

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ γ -ЗАМЕЩЕННОГО ДИБЕНЗОИЛМЕТАНАТА ДИФТОРИДА БОРА

И.В. Свистунова, М.А. Заводянский

Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Получен дикетонатный комплекс дифторида бора, в котором у β -углеродных атомов находятся фенильные группы, а у центрального атома углерода (γ) – 2-бромтиоэтильная группа. Комплекс был охарактеризован результатами элементного анализа, методами ИК, ЯМР ^1H спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, появление заместителя у γ -углеродного атома приводит к развороту фенильных групп, обусловленному необходимостью компенсировать отталкивание между ними и атомом серы гамма-заместителя. Результатом подобного разворота является нарушение сопряжения между электронными системами хелатного цикла и β -заместителей, которое делает невозможным сопряжение β -фенильных групп с π -электронной системой хелатного цикла. В результате γ -замещенный дибензоилметанат дифторида бора не проявляет люминесцентных свойств, характерных для незамещенного комплекса. Борнохелатные циклы располагаются в кристалле, образуя линейные цепи: циклы одной цепи компланарны друг другу и одинаково ориентированы в пространстве: связи С-О молекул, образующих цепь, параллельны линии цепи и направлены в одну сторону. При этом экваториально расположенные атомы фтора (F(2)) координируются к атомам серы соседней молекулы. Все атомы фрагмента B-F(2)...S-C(2) лежат в одной плоскости. Образование подобных структур обусловлено координацией отрицательно заряженного атома фтора к связанному с γ -углеродом атому заместителя, который несёт небольшой положительный заряд. Сведения о структуре полученного комплекса (таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов) депонированы в Кембриджском банке структурных данных № 2174579, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

Ключевые слова: дибензоилметанат дифторида бора, комплексы бора, рентгеноструктурный анализ

Введение

В настоящее время во многих лабораториях проводятся исследования оптических свойств комплексов дифторида бора с β -дикетонами [1, 2]. Некоторые из этих комплексов проявляют агрегационно-индуцированную люминесценцию [3], фосфоресценцию при комнатной температуре [4], сольватохромизм [5], термохромизм [6, 7], механохромизм [8], что делает подобные соединения перспективными для использования в качестве оптических сенсоров [9], компонентов органических светодиодов, электролюминесцентных и полимерных флуоресцентных материалов [10]. Отдельные представители этих комплексов использованы для флуоресцентной биовизуализации [11].

Известно, что появление люминесцентных свойств происходит при расширении π -электронной системы хелатного цикла за счёт сопряжения с ароматическими заместителями, находящимися у β -углеродных атомов хелатного цикла. Типичным представителем подобных люминофоров является дибензоилметанат дифторида бора – $\text{F}_2\text{B}(\text{dbmH})$, в котором у β -углеродных атомов находятся фенильные группы. Нас интересовало, как повлияет на оптические свойства этого комплекса введение к центральному атому углерода хелатного цикла заместителя, обладающего p -электронами и способного взаимодействовать с π -электронной системой хелатного цикла. В настоящее время единственным описанным в литературе примером γ -замещенного дибензоилметаната дифторида бора является димерный комплекс, в котором дибензоилметанатный и ацетилацетонатные фрагменты соединены через атом серы [12]. Однако соседство двух борно-

Неорганическая химия

хелатных фрагментов, каждый из которых обладает собственными β -заместителями, приводит к значительному стерическому отталкиванию между ними и не позволяет однозначно оценить результат воздействия введённого γ -заместителя. Нам требовался дибензоилметанатный комплекс, содержащий более компактный заместитель. Для получения подобного комплекса мы использовали подход, ранее отработанный на примере ацетилацетонатных комплексов: обработка сульфенилхлоридных (бромидных) производных комплексов бора непредельными соединениями, кетонами, другими реагентами позволяет получить широкий круг тиозамещенных хелатов бора [13]. Таким образом нами был получен дибензоилметанат дифторида бора, содержащий в качестве заместителя у γ -углеродного атома тиоэтилбромидную группу – $F_2B(dbmSC_2H_4Br)$.

Экспериментальная часть

Синтез $F_2B(dbmSC_2H_4Br)$ (1). В раствор 0,253 г (0,66 ммоль) $F_2B(dbmSBr)$ в 10 мл сухого хлороформа в течении 0,5 часа пропускали этилен. При этом реакционная смесь меняла цвет с красного на жёлто-оранжевый. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывали из смеси хлороформ-гексан. Было получено 162 мг кристаллов жёлтого цвета. Выход 72 %. Образец для рентгеновского исследования был получен после дополнительной перекристаллизации из смеси бензол-гексан: т. пл. 154–157 °С, вычислено для $C_{17}H_{14}BBrF_2O_2S$, %: С 49,67; S 7,80; Br 19,44. Найдено, %: С 49,38; S 7,69; Br 19,30. ИК, ν , cm^{-1} : 1599, 1582 (Ph); 1503, 1495 (C=O); 1452; 1431 (C=C); 1340; 1173; 1145; 1084; 1050. ЯМР 1H , δ , м.д.: 2,53 (2H, t, $J = 7,75$ Гц, SCH₂); 3,02 (2H, t, $J = 7,75$ Гц, CH₂Br); 7,56; 7,69; 8,10 (10H, t, t, d, 2 C₆H₅).

ИК-спектр был записан в диапазоне 4000–550 cm^{-1} на спектрометре Infracum FT-801 в таблетке KBr. ЯМР 1H спектр был получен на приборе Bruker WH 400, растворитель – CDCl₃, внутренний стандарт тетраметилсилан (TMS: $\delta = 0$ м. д.). Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK α -излучение, $\lambda = 0,71073$ Å, графитовый монохроматор). Сбор, редактирование данных и уточнение параметров элементарной ячейки, а также учет поглощения проведены с помощью программ SMART и SAINT-Plus [14]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены с помощью программ SHELXL/PC [15], OLEX2 [16]. Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении для неводородных атомов. Кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1, основные длины связей и валентные углы – в табл. 2. Строение молекулы полученного комплекса показано на рис. 1. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 2174579, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры

Параметр	Значение
Формула	$C_{17}H_{14}BBrF_2O_2S$
М	411,06
Температура, К	293,15
Сингония	моноклинная
Пр. группа	$P2_1/c$
a , Å	10,105(12)
b , Å	8,962(7)
c , Å	20,185(15)
α , град.	90,00
β , град.	99,31(4)
γ , град.	90,00
V , Å ³	1804(3)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,514
μ , мм ⁻¹	2,419
$F(000)$	824,0
Размер кристалла, мм	0,28 × 0,13 × 0,06
Область сбора данных по θ , град.	6,12–56,68

Окончание табл. 1

Параметр	Значение
Интервалы индексов отражений	$-13 \leq h \leq 13, -11 \leq k \leq 11, -26 \leq l \leq 26$
Измерено отражений	41239
Независимых отражений	4451 [$R_{\text{int}} = 0,0546, R_{\text{sigma}} = 0,0254$]
Переменных уточнения	246
GOOF	1,010
R-факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,0395, wR_2 = 0,0862$
R-факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,0685, wR_2 = 0,0974$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å ³	0,33/-0,30

Таблица 2

Длины связей (*d*) и валентные углы (ω) в F₂B(dbmSCH₂CH₂Br)

Связь, <i>d</i> , Å		Угол, ω , град	
Br(1A)-C(5A)	2,014(8)	C(2)S(1)C(4)	99,35(15)
S(1)-C(2)	1,779(2)	C(2)S(1)C(4A)	100,01(18)
S(1)-C(4)	1,832(6)	C(4A)S(1)C(4)	30,9(2)
S(1)-C(4A)	1,830(6)	C(1)O(1)B(1)	122,63(17)
O(1)-C(1)	1,301(3)	C(3)O(2)B(1)	122,95(18)
O(1)-B(1)	1,489(3)	C(25)C(24)C(23)	120,2(3)
F(2)-B(1)	1,359(3)	C(24)C(23)C(22)	120,2(3)
O(2)-C(3)	1,302(3)	C(23)C(22)C(21)	120,0(3)
O(2)-B(1)	1,482(3)	C(22)C(21)C(3)	117,4(2)
F(1)-B(1)	1,347(3)	C(26)C(21)C(22)	119,6(2)
C(24)-C(23)	1,373(5)	C(26)C(21)C(3)	123,0(2)
C(24)-C(25)	1,370(5)	O(2)C(3)C(21)	113,10(18)
C(23)-C(22)	1,379(4)	O(2)C(3)C(2)	120,82(19)
C(22)-C(21)	1,390(3)	C(2)C(3)C(21)	126,06(19)
C(21)-C(3)	1,478(3)	C(3)C(2)S(1)	121,21(16)
C(21)-C(26)	1,382(3)	C(1)C(2)S(1)	120,59(16)
C(3)-C(2)	1,407(3)	C(1)C(2)C(3)	118,10(19)
C(2)-C(1)	1,403(3)	O(1)C(1)C(2)	121,28(19)
C(1)-C(11)	1,481(3)	O(1)C(1)C(11)	112,55(18)
C(11)-C(12)	1,384(3)	C(2)C(1)C(11)	126,17(19)
C(11)-C(16)	1,400(4)	C(12)C(11)C(1)	122,0(2)
C(12)-C(13)	1,382(4)	C(12)C(11)C(16)	119,4(2)
C(13)-C(14)	1,384(4)	C(16)C(11)C(1)	118,4(2)
C(14)-C(15)	1,364(4)	C(13)C(12)C(11)	119,9(2)
C(5)-C(4)	1,498(8)	C(12)C(13)C(14)	120,2(3)
C(5)-Br(1)	2,009(6)	C(15)C(14)C(13)	120,4(2)
C(15)-C(16)	1,388(4)	C(4)C(5)Br(1)	103,1(4)
C(26)-C(25)	1,389(4)	C(5)C(4)S(1)	111,8(4)
C(4A)-C(5A)	1,480(11)	C(14)C(15)C(16)	120,1(3)
		C(15)C(16)C(11)	119,9(3)
		F(2)B(1)O(1)	107,7(2)
		F(2)B(1)O(2)	108,3(2)
		O(2)B(1)O(1)	109,35(19)
		F(1)B(1)O(1)	108,8(2)
		F(1)B(1)F(2)	113,3(2)
		F(1)B(1)O(2)	109,4(2)
		C(21)C(26)C(25)	119,7(3)
		C(24)C(25)C(26)	120,3(3)
		C(5A)C(4A)S(1)	110,7(5)
		C(4A)C(5A)Br(1A)	107,8(5)

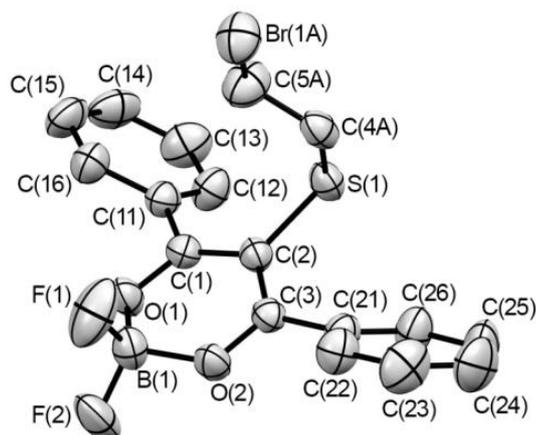
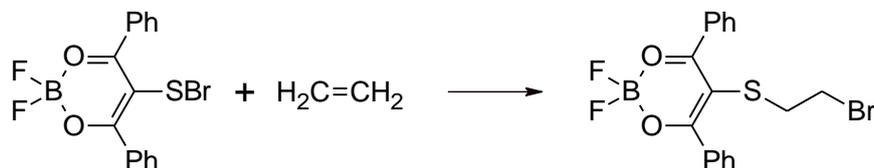


Рис. 1. Структура и нумерация атомов в $F_2B(dbmSCH_2CH_2Br)$

Обсуждение результатов

Тиобромэтилсодержащий дибензоилметанатный комплекс был получен с хорошим выходом при обработке соответствующего сульфенилбромида этиленом:



Соединение **1** является кристаллическим веществом жёлтого цвета, которое совершенно не меняется при длительном хранении. Оно хорошо растворимо в ароматических растворителях, умеренно в хлороформе и крайне слабо в эфире и спирте. В отличие от незамещённого дибензоилметаната, комплекс **1** не имеет заметной люминесценции.

По содержанию углерода, серы и брома соединение **1** хорошо соответствует расчётным значениям. В ИК спектре комплекса в области $1600\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ лежит две полосы средней интенсивности, обусловленные колебаниями β -фенильных колец. В отличие от незамещённого дибензоилметаната, в спектре комплекса **1** хелатированная группа $C=O$ наблюдается сдвоенной полосой ($1452, 1431\text{ см}^{-1}$), а частота колебаний группы $C=C$ в хелатном цикле понижается до 1431 см^{-1} . Таким образом, для спектров замещённого дибензоилметаната дифторида бора, как и для спектров замещённых ацетилацетонатов дифторида бора, не выполняется «правило Драйдена» [17], в соответствии с которым в ИК спектрах γ -замещённых β -дикетонатов металлов колебания групп $C=C$ и $C=O$ в хелатном цикле наблюдаются одной полосой.

В ЯМР 1H спектре присутствует два триплета, обусловленные поглощением протонов двух метиленовых групп во фрагменте SCH_2CH_2Br , а также три мультиплета в области $7,5\text{--}8,1$ м. д., обусловленные поглощением десяти протонов двух равноценных β -фенильных групп.

Комплекс **1** имеет пониженную летучесть, поэтому нам не удалось исследовать его методом хромато-масс-спектрометрии и получить для него масс-спектр.

В результате проведённого РСА исследования было установлено, что строение комплекса **1** полностью соответствует предполагаемой структуре – к центральному атому углерода дибензоилметаната дифторида бора присоединена 1-тио-2-бромэтильная группа.

Хелатный цикл в дибензоилметанатном комплексе повторяет строение цикла в ацетилацетонатном комплексе: группа BF_2 и γ -углеродный атом выходят из плоскости, образуемой атомами $O(1)\dots C_\beta(1)\dots C_\beta(3)\dots O(2)$, придавая хелатному циклу конформацию ванны. Величина излома по линиям $O\dots O$ и $C_\beta\dots C_\beta$ составляет $19,2$ и $6,4^\circ$. Длины парных связей в цикле выравнены. В незамещённом дибензоилметанате цикл являлся менее изогнутым: величина изломов составляла $16,2$ и $3,9^\circ$ [18]. Введение заместителя не меняет длину связей, в том числе связей $C_\beta(1)\text{--}C_\gamma$ и $C_\beta(2)\text{--}C_\gamma$. Поэтому нет оснований говорить о том, что отталкивание между γ - и β -заместителями увеличивает длину связи $C_\beta\text{--}C_\gamma$ и тем самым меняет геометрию цикла.

γ -Заместитель имеет строение обычное для сульфидной группы: атомы C γ -S-C(C₂H₄Br) располагаются под углом 99,4°, а сами атомы находятся в плоскости, повернутой относительно плоскости хелатного цикла почти перпендикулярно – на 76,4°.

β -Фенильные группы располагаются под углами 41 и 45° к плоскости хелатного цикла. Подобным расположением β -заместителей комплекс **1** существенно отличается от незамещенного дибензоилметаната, в котором β -фенильные группы практически компланарны плоскости хелатного цикла [18]. Очевидно, разворот фенильных групп обусловлен необходимостью компенсировать отталкивание между ними и атомом серы введенного заместителя. Результатом подобного разворота является нарушение сопряжения между электронными системами хелатного цикла и β -заместителей, что приводит к исчезновению люминесценции у комплекса **1**.

Хелатные циклы располагаются в кристалле, образуя линейные цепи: циклы одной цепи компланарны друг другу и одинаково ориентированы в пространстве: связи C-O молекул, образующих цепь, параллельны линии цепи и направлены в одну сторону. При этом экваториально расположенные атомы фтора (F(2)) координируются к атомам серы соседней молекулы. Все атомы фрагмента B-F(2)...S-C(2) лежат в одной плоскости, что обеспечивает линейность упаковки молекул. Ранее аналогичная упаковка была обнаружена у некоторых замещенных ацетилацетонатов – F₂B(асасCl), F₂B(асасBr) [19], F₂B(асасSCN) [20]. Предполагается, что образование подобных структур обусловлено координацией отрицательно заряженного атома фтора к связанному с γ -углеродом атому заместителя, который несёт небольшой положительный заряд [19].

Кроме того, мы полагаем, что именно это межмолекулярное взаимодействие приводит к выходу борфторидной группы из плоскости хелатного цикла и увеличению его излома.

Выводы

В результате проделанной работы предложен способ получения дибензоилметанатов дифторида бора с серосодержащим заместителем у центрального атома углерода хелатного цикла. Установлено, что появление заместителя у центрального атома углерода препятствует сопряжению электронных системы хелатного цикла и ароматических заместителей, находящихся у β -углеродных атомов, что приводит к исчезновению люминесцентных свойств борного комплекса.

Благодарности

Выражаем благодарность проф. В.В. Шарутину за проведённые рентгеноструктурные исследования.

Список источников

1. Aromatic difluoroboron β -diketonate complexes: effects of π -conjugation and media on optical properties / S. Xu, R.E. Evans, L. Tiandong, G. Zhang, J.N. Demas, C.O. Trindle, C.L. Fraser // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 3597–3610. DOI: 10.1021/ic300077g
2. Non-conventional low-molecular-weight organogelators with superhydrophobicity based on fluorescent β -diketone-boron difluorides / P. Zhu, X. Yan, Y. Li, H. Lan, S. Xiao // *Dyes and Pigments.* – 2020. Vol. 175. 108176 DOI: 10.1016/j.dyepig.2019.108176
3. Effects of alkyl chain length on aggregation-induced emission, self-assembly and mechanofluorochromism of tetraphenylethene modified multifunctional β -diketonate boron complexes / H. Gao, D. Xu, Y. Wang, Y. Wang, X. Liu, A. Han, C. Zhang // *Dye. Pigment.* 2018. Vol. 150. P. 59–66. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.11.018
4. Multi-emissive difluoroboron dibenzoylmethane polylactide exhibiting intense fluorescence and oxygen-sensitive room-temperature phosphorescence / G. Zhang, J. Chen, S.J. Payne, S.E. Kooi, J.N. Demas, C.L. Fraser // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. P. 8942–8943. DOI: 10.1021/ja0720255
5. Crystal structures and emission properties of the BF₂ Complex 1-phenyl-3-(3,5-dimethoxyphenyl)-propane-1,3-dione: multiple chromisms, aggregation- or crystallization-induced emission, and the self-assembly effect / P. Galer, R.C. Korošec, M. Vidmar, B. Šket // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136. P. 7383–7394. DOI: 10.1021/ja501977a
6. Luminescence and reversible luminescence thermochromism of bulk and microcrystals of dibenzoylmethanoboron difluoride / A.G. Mirochnik, E.V. Fedorenko, V.G. Kuryavyi, B.V. Bukvetskii, V.E. Karasev // *J. Fluoresc.* 2006. Vol. 16, no. 3. P. 279–286. DOI: 10.1007/s10895-005-0039-7

7. Мирочник А.Г., Федоренко Е.В. Температурно-зависимая люминесценция дикетонатов дифторида бора. Формирование и диссоциация J-агрегатов // Известия Академии наук. Серия химическая. 2023. Т. 72, № 1. С. 223–232.

8. Polymorphism, mechanofluorochromism, and photophysical characterization of a carbonyl substituted difluoroboron- β -diketone derivative / M. Louis, A. Brosseau, R. Guillot, F. Ito, C. Allain, R. Metivier // J. Phys. Chem. C. 2017. Vol. 121. P. 15897–15907. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01901

9. Plasmonic fluorescence enhancement of DBMBF₂ monomers and DBMBF₂-toluene exciplexes using Al-hole arrays / T.M. Schmidt, V.E. Bochenkov, J.D.A. Espinoza, E.C.P. Smits, A.M. Muzafarov, Y.N. Kononevich, D.S. Sutherland // J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. P. 2138–2145. DOI: 10.1021/jp4110823

10. Color tuning of avobenzene boron difluoride as an emitter to achieve full-color emission / H.W. Mo, Y. Tsuchiya, Y. Geng, T. Sagawa, C. Kikuchi, H. Nakanotani, F. Ito, C. Adachi // Adv. Funct. Mater. 2016. Vol. 26. P. 6703–6710. DOI: 10.1002/adfm.201601257

11. Fluorescent boron difluoride curcuminoides as perspective materials for bio-visualization / A.G. Mirochnik, Z.N. Puzyrkov, E.V. Fedorenko, I.V. Svistunova, A.A. Markova, A.V. Shibaeva, I.D. Burtsev, A.A. Kostyukov, A.E. Egorov, V.A. Kuzmin // Spectrochimica Acta Part A. 2023. Vol. 291. P. 122319. DOI:10.1016/j.saa.2023.122319

12. Synthesis and structure of boron difluoride binuclear β -diketonates / I.V. Svistunova, V.V. Sharutin, G.O. Tretyakova, Z.N. Puzyrkov // Inorg. Chim. Acta. 2020. Vol. 501. P. 119230. DOI: 10.1016/j.ica.2019.119230

13. Svistunova I.V., Shapkin N.P., Zyazeva Mu.Y. Boron difluoride acetylacetonate selenenyl(selenyl) halides // Russian Journal of General Chemistry. 2010. V. 80. № 12. P. 2430–2437. DOI: 10.1134/S1070363210120054

14. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

15. Bruker. SHELXTL/PC An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data Versions 5.10, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.

16. Dolomanov O.V. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program / O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea // J. Appl. Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.

17. Holtzclaw H.F., Collman J.P. / Infrared Absorption of Metal Chelate Compounds of 1,3-Diketones // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, no. 13. P. 3318–3322. DOI: 10.1021/ja01570a006.

18. Crystal structure and excimer fluorescence of dibenzoylmethanoboron difluoride / A.G. Mirochnik, B.V. Bukvetsky, E.V. Gukhman, P.A. Zhikhareva, V.E. Karasev // Russian Chemical Bulletin. 2001. Vol. 50, no. 9. P. 1612–1615. DOI: 10.1023/A:1013086518794

19. A study of the crystal structure of chloro- and bromo-substituted acetylacetonates of boron difluoride / I.V. Svistunova, V.V. Korochentsev, N.P. Shapkin, V.I. Vovna, A.V. Gerasimenko // J. Struct. Chem. 2012. Vol. 53, no. 6. P. 1105–1110. DOI: 10.1134/S0022476612060133

20. Structure and vibrational spectra of iodo-, acetoxy- and thiocyanato-substituted acetylacetonates of boron difluoride / L.A. Kuarton, O.B. Ryabchenko, I.V. Svistunova, B.V. Bukvetskii // J. J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1175. P. 512–523. DOI: 10.1016/j.molstruc.2018.07.100

Свистунова Ирина Валентиновна – кандидат химических наук, доцент Департамента химии и материалов, Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет (Владивосток). E-mail: svistunova.iv@dvfu.ru

Заводянский Матвей Александрович – магистрант Департамента химии и материалов, Институт наукоёмких технологий и передовых материалов, Дальневосточный федеральный университет (Владивосток). E-mail: zavodianskii.ma@dvfu.ru

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.

**SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF γ -SUBSTITUTED
DIBENZOYLMETHANATE OF BORON DIFLUORIDE***I.V. Svistunova, svistunova.iv@dvfu.ru**M.A. Zavodyansky, zavodianskii.ma@dvfu.ru**Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation*

A diketonate complex of boron difluoride has been obtained, in which the β -carbon atoms have phenyl groups, and the central carbon atom (γ) has a 2-bromothioethyl group. The complex has been characterized by the results of elemental analysis, IR, ^1H NMR spectroscopy, and X-ray diffraction analysis (XRD). According to X-ray diffraction data, the appearance of a substituent at the γ -carbon atom leads to the rotation of the phenyl groups, due to necessity to compensate for the repulsion between them and the sulfur atom of the gamma substituent. The result of this reversal is the disruption of conjugation between the electronic systems of the chelate ring and β -substituents, which makes it impossible for the β -phenyl groups to conjugate with the π -electron system of the chelate ring. As a result, the γ -substituted boron difluoride dibenzoylmethanate does not exhibit luminescent properties of the unsubstituted complex. The boron chelate cycles are located in the crystal, forming linear chains: the cycles of one chain are coplanar to each other and are identically oriented in space: the C-O bonds of the molecules forming the chain are parallel to the chain line and are one-way directed. In this case, the equatorially located fluorine atoms (F(2)) are coordinated at the sulfur atoms of the neighboring molecule. All atoms of the B-F(2)...S-C(2) fragment lie in the same plane. The formation of such structures is due to the coordination of a negatively charged fluorine atom at the substituent atom bonded with the γ -carbon, which is slightly positively charged. Information about the structure of the resulting complex (tables of atomic coordinates, bond lengths, and bond angles) was deposited at the Cambridge Crystallographic Data Center no. 2174579, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Keywords: boron difluoride dibenzoylmethanate, boron complexes, X-ray diffraction analysis

Received 19 January 2023

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Свистунова И.В., Заводянский М.А. Синтез и исследование структуры γ -замещенного дибензоилметаната дифторида бора // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2023. Т. 15, № 2. С. 75–81. DOI: 10.14529/chem230206

FOR CITATION

Svistunova I.V., Zavodyansky M.A. Synthesis and study of the structure of γ -substituted dibenzoylmethanate of boron difluoride // *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2023;15(2): 75–81. (In Russ.). DOI: 10.14529/chem230206