

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДВУЯДЕРНОГО КОМПЛЕКСА ДИФТОРИДА БОРА

**З.Н. Пузырьков, В.В. Грибова, А.А. Гузова, И.В. Свистунова**  
Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия

Получен разнолигандный двухядерный комплекс дифторида бора (**1**), в котором два дикетонатных цикла соединены атомом серы через центральные атомы углерода ( $\gamma$ ). В одном цикле в качестве  $\beta$ -заместителей присутствует две метильные группы – ацетилацетонатный фрагмент (*acac*), во втором – метильная и фенильная группы – бензоилацетонатный фрагмент (*bzac*). Полученный комплекс охарактеризован методами ИК и ПМР спектроскопии и рентгеноструктурного анализа (РСА). По данным РСА, структура полученного комплекса повторяет структуру ароматических сульфидов. Рассмотрено взаимодействие заместителей, стоящих у  $\gamma$ - и  $\beta$ -углеродных атомов.  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{B}_2\text{F}_4\text{S}$ ,  $M$  387,94,  $T$  293(2) К, моноклинная,  $P2_1/c$ ,  $a = 7,893(12)$ ,  $b = 23,41(4)$ ,  $c = 9,393(13)$  Å,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 103,32(6)$ ,  $\gamma = 90$  град.,  $V = 1689(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1,525$  г/см<sup>3</sup>,  $\mu = 0,252$  мм<sup>-1</sup>,  $F(000) = 792,0$ , размер кристалла 0,6×0,23×0,23 мм,  $2\theta = 5,66$ –82,24 град., интервалы индексов  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-36 \leq k \leq 36$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ , всего отражений 37642, независимых отражений 6665,  $GOOD$  1,320, независимых переменных 238,  $R_{int} = 0,0843$ ,  $R_1 = 0,1198$ ,  $wR_2 = 0,3542$ . Сведения о структуре полученного комплекса (таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов) депонированы в Кембриджском банке структурных данных № 1911543, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>.

*Ключевые слова:* ацетилацетонат дифторида бора, бензоилацетонат дифторида бора, двухядерные комплексы, рентгеноструктурный анализ.

### Введение

Дикетонаты дифторида бора являются популярными объектами исследования благодаря своей доступности, устойчивости и наличию люминесцентных свойств [1–10]. Исследование фотофизических свойств дикетонатных комплексов бора, растворенных в органических растворителях, показало значительную зависимость спектральных свойств от молекулярной архитектуры и в первую очередь от наличия заместителей, сопряженных с хелатным циклом. Для кристаллических комплексов бора спектральные свойства зависят от межмолекулярных взаимодействий даже таких слабых, как водородные связи, пи-стекинг взаимодействия, силы Ван-дер-Ваальса, приводящих к межмолекулярной самоорганизации, образованию эксимеров и эксиплексов [11–16]. Поэтому мы попытались получить и исследовать комплекс, в котором к борнохелатному циклу присоединены два заместителя, содержащих  $\pi$  ( $p$ ) электроны: это фенильная группа и атом серы, соединенный с борноацетилацетонатным циклом, что должно привести к увеличению цепи сопряжения в комплексе. Кроме того, наличие двух борнохелатных групп в одном соединении могло обеспечить усиление межмолекулярного взаимодействия с образованием эксимеров и эксиплексов.

Предметом настоящей работы являлось получение и исследование структуры двухядерного комплекса дифторида бора, в котором два борнохелатных фрагмента соединены атомом серы через  $\gamma$  атомы углерода. Ранее уже было исследовано строение двухядерных комплексов дифторида бора, в которых ацетилацетонатные фрагменты соединены цепочкой из 4 атомов углерода –  $\text{F}_2\text{B}(\text{acacC}_4\text{H}_8\text{acac})\text{BF}_2$  [17] и дисульфидной группой –  $\text{F}_2\text{B}(\text{acacS}_2\text{acac})\text{BF}_2$  [18]. В работе [19] описано получение комплекса  $\text{F}_2\text{B}(\text{acacSacac})\text{BF}_2$ . Особенностью всех этих комплексов является, то что оба борнохелатных фрагмента образованы на основе одного лиганда – ацетилацетона, в котором отсутствуют ароматические заместители. Получение и исследование двухядерных комплексов с разными лигандами, в том числе с лигандами, содержащими ароматические заместители, не представлялось возможным, ввиду отсутствия методов получения подобных соединений. Синтез ацетилацетонатов дифторида бора, содержащих различные дикетоновые группировки, присоединенные через атом серы [20], сделал возможным получение двухядерных комплексов, в которых борноацетилацетонатный фрагмент может быть соединен с борнохелатным фрагментом

на основе других лигандов, в том числе содержащих ароматические группы. Предполагалось получить двуядерный комплекс, в котором борноацетилацетонатный и борнобензоилацетонатный циклы соединены атомом серы через центральные атомы углерода. Исследование молекулярной структуры подобного вещества представляет дополнительный интерес тем, что структура бензоилацетонатных комплексов дифторида бора, содержащих заместитель у  $\gamma$ -углеродного атома, совершенно не изучена, в отличие от структуры  $\gamma$ -замещенных ацетилацетонатных комплексов.

### Экспериментальная часть

**Синтез  $F_2B(acacSbzac)BF_2$  (1).** Смесь 0,680 г (2 ммоль)  $F_2B(acacSbzac)H$ , 0,430 г (3 ммоль) эфира трифтористого бора, 0,460 г (2 ммоль) трибутилбората и 6 мл дихлорэтана кипятили в течение 7 ч, после чего реакционную смесь упаривали в вакууме. Остаток промывали тремя порциями гексана и перекристаллизовывали из смеси дихлорэтан-петролейный эфир. Были получены бесцветные кристаллы, т. пл. 181–183 °С (с разл.). Выход 49 %. Вычислено для  $C_{15}H_{14}B_2F_4O_4S$ , %: С, 46,44; S, 8,27. Найдено: С, 46,63; S, 8,34 %. ИК,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ : 1597, 1580, 1553 (C=O), 1501, 1474 (C=C), 1458 (C=C), 1422, 1364, 1354, 1221 (B-F), 1184, 1163 (B-F), 1107 (B-O), 1053. ПМР,  $\delta$ , м.д.: 2,24 (6H, s,  $CH_3$  (acac)), 2,68 (3H, s,  $CH_3$  (bzac)), 7,56, 7,70, 7,77 (5H, t, t, d,  $C_6H_5$ ).

ИК-спектр был записан в диапазоне 4000–550  $cm^{-1}$  на спектрометре Infracum FT-801 в таблетке KBr. ПМР-спектр был получен на приборе Bruker WH 400, растворитель –  $CDCl_3$ , внутренний стандарт тетраметилсилан (TMS:  $\delta = 0$  ppm). Рентгеноструктурный анализ проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (MoK $\alpha$ -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 [21]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены с помощью программ SHELXL/PC [22], OLEX2 [23]. 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 рисунке. Полные таблицы координат атомов, длин связей и валентных углов депонированы в Кембриджском банке структурных данных (№ 1911543, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

Таблица 1

Кристаллографические данные, параметры эксперимента и уточнения структуры

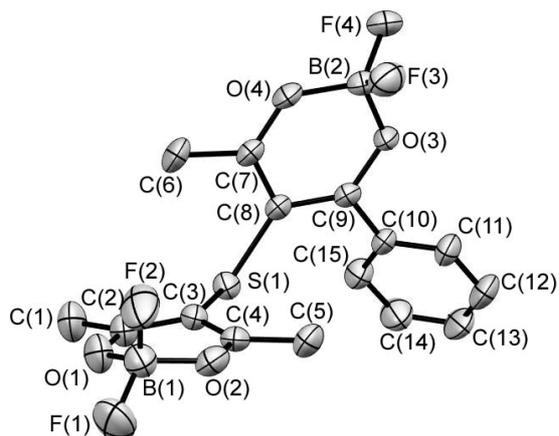
Параметр	Значение
Формула	$C_{15}H_{14}B_2F_4O_4S$
M	387,94
Температура, К	293,15
Сингония	monoclinic
Пр. группа	$P2_1/c$
$a$ , Å	7,893(12)
$b$ , Å	23,41(4)
$c$ , Å	9,393(13)
$\alpha$ , град.	90,00
$\beta$ , град.	103,32(6)
$\gamma$ , град.	90,00
$V$ , Å <sup>3</sup>	1689(5)
$Z$	4
$\rho$ (выч.), г/см <sup>3</sup>	1,525
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,252
$F(000)$	792,0
Размер кристалла, мм	0,6 × 0,23 × 0,23
Область сбора данных по $\theta$ , град.	5,66–82,24
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$ , $-36 \leq k \leq 36$ , $-12 \leq l \leq 12$

Параметр	Значение
Измерено отражений	37642
Независимых отражений	6665 ( $R_{int} = 0,0843$ )
Переменных уточнения	238
$GOOF$	1,320
$R$ -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R_1 = 0,1198,$ $wR_2 = 0,3542$
$R$ -факторы по всем отражениям	$R_1 = 0,2002,$ $wR_2 = 0,3990$
Остаточная электронная плотность (min/max), e/Å <sup>3</sup>	1,42/-1,02

Таблица 2

 Длины связей ( $d$ ) и валентные углы ( $\omega$ ) в  $F_2B(acacSbzac)BF_2$ 

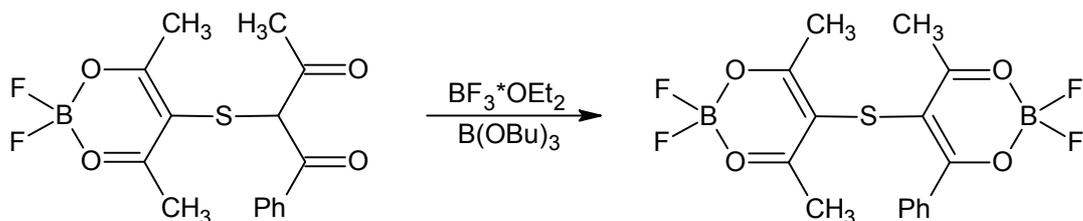
Связь, $d$ , Å		Угол, $\omega$ , град.	
S(1)–C(8)	1,745(4)	C(8) S(1) C(3)	102,42(2)
S(1)–C(3)	2,080(5)	C(2) O(1) B(1)	133,0(3)
F(4)–B(2)	1,482(5)	C(9) O(3) B(2)	123,5(3)
F(3)–B(2)	1,570(6)	C(7) O(4) B(2)	130,7(3)
O(1)–C(2)	1,496(7)	B(1) O(2) C(4)	125,3(4)
O(1)–B(1)	1,641(7)	C(11) C(10) C(9)	105,5(4)
F(1)–B(1)	1,439(7)	C(9) C(10) C(15)	126,5(3)
O(3)–C(9)	1,280(5)	O(3) C(9) C(10)	111,4(3)
O(3)–B(2)	1,322(5)	O(3) C(9) C(8)	127,4(3)
O(4)–C(7)	1,269(5)	C(10) C(9) C(8)	121,1(3)
O(4)–B(2)	1,384(5)	C(9) C(8) S(1)	127,2(3)
F(2)–B(1)	1,296(7)	C(7) C(8) S(1)	121,6(3)
O(2)–B(1)	1,401(6)	C(7) C(8) C(9)	110,7(3)
O(2)–C(4)	1,501(6)	C(2) C(3) S(1)	121,3(3)
C(10)–C(9)	1,314(5)	C(2) C(3) C(4)	105,2(4)
C(9)–C(8)	1,328(5)	C(4) C(3) S(1)	133,0(3)
C(8)–C(7)	1,213(5)	O(1) C(2) C(1)	124,1(4)
C(3)–C(2)	1,325(5)	C(3) C(2) O(1)	122,7(4)
C(3)–C(4)	1,487(6)	C(3) C(2) C(1)	113,1(5)
C(2)–C(1)	1,561(8)	F(1) B(1) O(1)	114,8(4)
C(7)–C(6)	1,364(6)	F(2) B(1) O(1)	121,5(5)
C(4)–C(5)	1,350(6)	F(2) B(1) F(1)	100,9(5)
		F(2) B(1) O(2)	103,5(4)
		O(2) B(1) O(1)	97,2(4)
		O(2) B(1) F(1)	119,7(4)
		O(4) C(7) C(6)	121,7(4)
		C(8) C(7) O(4)	122,2(3)
		C(8) C(7) C(6)	116,1(4)
		C(3) C(4) O(2)	133,6(3)
		C(5) C(4) O(2)	115,1(4)
		C(5) C(4) C(3)	111,3(4)
		F(4) B(2) F(3)	118,9(3)
		O(3) B(2) F(4)	97,6(4)
		O(3) B(2) F(3)	117,9(3)
		O(3) B(2) O(4)	102,9(3)
		O(4) B(2) F(4)	115,1(3)
		O(4) B(2) F(3)	103,9(4)



Структура и нумерация атомов в  $F_2B(acacSbzac)BF_2$

### Обсуждение результатов

Для получения двухядерного комплекса мы использовали замещенный ацетилацетонат бора, содержащий свободную бензоилацетонатную группу. При обработке этого соединения избытком эфирата трехфтористого бора в присутствии трибутилбората был получен комплекс, содержащий два борнохелатных фрагмента.



Попытка провести реакцию в эфире оказалась неудачной, после нескольких часов кипячения исходный комплекс возвращается в неизменном виде. Возможно, это обусловлено плохой растворимостью  $F_2B(acacSbzac)H$  в эфире. Замена эфира на дихлорэтан или толуол позволила получить двухядерный комплекс с умеренным выходом.

В отличие от одноядерных комплексов, содержащих заместители у  $\gamma$ -углеродного атома, комплекс **1** имеет пониженную летучесть, поэтому для его исследования нельзя применять методы газовой хроматографии. В ПМР спектре комплекса **1**, по сравнению со спектром  $F_2B(acacSbzac)H$ , исчезает сигнал протона, стоявшего при  $\gamma$ -углеродном атоме бензоилацетонного фрагмента, а положение сигналов остальных протонов – метильных групп в ацетилацетонном фрагменте, метильной и фенильной групп в бензоилацетонатном фрагменте – меняется мало, на сотые доли м.д. ИК-спектр является типичными для замещенных дикетонатов бора: в области  $1600\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  лежит интенсивная полоса поглощения хелатированной группы  $C=O$ . В области  $1500\text{--}1400\text{ см}^{-1}$  находится более интенсивная полоса, обусловленная колебаниями группы  $C=C$ . Она расщеплена на две полосы, что, возможно, обусловлено наложением колебаний двойной связи в ацетилацетонатном и бензоилацетонатном циклах.

Строение комплекса **1** определяется геометрией сульфидной связи: хелатные циклы располагаются под углом  $102,42^\circ$  (величина угла  $C\gamma\text{-S-C}\gamma$ ), при этом ацетилацетонатный и бензоилацетонатный циклы повернуты вдоль продольных осей на  $55,96$  и  $61,00^\circ$  относительно плоскости образуемой сульфидной группой (атомы  $C\gamma\text{-S-C}\gamma$ ). Подобное строение является обычным для диарилсульфидов, содержащих в *орто*-положении заместители. Так в димезителенсульфиде, который по своей структуре наиболее близок к комплексу **1**, величина угла  $C\text{-S-C}$  составляет  $106^\circ$ , а бензольные циклы повернуты относительно плоскости, в которой лежат эти атомы, на  $54^\circ$  [24]. Разворот хелатных циклов вдоль продольной оси, позволяет  $\beta$ -заместителям разных циклов расположиться на наибольшем удалении друг от друга.

Таким образом, по своему строению органические сульфиды, содержащие в качестве радикалов борнохелатные группы, мало отличаются от ароматических аналогов.

Строение хелатных циклов повторяет строение незамещенного ацетилацетона дифторида бора [25]: хелатные циклы не являются плоскими, в них имеется два изгиба по линии  $O \cdots O$  и по линии  $C_{\beta} \cdots C_{\beta}$ . Величина этих изгибов составляет для ацетилацетонатного цикла  $12,87$  и  $6,08^{\circ}$ , а для бензоилацетонатного –  $11,94$  и  $7,69^{\circ}$ . Следует отметить, что в незамещенном бензоилацетонате дифторида бора подобных изгибов нет и хелатный цикл является практически плоским [26].

Еще одним существенным отличием в строении бензоилацетонатного фрагмента в комплексе **1** от незамещенного бензоилацетоната является разворот плоскости бензольного цикла, относительно плоскости хелатного цикла (плоскости, образуемой атомами  $C_{\beta} \cdots O \cdots O \cdots C_{\beta}$  в бензоилацетонатном фрагменте), который составляет  $50,01^{\circ}$ . Расположение бензольного цикла в плоскости хелатного кольца в  $F_2B(bzacH)$  является энергетически выгодным, так как обеспечивает сопряжение  $\pi$  электронных систем обоих циклов. Очевидно, что поворот  $\beta$ -заместителя и отказ от сопряжения в комплексе **1** обусловлен необходимостью уменьшить отталкивание между двумя расположенными рядом объемными заместителями – тиацетилацетонатной и фенильной группами. То есть присутствие объемного заместителя у центрального атома углерода хелатного цикла препятствует сопряжению ароматических  $\beta$ -заместителей с хелатным циклом.

В кристалле комплекса **1** присутствует большое количество коротких контактов. В основном взаимодействие осуществляется между атомами фтора обоих хелатных циклов с метильными группами и  $\beta$ -углеродными атомами соседних молекул. Хелатные и бензольные циклы отдельных молекул не располагаются в параллельных плоскостях, что исключает образование эксимеров и эксиплексов для кристаллов этого двуядерного комплекса.

### Выводы

В результате проделанной работы предложен способ получения двуядерных дикетонатных комплексов дифторида бора, содержащих разные лиганды. Установлено, что наличие объемных заместителей у центрального атома углерода препятствует сопряжению электронных системы хелатного цикла и ароматических заместителей, находящихся у  $\beta$ -углеродных атомов.

### Благодарности

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

**Работа выполнена при поддержке государственного задания № 4.8063.2017/БЧ.**

### Литература

1. Stabilization and Optical Switching of Liquid Crystal Blue Phase Doped with Azobenzene-Based Bent-Shaped Hydrogen-Bonded Assemblies / J. Wang, Y. Shi, K. Yang et al. // RSC Adv. – 2015. – V. 5. – P. 67357–67364. DOI: 10.1039/C5RA12256B.
2. NIR Light-Directing Self-Organized 3D Photonic Superstructures Loaded with Anisotropic Plasmonic Hybrid Nanorods / L. Wang, K.G. Gutierrez-Cuevas, H.K. Bisoyi et al. // Chem. Commun. – 2015. – V. 51. – P. 15039–15042. DOI: 10.1039/C5CC06146F.
3. Ariga, K. Mechanical Control of Nanomaterials and Nanosystems / K. Ariga, T. Mori, J.P. Hill // Adv. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 158–176. DOI: 10.1002/adma.201102617.
4. An Easily Coatable Temperature Responsive Cholesteric Liquid Crystal Oligomer for Making Structural Colour Patterns / P. Zhang, A.J.J. Kragt, A.P.H.J. Schenning et al. // J. Mater. Chem. – 2018. – V. 6. – P. 7184–7187. DOI: 10.1039/C8TC02252F.
5. A Modular Approach Towards Functional Supramolecular Aggregates – Subtle Structural Differences Inducing Liquid Crystallinity / M. Pfletscher, C. Wölper, J.S. Gutmann et al. // Chem. Commun. – 2016. – V. 52. – P. 5849–5852. DOI: 10.1039/C6CC03966A.
6. Twisted D- $\pi$ -A Solid Emitters: Efficient Emission and High Contrast Mechanochromism / Y. Gong, Y. Tan, J. Liu et al. // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – P. 4009–4011. DOI: 10.1039/C3CC39243K.

7. Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives* / J.-M. Lehn. – John Wiley & Sons, 2011.
8. A New Ligand and Its Complex with Multi-Stimuli-Responsive and Aggregation-Induced Emission Effects / B. Xu, Z. Chi, X. Zhang et al. // *Chem. Commun.* – 2011. – V. 47. – P. 11080–11082. DOI: 10.1039/C1CC13790E.
9. White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroylmethanoboron Difluoride / A. Sakai, M. Tanaka, E. Ohta et al. // *Tetrahedron Lett.* – 2012. – V. 53. – P. 4138–4141. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.122.
10. Кристаллическая структура и эксимерная флуоресценция анизоилбензоилметаната и дианизоилметаната дифторида бора / А.Г. Мирочник, Б.В. Буквецкий, Е.В. Федоренко, В.Е. Карасев // *Известия Академии наук. Серия химическая.* – 2004. – № 2. – С. 279. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000030800.71663.7a.
11. Luminescence and Crystal Structure of 2,2-Difluoro-4-(9-Anthracyl)-6-Methyl-1,3,2-Dioxaborine / E.V. Fedorenko, B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik et al. // *J. Lumin.* – 2010. – V. 130. – P. 756–761. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.11.027.
12. Safonov, A.A. Structures and Binding Energies of the (Dibenzoylmethanato)Boron Difluoride Complexes with Aromatic Hydrocarbons in the Ground and Excited States. Density Functional Theory Calculations / A.A. Safonov, A.A. Bagaturyants, V.A. Sazhnikov // *High Energy Chem.* – 2014. – V. 48. – P. 43–48. DOI: 10.1134/S0018143914010111.
13. The Structure and Decay Dynamics of Exciplexes Derived from Dibenzoylmethanoboron Difluoride and Alkylbenzenes in Cyclohexane / Y.L. Chow, Z.L. Liu, C.I. Johansson, J. Ishiyama // *Chem. Eur. J.* – 2000. – V. 6. – P. 2942–2947. DOI: 10.1002/1521-3765(20000818)6:163.0.CO;2-#.
14. Chow, Y.L. Exciplex Binding Energy and Kinetic Rate Constants of the Interaction Between Singlet Excited State Dibenzoylmethanoboron Difluoride and Substituted Benzenes / Y.L. Chow, C.I. Johansson // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 17558–17572. DOI: 10.1021/j100049a016.
15. Low-Dimensional Nanostructures Fabricated from Bis(Dioxaborine)Carbazole Derivatives as Fluorescent Chemosensors for Detecting Organic Amine Vapors / X. Liu, X. Zhang, R. Lu et al. // *J. Mater. Chem.* – 2011. – V. 21. – P. 8756–8765. DOI: 10.1039/C0JM04274A.
16. Luminescence and Crystal Structure of 2,2-Difluoro-4-(9-Anthracyl)-6-Methyl-1,3,2-Dioxaborine / E.V. Fedorenko, B.V. Bukvetskii, A.G. Mirochnik et al. // *J. Lumin.* – 2010. – V. 130, № 5. – P. 756–761. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.11.027.
17. Crystal Structure of (Z,Z)-3,8-Bis[L-(Difluoroboryloxy)Ethylidene]Decane-2,9-Dione, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OB<sub>2</sub>)<sub>2</sub> / K. Peters, E.-M. Peters, M. Seefelder, H. Quast // *Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct.* – 1999. – V. 214, № 4. – P. 537–538.
18. Буквецкий, Б.В. Исследование кристаллической структуры даядерного ацетилацетоната дифторида бора / Б.В. Буквецкий, И.В. Свистунова, Н.А. Гельфанд // *Журн. структ. химии.* – 2014. – Т. 55, № 2. – С. 310–314. DOI: 10.1134/S0022476614020140.
19. Свистунова, И.В. / α-Замещенные ацетилацетонаты дифторида бора / И.В. Свистунова, Е.В. Федоренко // *Журн. общей химии.* – 2008. – Т. 78, вып. 8. – С. 1280–1288. DOI: 10.1134/S1070363208080094.
20. Svistunova, I.V. Reactions of Sulfenyl- and Selenylchlorides of Boron Difluoride Acetylacetonate with C-H Acids / I.V. Svistunova, G.O. Tretyakova, K.A. Gaivoronskaya // *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* – 2017. – V. 192, № 11. – P. 1177–1188. DOI: 10.1080/10426507.2017.1354210.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. 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. – V. 42. – P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Grilli, S. Conformational Studies by Dynamic NMR. 81. Cogwheeling Circuit for the Enantiomerization of the Propeller Antipodes of 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenyl Sulfide / S. Grilli, L. Lunazzi, A. Mazzanti // *J. Org. Chem.* – 2001. – V. 66, № 12. – P. 4444–4446. DOI: 10.1021/jo010187s.

25. Кристаллическая структура и люминесценция ацетилацетоната дифторида бора / А.Г. Мирочник, Б.В. Буквецкий, Е.В. Гухман и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – 72, № 5. – С. 790–793.

26. Hanson, A.W. The Crystal Structure of Benzoylacetonato Boron Difluoride / A.W. Hanson, E.W. Macaulay // Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. – 1972. – V. 28, № 6. – P. 1961–1967. DOI: 10.1107/S0567740872005308.

**Пузырьков Захар Николаевич** – магистрант кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет. 690091, Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. E-mail: puzyrkov.zn@students.dvfu.ru

**Грибова Виктория Викторовна** – доцент кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет. 690091, Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. E-mail: vasileva.vv@dvfu.ru

**Гузова Анастасия Андреевна** – аспирант кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет. 690091, Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. E-mail: steshchenko\_aa@students.dvfu.ru

**Свистунова Ирина Валентиновна** – доцент кафедры общей, неорганической и элементоорганической химии, Дальневосточный федеральный университет. 690091, Приморский край, г. Владивосток, ул. Суханова, 8. E-mail: svistunova.iv@dvfu.ru

*Поступила в редакцию 30 октября 2019 г.*

DOI: 10.14529/chem200102

## SYNTHESIS AND STRUCTURE STUDY OF ASYMMETRIC BINUCLEAR COMPLEX OF BORON DIFLUORIDE

**Z.N. Puzyrkov**, puzyrkov.zn@students.dvfu.ru

**V.V. Gribova**, vasileva.vv@dvfu.ru

**A.A. Guzova**, steshchenko\_aa@students.dvfu.ru

**I.V. Svistunova**, svistunova.iv@dvfu.ru

*Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russian Federation*

A multi-ligand binuclear complex of boron difluoride was obtained in which two diketonate rings are connected by a sulfur atom through central carbon atoms ( $\gamma$ ). In the first cycle two methyl groups – the acetylacetonate fragment (*acac*) – are present as substituents; so are the methyl and phenyl groups – the benzoylacetonate fragment (*bzac*) – in the second cycle. The resulting complex has been characterized by IR and PMR spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) methods. According to the X-ray diffraction data, the structure of the resulting complex follows the structure of aromatic sulfides. The interaction of substituents at  $\beta$ - and  $\gamma$ -carbon atoms has been considered.  $1$   $C_{15}H_{14}O_4B_2F_4S$ ,  $M$  387.94,  $T$  293(2) K, monoclinic,  $P2_1/c$ ,  $a = 7.893(12)$ ,  $b = 23.41(4)$ ,  $c = 9.393(13)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 103.32(6)^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1689(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho = 1.525$  g/cm<sup>3</sup>,  $\mu = 0.252$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 792.0$ , crystal size 0.6×0.23×0.23 mm,  $2\theta = 5.66$ – $82.24^\circ$ , index ranges  $-14 \leq h \leq 14$ ,  $-36 \leq k \leq 36$ ,  $-12 \leq l \leq 12$ , reflection collected 37642, independent reflections 6665,  $GOOD$  1.320, parameters 238,  $R_{int} = 0.0843$ ,  $R_1 = 0.1198$ ,  $wR_2 = 0.3542$ . Information on the structure of the obtained complex (tables of atom coordinates, bond lengths, and bond angles) was deposited at the Cambridge Structural Data Bank No. 1911543, deposit@ccdc.cam.ac.uk; <http://www.ccdc.cam.ac.uk>).

*Keywords: boron difluoride acetylacetonate, boron difluoride benzoylacetonate, binuclear complexes, X-ray structural analysis.*

### References

1. Wang J., Shi Y., Yang K., Wei J., Guo J. Stabilization and Optical Switching of Liquid Crystal Blue Phase Doped with Azobenzene-based Bent-Shaped Hydrogen-bonded Assemblies. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, pp. 67357–67364. DOI: 10.1039/C5RA12256B.
2. Wang L., Gutierrez-Cuevas K.G., Bisoyi H.K., Xiang J., Singh G., Zola R.I.S., Kumar S., Lavrentovich O.D., Urbasd A., Li Q. NIR Light-directing Self-organized 3D Photonic Superstructures Loaded with Anisotropic Plasmonic Hybrid Nanorods. *Chem. Commun.*, 2015, vol. 51, pp. 15039–15042. DOI: 10.1039/C5CC06146F.
3. Ariga K., Mori T., Hill J.P. Mechanical Control of Nanomaterials and Nanosystems. *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, pp. 158–176. DOI: 10.1002/adma.201102617.
4. Zhang P., Kragt A.J.J., Schenning A.P.H.J., Haan L.T., Zhou G. An Easily Coatable Temperature Responsive Cholesteric Liquid Crystal Oligomer for Making Structural Colour Patterns. *J. Mater. Chem.*, 2018, vol. 6, pp. 7184–7187. DOI: 10.1039/C8TC02252F.
5. Pfltscher M., Wölper C., Gutmann J.S., Mezger M., Giese M. A Modular Approach Towards Functional Supramolecular Aggregates-subtle Structural Differences Inducing Liquid Crystallinity. *Chem. Commun.*, 2016, vol. 52, pp. 5849–5852. DOI: 10.1039/C6CC03966A.
6. Gong Y., Tan Y., Liu J., Lu P., Feng C., Yuan W.Z., Lu Y., Sun J.Z., He G., Zhang Y. Twisted D- $\pi$ -A Solid Emitters: Efficient Emission and High Contrast Mechanochromism. *Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, pp. 4009–4011. DOI: 10.1039/C3CC39243K.
7. Lehn J.-M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, John Wiley & Sons, 2011.
8. Xu B., Chi Z., Zhang X., Li H., Chen C., Liu S., Zhanga Y., Xu J. A New Ligand and Its Complex with Multi-stimuli-responsive and Aggregation-induced Emission Effects. *Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, pp. 11080–11082. DOI: 10.1039/C1CC13790E.
9. Sakai A., Tanaka M., Ohta E., Yoshimoto Y., Mizuno K., Ikeda H. White Light Emission from a Single Component System: Remarkable Concentration Effects on the Fluorescence of 1,3-Diaroylmethanoboron Difluoride. *Tetrahedron Lett.*, 2012, vol. 53, pp. 4138–4141. DOI: 10.1016/j.tetlet.2012.05.122.
10. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Fedorenko E.V., Karasev V.E. Crystal Structures and Excimer Fluorescence of Anisoylbenzoylmethanoboron and Dianisoylmethanoboron Difluorides. *Russ. Chem. Bull.*, 2004, vol. 53, pp. 291–296. DOI: 10.1023/B:RUCB.0000030800.71663.7a.
11. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. Luminescence and Crystal Structure of 2,2-Difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine. *J. Lumin.*, 2010, vol. 130, pp. 756–761. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.11.027.
12. Safonov A.A., Bagaturyants A.A., Sazhnikov V.A. Structures and Binding Energies of the (Dibenzoylmethanato)boron Difluoride Complexes with Aromatic Hydrocarbons in the Ground and Excited States. Density Functional Theory Calculations. *High Energy Chem.*, 2014, vol. 48, pp. 43–48. DOI: 10.1134/S0018143914010111.
13. Chow Y.L., Liu Z.L., Johansson C.I., Ishiyama J. The Structure and Decay Dynamics of Exciplexes Derived from Dibenzoylmethanoboron Difluoride and Alkylbenzenes in Cyclohexane. *Chem. Eur. J.*, 2000, vol. 6, pp. 2942–2947. DOI: 10.1002/1521-3765(20000818)6:163.0.CO;2-#.
14. Chow Y.L., Johansson C.I. Exciplex Binding Energy and Kinetic Rate Constants of the Interaction Between Singlet Excited State Dibenzoylmethanoboron Difluoride and Substituted Benzenes. *J. Phys. Chem.* 1995, vol. 99, pp. 17558–17572. DOI: doi.org/10.1021/j100049a016.
15. Liu X., Zhang X., Lu R., Xue P., Xu D., Zhou H. Low-dimensional Nanostructures Fabricated from Bis(dioxaborine)carbazole Derivatives as Fluorescent Chemosensors for Detecting Organic Amine Vapors. *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, pp. 8756–8765. DOI: 10.1039/C0JM04274A.
16. Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G., Shlyk D.H., Tkacheva M.V., Karpenko A.A. Luminescence and Crystal Structure of 2,2-Difluoro-4-(9-anthracyl)-6-methyl-1,3,2-dioxaborine. *J. Lumin.*, 2010, vol. 130, no. 5, pp. 756–761. DOI: 10.1016/j.jlumin.2009.11.027.
17. Peters K., Peters E.-M., Seefelder M., Quast H. Crystal Structure of (Z,Z)-3,8-Bis[1-(difluoroboryloxy)ethylidene]decane-2,9-dione, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OBF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 1999, vol. 214, no. 4, pp. 537–538.

18. Svistunova I.V., Gelfand N.A., Bukvetskii B.V. Study of the Crystal Structure of Binuclear Boron Difluoride Acetylacetonate. *J. Struct. Chem.* 2014, vol. 55, no. 2, pp. 290–294. DOI: 10.1134/S0022476614020140.
19. Svistunova I.V., Fedorenko E.V.  $\alpha$ -Substituted Boron Difluoride Acetylacetonates. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008, vol. 78, no. 8, pp. 1515–1523. DOI: 10.1134/S1070363208080094.
20. Svistunova I.V., Tretyakova G.O., Gaivoronskaya K.A. Reactions of Sulfenyl- and Selenylchlorides of Boron Difluoride Acetylacetonate with C-H Acids. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 2017, vol. 192, no. 11, pp. 1177–1188. DOI: 10.1080/10426507.2017.1354210.
21. Bruker. SMART and SAINT-Plus Data Collection and Processing Software for the SMART System Versions 5.0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
22. 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.
23. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J. OLEX2: a Complete Structure Solution, Refinement and Analysis Program *J. Appl. Cryst.*, 2009, vol. 42, pp. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726.
24. Grilli S., Lunazzi L., Mazzanti A. Conformational Studies by Dynamic NMR. 81. Cogwheeling Circuit for the Enantiomerization of the Propeller Antipodes of 2,2',6,6'-Tetramethyldiphenyl Sulfide. *J. Org. Chem.* 2001, vol. 66, no. 12, pp. 4444–4446. DOI: 10.1021/jo010187s.
25. Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V., Zhikhareva P.A., Karasev V.E. Crystal Structure and Luminescence of Boron Difluoride Acetylacetonate. *Russ. J. Gen. Chem.*, 2002, vol. 72, no. 5, pp. 737–740.
26. Hanson A.W., Macaulay E.W. The Crystal Structure of Benzoylacetato Boron Difluoride. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1972, vol. 28, no. 6, pp. 1961–1967. DOI: 10.1107/S0567740872005308.

*Received 30 October 2019*

---

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез и исследование структуры несимметричного двуядерного комплекса дифторида бора / З.Н. Пузырьков, В.В. Грибова, А.А. Гузова, И.В. Свистунова // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2020. – Т. 12, № 1. – С. 14–22. DOI: 10.14529/chem200102

### FOR CITATION

Puzyrkov Z.N., Gribova V.V., Guzova A.A., Svistunova I.V. Synthesis and Structure Study of Asymmetric Binuclear Complex of Boron Difluoride. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2020, vol. 12, no. 1, pp. 14–22. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem200102

---