, %: C 67.87, H 5.81, N 4.26.  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{NOBF}_2$ . Вычислено, %: C 68.26, H 5.39, N 4.68. ИК спектр (KBr),  $\text{cm}^{-1}$ : 1542 ( $\nu\text{C-H(-Ar)}$ ), 1014–1145 ( $\nu\text{O-B-F}$ ), 1608 ( $\nu\text{C=N}$ ), 1641 ( $\nu\text{C=O}$ ); спектр ПМР ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , ppm: 2.44 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 6.71 (s, 1H;  $\text{ChN}$ ), 7.33–7.80 (m, 8H;  $\text{ArH}$ ).

## Результаты и обсуждение

Кетоиминатные производные симметричных дибензолиметанатов были синтезированы в две стадии (схема). На первой стадии соответствующий дикетонат дифторида бора вводили во взаимодействие с раствором аммиака с получением кетоимина, на который затем действовали эфиром трифторида бора, молекула **2b** и ее кетоиминатный лиганд были получены впервые.



Схема

Спектральные характеристики растворов и кристаллов **1a**, **1b**, **2a** и **2b**

	Растворы ( $\text{CHCl}_3$ , $C = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ )		Кристаллы	
	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	$\lambda_{\text{ex}}$ , nm	$\lambda_{\text{lum}}$ , nm	$\lambda_{\text{lum}}$ , nm
<b>1a</b>	390	390	435	485
<b>1b</b>	350	380	420	490
<b>2a</b>	365	370	415	440, 470, 535
<b>2b</b>	350	370	420	430

В [18] исследовано кристаллическое строение молекулы **1b** и показано, что атом водорода енамино-группы препятствует расположению второго фенильного кольца в плоскости молекулы. В отличие от кислородных аналогов молекулы **1b** и **2b** неплоские, это проявляется в ослаблении  $\pi$ – $\pi$ -сопряжения в молекуле и гипсохромном смещении спектров поглощения **1b** и **2b** относительно их кислородных аналогов (таблица, рис. 1, a, b).

Спектры возбуждения люминесценции разбавленных растворов **1b** и **2b** существенно bathochromно смещены относительно их спектров поглощения и практически совпадают со спектрами поглощения и возбуждения люминесценции кислородных аналогов (рис. 1, таблица).

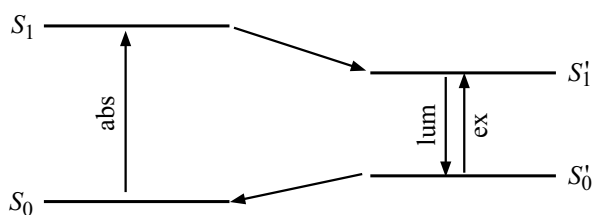


Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней в молекулах **1b** и **2b**.

Мы связываем это со значительным изменением геометрии молекулы при переходе в возбужденное состояние. Для **1b** квантово-химические расчеты показали [18], что при переходе из основного в возбужденное состояние молекула приобретает более плоское строение. Вероятно, в случае **2b** так же происходит изменение геометрии молекулы при фотовозбуждении, приводящее к тому, что молекула становится практически плоской. Так как на поглощение света (переход в возбужденное состояние) требуется значительно меньшее время ( $\sim 10^{-15}$  s), чем на возвращение молекулы из геометрии возбужденного состояния в геометрию исходного состояния ( $10^{-12}$ – $10^{-10}$  s), люминесцирующие молекулы в большинстве поглощают, находясь в геометрии  $S'_0$  (рис. 2). Особенно четко это проявляется для **2b** (рис. 1, b): спектры возбуждения люминесценции и люминесценции имеют колебательную структуру и зеркально симметричны, в то же время спектр поглощения имеет только один максимум и не симметричен спектру люминесценции. Благодаря значительной перестройке молекул при переходе в возбужденное состояние **1b** и **2b** имеют большой стоксов сдвиг.

При переходе от разбавленных растворов **2b** к более концентрированным наблюдается существенное bathochromное смещение максимумов спектров люминесценции и возбуждения люминесценции. Так, мак-

симумы спектров люминесценции и возбуждения люминесценции раствора с концентрацией, равной  $C = 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , bathochromно смещены на 30 nm относительно максимумов спектров разбавленных растворов. Подобная эволюция спектров люминесценции и возбуждения люминесценции обусловлена процессами агрегации и эксимерообразования, происходящими при концентрировании растворов [22].

Как было установлено ранее [18], для кристаллов **1a** и **1b** характерна эксимерная люминесценция *J*-агрегатов. При этом спектр люминесценции кристаллов **1b** гипсохромно смещен относительно спектра **1a** из-за менее эффективного перекрытия молекул **1b** в кристалле (рис. 3, a). Для спектров люминесценции **2a** и **2b** наблюдается подобная тенденция: спектры люминесценции кристаллов значительно смещены bathochromно относительно спектров разбавленных растворов (рис. 3, b).

Проведенные исследования позволили выявить некоторые общие закономерности, характерные для люминесценции кетиминатных производных дифензилолметанатов дифторида бора:

- 1) неплоское строение молекул обуславливает гипсохромное смещение спектров поглощения кетиминатов дифторида бора относительно спектров кислородных аналогов;
- 2) большее значение стоксова сдвига для кетиминатов дифторида бора по сравнению с дикетонатными аналогами;
- 3) эксимерную природу люминесценции кристаллов, гипсохромное смещение спектров люминесценции кристаллов кетиминатов дифторида бора относительно спектров кислородных аналогов.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований, проект № 18-33-00281 мол\_a.

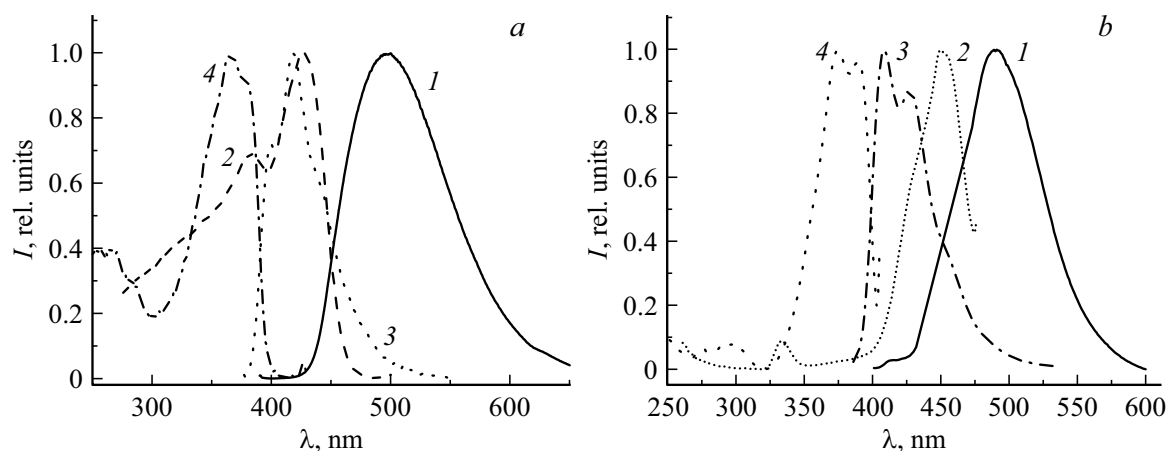


Рис. 3. Нормированные спектры возбуждения люминесценции (2, 4) и люминесценции (1, 3) растворов (3, 4) (CHCl $_3$ ,  $C = 10^{-6}$  mol L $^{-1}$ ) и кристаллов (1, 2): **1b** (a) и **2b** (b).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Kammler R., Bourhill G., Jin Y., Bröuchle C., Görlitz G., Hartmann H. // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. V. 92. P. 945. doi 10.1039/FT9969200945
- [2] Mayoral M.J., Ovejero P., Cano M., Orellana G. // *Dalton Trans.* 2011. V. 40. N 2. P. 377. doi 10.1039/C0DT00588F
- [3] Sánchez I., Campo J.A., Heras J.V., Cano M., Oliveira E. // *Inorg. Chim. Acta.* 2012. V. 38. N 1. P. 124. doi 10.1016/j.ica.2011.06.014
- [4] Giziroglu E., Nesrullajev A., Orhana N. // *J. Mol. Struct.* 2014. V. 1056–1057. P. 246. doi 10.1016/j.molstruc.2013.10.038
- [5] Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Калоша И.И., Меженцев В.А., Тищенко И.Г., Толкачев В.А., Тулач В.Я., Шкадаревич А.П. // *ЖПС.* 1985. Т. 42. № 1. С. 51.
- [6] Туранова О.А., Туранов А.Н., Лапаев Д.В., Гнездилов О.И., Лобков С.В., Галяметдинов Ю.Г. // *ЖОХ.* 2006. Т. 76. № 5. С. 767.
- [7] Туранова О.А., Гарифзянова Г.Г., Туранов А.Н. // *ЖОХ.* 2010. Т. 80. № 11. С. 1854.
- [8] Ilge H.D., Fabler D., Hartmann H. // *Z. Chem.* 1984. Bd. 24. S. 218.
- [9] Ilge H.D., Hartmann H. // *Z. Chem.* 1986. Bd. 26. H. 11. S. 399.
- [10] Gorlitz G., Hartmann H., Kossanyi J., Valat P., Wintgens V. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1998. V. 102. N. 10. P. 1449. doi 10.1002/bbpc.199800013
- [11] Мирочник А.Г., Гухман Е.В., Карасев В.Е., Жихарева П.А. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2000. В. 6. С. 1030.
- [12] Yoshii R., Hirose A., Tanaka K., Chujo Y. // *Chem. Eur. J.* 2014. V. 20. N 27. P. 8320. doi 10.1002/chem.201402946
- [13] Gao H., Xu D., Liu X., Han A., Zhou L., Zhang C., Li W. // *RSC Adv.* 2017. V. 7. N 3. P. 1348. doi 10.1039/C6RA25871A
- [14] Yoshii R., Nagai A., Tanaka K., Chujo Y. // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. N 14. P. 4506. doi 10.1002/chem.201203703
- [15] Ma R.-Z., Yao Q.-C., Yang X., Xia M. // *J. Fluorine Chem.* 2012. V. 137. P. 93. doi 10.1016/j.jfluchem.2012.03.006
- [16] Zhao J., Peng J., Chen P., Wang H., Xue P., Lu R. // *Dyes Pigm.* 2018. V. 149. P. 276. doi 10.1016/j.dyepig.2017.10.007
- [17] Zhou L., Xu D., Gao H., Han A., Yang Y., Zhang C., Liu X., Zhao F. // *RSC Adv.* 2016. V. 6. N 73. P. 69560. doi 10.1039/C6RA14595G
- [18] Fedorenko E.V., Tretyakova G.O., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Y., Svistunova I.V., Sazhnikov V.A., Atabekyan L.S. // *J. Fluoresc.* 2016. V. 26. N 5. P. 1839. doi 10.1007/s10895-016-1876-2
- [19] Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Beloliptsev A.Yu., Svistunova I.V., Tretyakova G.O. // *ChemPlusChem.* 2018. V. 83. N 3. P. 117. doi 10.1002/cplu.201800069
- [20] Карасев В.Е., Коротких О.А. // *Журн. неорг. химии.* 1986. Т. 31. В. 4. С. 869.
- [21] Reutov V.A., Gukhman E.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 1999. V. 69. P. 1603.
- [22] Fedorenko E., Mirochnik A., Beloliptsev A. // *J. Luminesc.* 2018. V. 196. P. 316. doi 10.1016/j.jlum.2017.12.071