

02

## Люминесценция дитолуилметаната дифторида бора. Образование J-агрегатов

© А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, А.Ю. Белолипецв

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,

690022 Владивосток, Россия

e-mail: gev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 27.05.2021 г.

В окончательной редакции 21.08.2021 г.

Принята к публикации 06.09.2021 г.

Изучены процессы формирования J-агрегатов при растворении кристаллов 2,2-дифторо-4,6-ди(4'-метилфенил)-1,3,2-диоксаборин (**1**) и последующей их диссоциации методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования. Показано, что в растворах **1** наблюдаются два люминесцентных центра: мономерной люминесценции и люминесценции J-агрегатов (дуальная люминесценция). С течением времени наблюдается эволюция спектров поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции, свидетельствующая о медленной диссоциации J-агрегатов.

**Ключевые слова:** люминесценция, спектры поглощения, комплексы дифторида бора, J-агрегаты.

DOI: 10.21883/OS.2022.02.52006.1717-21

### Введение

$\beta$ -Дикетонаты дифторида бора — это ярко люминесцирующие сильно полярные соединения, обладающие способностью к самоорганизации: эксимерообразованию [1,2], образованию гелей [3,4], образованию фотостабильных эксимеров [5] и эксиплексов [6] в полимерных матрицах. Способность к самоорганизации обуславливает такие свойства, как механохромизм, термохромизм [7,8], размернозависимая люминесценция [9]. В связи с этим вызывает интерес образование агрегатов молекулами  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора в растворах и полимерных матрицах и формирование новых люминесцентных центров на их основе.

Как правило [10,11], полоса поглощения агрегатов не наблюдается, но в спектре возбуждения люминесценции присутствует интенсивная длинноволновая полоса, соответствующая возбуждению слабосвязанных агрегатов, подобных описанным Вебером [12]. Ранее [13] нам удалось обнаружить соединение, для которого J-агрегаты регистрируются в спектрах поглощения, — 2,2-дифторо-4-метилнафто-[2,1-с]-1,3,2-диоксаборин. Это связано с тем, что молекула является жесткой (состоит из двух конденсированных ароматических колец и хелатного квазиароматического), не имеет объемных групп (или заместителей). В настоящем сообщении представлен еще один редкий (для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора) пример, позволяющий наблюдать образование J-агрегатов в растворе: 2,2-дифторо-4,6-ди(4'-метилфенил)-1,3,2-диоксаборин (**1**) (схема).

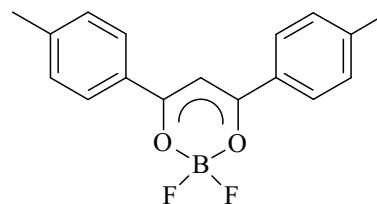


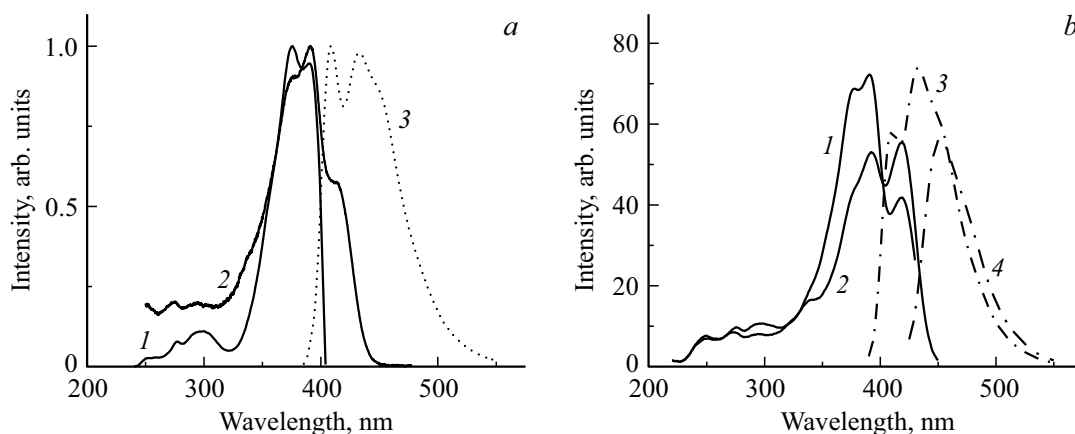
Схема.

### Экспериментальная часть

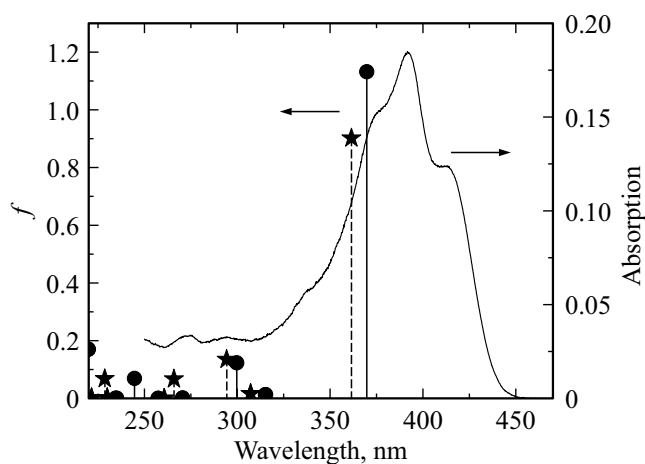
Для приготовления растворов использовали хлопчатобумажную формулу производства ЭКОС-1 без предварительной очистки. 2,2-Дифторо-4,6-ди(4'-метилфенил)-1,3,2-диоксаборин был получен и очищен по методике, приведенной в работе [14].

Спектры поглощения регистрировали на спектрометре Shimadzu UV-2550. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu-RF5301 в кюветах  $10 \times 10$  мм. При исследовании зависимости спектра люминесценции от длины волны возбуждающего света и спектров возбуждения люминесценции от длины волны регистрации люминесценции концентрированных растворов для исключения эффекта внутреннего фильтра спектры записывали при фронтальном расположении кюветы  $10 \times 1$  мм.

Модельные квантово-химические расчеты одиночной молекулы и димеров дитолуилметаната дифторида бора были проведены с использованием программного комплекса Gamess [15] методом ОХФ ССП (ограниченного Хартри–Фока самосогласованного поля) в базе 6-311G(p,d) с добавлением функционала плотности



**Рис. 1.** (а) Нормированные спектры поглощения раствора **1** в хлороформе: 1 —  $C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 2 —  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 3 — спектр люминесценции раствора с  $C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . (б) Спектры раствора **1** в хлороформе с  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; возбуждения люминесценции: 1 —  $\lambda_{\text{reg}} = 440 \text{ nm}$ , 2 —  $\lambda_{\text{reg}} = 470 \text{ nm}$ ; люминесценции: 3 —  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ , 4 —  $\lambda_{\text{ex}} = 417 \text{ nm}$ .



**Рис. 2.** Спектры поглощения раствора **1** в хлороформе: экспериментальный  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (сплошная кривая), рассчитанный для экспериментальной геометрии (звездочки), рассчитанный для оптимизированной геометрии (кружочки).

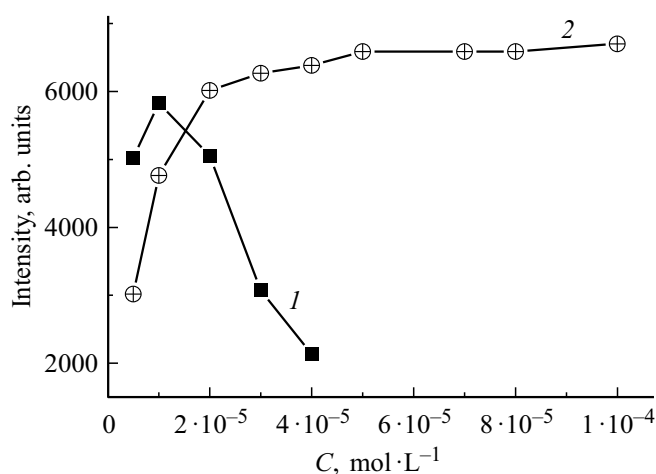
ВЗЛР в экспериментальной геометрии. Геометрия молекулы полностью оптимизирована. Эффект растворителя учитывали с помощью модели поляризуемого континуума (polarizable continuum model, PCM).

## Результаты и обсуждение

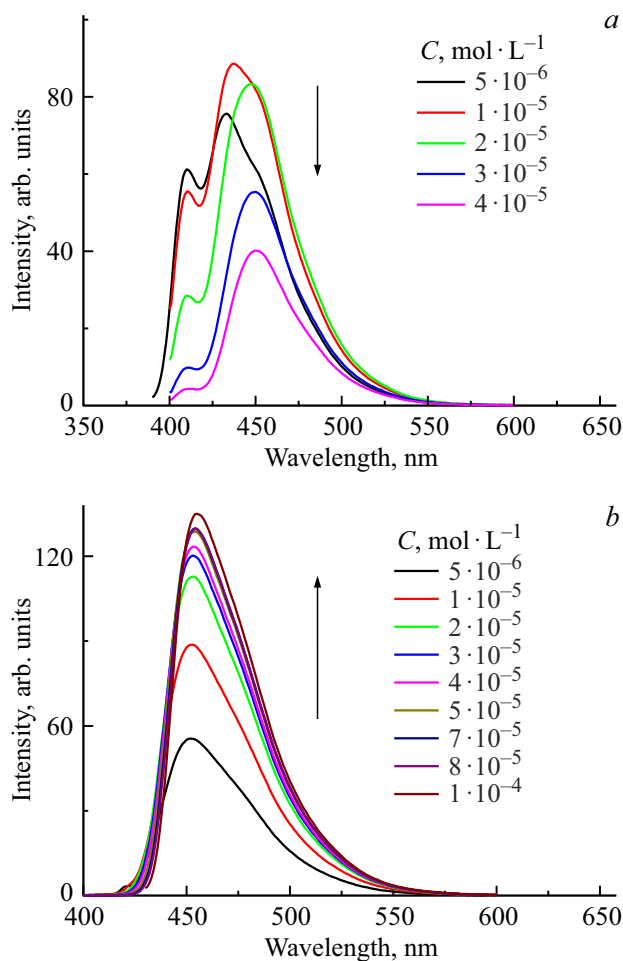
Для записи спектров поглощения **1** был приготовлен раствор в хлороформе с концентрацией  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; раствор готовили последовательным разбавлением из раствора с  $C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Оптическая плотность раствора составляет 0.018, что, казалось бы, позволяет рассматривать раствор как разбавленный и не учитывать межмолекулярные взаимодействия. В спектре поглощения аналогично спектру дибензоилметаната дифторида бора [10] наблюдается

интенсивная полоса с выраженной колебательной структурой (377, 393 nm, рис. 1,а). Кроме этого, в спектре присутствует плечо 412 nm, нехарактерное для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора [11,16] и отсутствующее в теоретическом спектре (рис. 1,2). При понижении концентрации раствора до  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  полоса 412 nm исчезает, что позволяет отнести ее к поглощению межмолекулярных агрегатов (J-агрегатов).

В спектре мономерной люминесценции **1** ( $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), как и в спектре поглощения, наблюдается колебательная структура (рис. 1,а), спектр возбуждения соответствует спектру поглощения. При повышении концентрации раствора до  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  в спектре возбуждения люминесценции появляется полоса 422 nm, соответствующая полосе поглощения 412 nm. При этом появляется дуальная люминесценция: при изменении длины волны регистрации с 440 на 470 nm в



**Рис. 3.** Зависимость интегральной интенсивности люминесценции свежеприготовленного раствора **1** от концентрации люминофора при разных длинах волн возбуждающего света: 1 —  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ ; 2 —  $\lambda_{\text{ex}} = 430 \text{ nm}$ .



**Рис. 4.** Спектры люминесценции растворов **1** в хлороформе: (a) —  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm; (b) —  $\lambda_{\text{ex}} = 430$  nm.

спектре возбуждения люминесценции значительно возрастает полоса возбуждения агрегатов (рис. 1, b). Спектр люминесценции, записанный при  $\lambda_{\text{ex}} = 415$  nm (длина волны поглощения агрегатов), батохромно смещен относительно спектра, записанного при  $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm (длина волны возбуждения мономеров) (рис. 1, b). Таким образом, в растворах **1** наблюдаются два люминесцентных центра: мономерной люминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 380$  nm,  $\lambda_{\text{lum}} = 407$  и  $430$  nm) и люминесценции J-агрегатов ( $\lambda_{\text{ex}} = 420$  nm,  $\lambda_{\text{lum}} = 450$  nm).

Подтверждением наличия двух центров люминесценции в растворах **1** (мономерной и люминесценции J-агрегатов) является различный характер концентрационной зависимости интенсивности люминесценции от длины волны возбуждающего света (рис. 3, 4). Зависимость эффективности концентрационного тушения от длины волны возбуждающего света описана в [17] и объяснена образованием межмолекулярных агрегатов, возбуждаемых другой длиной волны, отличной от максимума спектра поглощения одиночных молекул.

При хранении растворов **1** в хлороформе в течение двух дней наблюдается обесцвечивание бледно-желтых

растворов и гипсохромное смещение спектров люминесценции (рис. 5). Изменение спектральных характеристик не связано с химическим разложением люминофора: данные ТСХ (тонкослойная хроматография) сравнения и ИК спектроскопии веществ в свежеприготовленном и простоявшем два дня растворах идентичны.

|                       | $E_{\text{tot}}$ , at.units | $\Delta E_{\text{form}}$ , at.units |
|-----------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Мономер               | -1031.45725                 |                                     |
| Димер „голова–голова“ | -2062.9142                  | -0.0003                             |
| Димер „голова–хвост“  | -2062.9174                  | -0.0030                             |

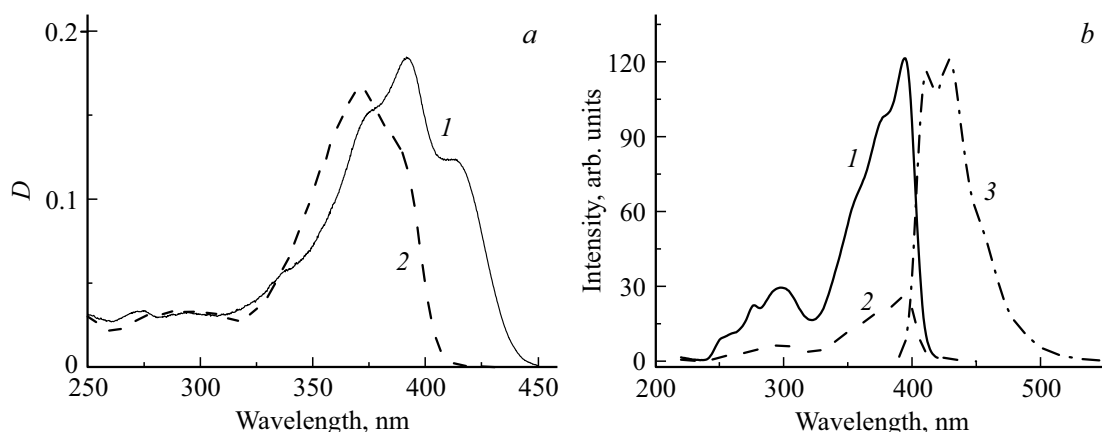
растворов и гипсохромное смещение спектров люминесценции (рис. 5). Изменение спектральных характеристик не связано с химическим разложением люминофора: данные ТСХ (тонкослойная хроматография) сравнения и ИК спектроскопии веществ в свежеприготовленном и простоявшем два дня растворах идентичны.

В спектре поглощения обесцвеченного раствора исчезает полоса поглощения J-агрегатов (рис. 5, a), при этом происходит гипсохромное смещение максимума спектра поглощения. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции также смещаются в голубую область и для растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup> совпадают со спектрами мономерной люминесценции раствора с  $C = 10^{-6}$  mol · L<sup>-1</sup> (рис. 1, a и 5, b). Наблюдаемая эволюция спектров свидетельствует о диссоциации J-агрегатов в разбавленных растворах **1** с течением времени.

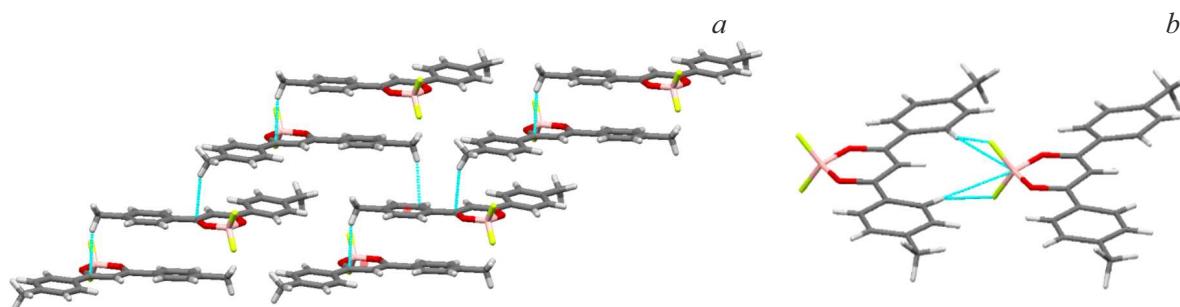
Медленная диссоциация **1** обусловлена особенностями его кристаллического строения. Кристаллическое строение **1** определено в работе [14]. CIF-файл депонирован в CCDC под номером 23428. Несмотря на наличие в обоих фенильных кольцах в *para*-положении одинаковых заместителей (метильных групп), в кристалле молекула **1** является несимметричной [13]. Как правило, небольшое искажение молекулы происходит вследствие достижения плотнейшей упаковки в кристалле [18]. Молекулы **1** в кристалле организованы в скошенные стопки (рис. 6, a) [13]. В структуре **1** выделяются следующие короткие контакты: между атомами водорода метильных групп и ароматическими кольцами соседних молекул (рис. 6, a); между атомами водорода фенильных колец и атомами фтора соседней молекулы (рис. 6, b). В стопке это соответствует  $\pi$ -стекинг- и C–H... $\pi$ -стекинг-взаимодействиям. Между собой стопки связаны слабой водородной связью C–H...F, характерной для  $\beta$ -дикетонатов дифторида бора и играющей важную роль в самоорганизации их молекул [19]. Ряды молекул, связанных C–H...F-связью, образуют слои (рис. 6, b).

Люминесцентные свойства кристаллов **1** ( $\lambda_{\text{ex}} = 485$  nm,  $\lambda_{\text{lum}} = 520$  nm) обусловлены формированием J-агрегатов в структуре кристалла и эксимеров на их основе [14]. J-агрегаты в свою очередь состоят из димеров, являющихся эксимерными ловушками (рис. 6, a).

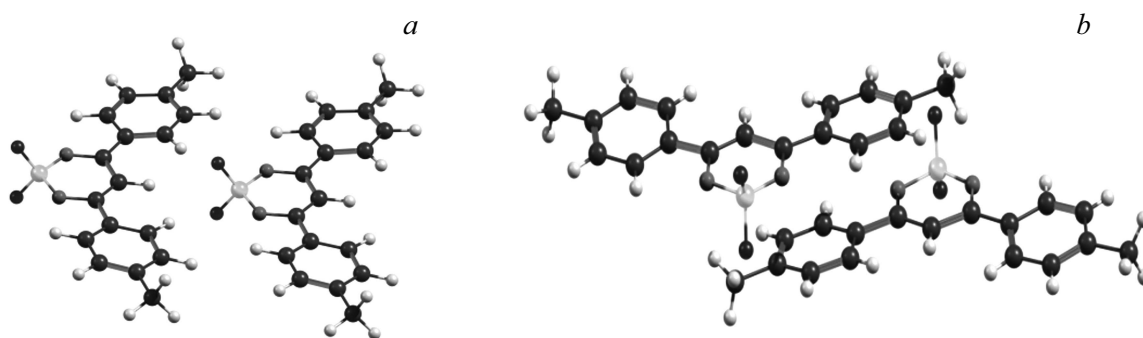
Обычно при растворении кристалла учитывается энергия, необходимая для отрыва молекулы от кристалла, и энергия сольватации оторвавшейся молекулы. Для **1** при



**Рис. 5.** (а) Спектры поглощения раствора **1** в хлороформе  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ : *1* — свежеприготовленный, *2* — через два дня после приготовления; (б) спектры возбуждения люминесценции раствора **1** в хлороформе с  $C = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  через два дня после приготовления: *1* —  $\lambda_{\text{рег}} = 430 \text{ nm}$ , *2* —  $\lambda_{\text{рег}} = 470 \text{ nm}$ ; *3* — спектр люминесценции,  $\lambda_{\text{ex}} = 380 \text{ nm}$ .



**Рис. 6.** Межмолекулярные взаимодействия в кристалле **1**: (а) скошенные стопки, показаны короткие контакты между молекулами, соответствующие  $\text{C}-\text{H} \dots \pi$ -стекинг-взаимодействию, (б) фрагмент слоя молекул, показаны водородные связи  $\text{C}-\text{H} \dots \text{F}$ .



**Рис. 7.** Строение димеров в кристалле **1**: (а) „голова–голова“, (б) „голова–хвост“.

помощи квантово-химического моделирования оценили взаимодействие в стопке (димер „голова–голова“) и в слое (димер „голова–хвост“) (рис. 7). Расчет полной энергии для димеров проводили методом РСМ для экспериментальной геометрии. Более выгодным является димер „голова–хвост“ (таблица) за счет образования водородной связи  $\text{C}-\text{H} \dots \text{F}$  (рис. 6, б). Энергия разрушения димера „голова–голова“ на порядок меньше по сравнению с димером „голова–хвост“ (таблица). Соответственно при растворении кристалла в первую

очередь происходит разрушение стопочных структур и наблюдается формирование супрамолекулярных ленточных структур, в которых молекулы **1** соединяются  $\text{C}-\text{H} \dots \text{F}$ -связями. Именно ленточное строение агрегатов **1** в растворе объясняет отсутствие эксимерной люминесценции в отличие от кристаллов (520 nm) [13].

Для молекулы **1** по данным расчетов оптимальной является структура с плоскостью симметрии по линии атом бора — центральный атом углерода хелатного цикла. Значение полной энергии молекулы **1** с экс-

периментальной геометрией выше, чем оптимальной геометрии на 0.03 at.units

## Выводы

Изучены процессы формирования J-агрегатов при растворении кристаллов **1** и последующей их диссоциации методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и квантово-химического моделирования.

Результаты исследования показали, что процесс растворения **1** состоит из трех стадий: 1) отрыв от кристалла фрагментов не менее 3–5 молекул (минимальное количество для образования J-агрегатов) и их сольватация; 2) расщепление J-агрегатов на отдельные сольватированные молекулы; 3) переход молекул в состояние, соответствующее минимуму энергии. Первая стадия (собственно растворение кристалла) проходит за несколько минут. Для второй стадии необходимо уже несколько часов, благодаря чему удается наблюдать J-агрегаты в спектре поглощения разбавленных растворов.

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0205-2021-0001).

## Список литературы

- [1] A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta, Y. Yoshimoto, K. Mizuno, H. Ikeda. *Tetrahedron Lett.*, **53**, 4138 (2012). DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.122
- [2] A.G. Mirochnik, B.V. Bukvetskii, E.V. Gukhman, V.E. Karasev. *J. Fluoresc.*, **13** (2), 157 (2003). DOI: 10.1023/A:1022939209971
- [3] X. Zhang, R. Lu, J. Jia, X. Liu, P. Xue, D. Xua, H. Zhoua. *Chem. Commun.*, **46**, 8419 (2010). DOI: 10.1039/C0CC03448G
- [4] H. Wu, L. Xue, Y. Shi, Y. Chen, X. Li. *Langmuir*, **27** (6), 3074 (2011). DOI: 10.1021/la104888p
- [5] А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, Д.Х. Шлык. *Журн. физич. химии.*, **81** (11), 2096 (2007) [A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, D.H. Shlyk, V.E. Karasev. *Rus. J. Phys. Chem.*, **81** (11), 1880 (2007). DOI: 10.1134/S0036024407110295].
- [6] Y.L. Chow, C.J. Johansson. *J. Phys. Chem.*, **99** (49), 17566 (1995).
- [7] W.A. Morris, T. Butle, M. Kolpaczynska, C.L. Fraser. *Mater. Chem. Front.*, **1**, 158 (2017). DOI: 10.1039/C9QM00518H
- [8] T. Butler, W.A. Morris, J. Samonina-Kosicka, C.L. Fraser. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, m242 (2016). DOI: 10.1021/acsami.5b09688
- [9] А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко, В.Е. Карасев. *Изв. АН. Сер. хим.*, **57** (6), 1168 (2008). [A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, V.E. Karasev. *Russ. Chem. Bull.*, **57** (6), 1190–1193 DOI: 10.1007/s11172-008-0149-x].
- [10] E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, I.B. Lvov, V.I. Vovna. *Spectrochim. Acta A.*, **120**, 119 (2014). DOI: 10.1016/j.saa.2013.10.016
- [11] Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник. *Изв. АН. Сер. хим.*, **62** (9), 1991 (2013). [B.V. Bukvetskii, E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik. *Russ. Chem. Bull.*, **62** (9), 1991 (2013). DOI: 10.1007/s11172-013-0289-5].
- [12] G. Weber. *Biochem. J.*, **75** (2), 335 (1960). DOI: 10.1042/bj0750335
- [13] А.Г. Мирочник, Е.В. Федоренко. *Опт. и спектр.*, **123** (3), 365 (2017). DOI: 10.7868/S0030403417090252 [A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko. *Opt. Spectr.*, **123** (3), 365 (2017) DOI: 10.1134/S0030400X17090247].
- [14] Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, А.Г. Мирочник, А.Ю. Белолитцев. *Журн. структур. химии*, **53** (1), 139 (2012). [B.V. Bukvetskii, E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, A.Yu. Beloliptsev. *J. Struct. Chem.*, **53** (1), (2012). DOI: 10.1134/S002247661201009X].
- [15] M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz. et al. *J. Comput. Chem.*, **14** (11), 13 (1993). DOI: 10.1002/jcc.540141112
- [16] E.V. Fedorenko, A.G. Mirochnik, A.Yu. Beloliptsev. *J. Lumin.*, **196** (4), 316 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.12.071
- [17] П. Прингсгейм. *Флуоресценция и фосфоресценция*. М.: Изд-во иностранной литературы, 1951. 622 с. [P. Pringsheem. *Fluorescence and Phosphorescence*. New York–London, 1949].
- [18] А.И. Китайгородский. *Молекулярные кристаллы*. М.: Наука, 1971. 424 с.
- [19] D. Rohde, C.-J. Yan, L.-J. Wan. *Langmuir*, **22** (10), 4750 (2006) DOI: 10.1021/la053138+