

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 (γ). В одном цикле в качестве β -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 γ - и β -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., $V = 1689(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1,525$ г/см³, $\mu = 0,252$ мм⁻¹, $F(000) = 792,0$, 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 π (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 γ 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 γ -углеродного атома, совершенно не изучена, в отличие от структуры γ -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, ν , 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, δ , 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 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 [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)
α , град.	90,00
β , град.	103,32(6)
γ , град.	90,00
V , Å ³	1689(5)
Z	4
ρ (выч.), г/см ³	1,525
μ , мм ⁻¹	0,252
$F(000)$	792,0
Размер кристалла, мм	0,6 × 0,23 × 0,23
Область сбора данных по θ , град.	5,66–82,24
Интервалы индексов отражений	$-14 \leq h \leq 14$, $-36 \leq k \leq 36$, $-12 \leq l \leq 12$

Химия элементоорганических соединений

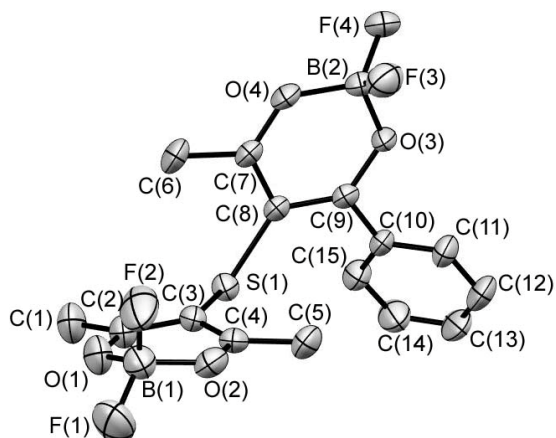
Окончание табл. 1

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), $e/\text{Å}^3$	1,42/-1,02

Таблица 2

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

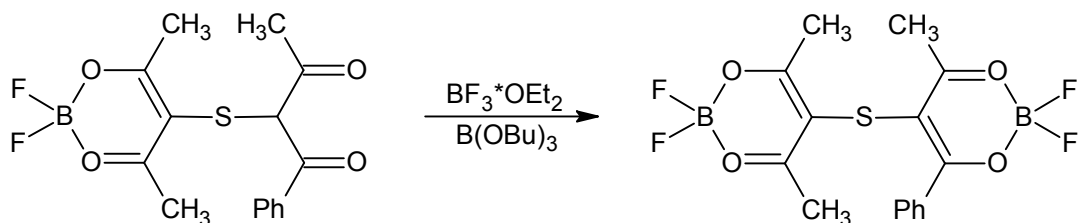
Связь, d , Å		Угол, ω , град.	
S(1)–C(8)	1,745(4)	C(8) S(1) C(3)	102,42(2)
S(1)–C(3)	2,080(5)	C(2) O(1) B(1)	133,0(3)
F(4)–B(2)	1,482(5)	C(9) O(3) B(2)	123,5(3)
F(3)–B(2)	1,570(6)	C(7) O(4) B(2)	130,7(3)
O(1)–C(2)	1,496(7)	B(1) O(2) C(4)	125,3(4)
O(1)–B(1)	1,641(7)	C(11) C(10) C(9)	105,5(4)
F(1)–B(1)	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 γ -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 γ -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 $C\gamma\text{--}S\text{--}C\gamma$), при этом ацетилацетонатный и бензоилацетонатный циклы повернуты вдоль продольных осей на $55,96$ и $61,00^\circ$ относительно плоскости образуемой сульфидной группой (атомы $C\gamma\text{--}S\text{--}C\gamma$). 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 $C\text{--}S\text{--}C$ составляет 106° , а бензольные циклы повернуты относительно плоскости, в которой лежат эти атомы, на 54° [24]. Разворот хелатных циклов вдоль продольной оси, позволяет β -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 π электронных систем обоих циклов. Очевидно, что поворот β -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 β -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 β -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 β -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- π -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, C₁₀H₁₄O₂(C₂H₃OB₂)₂ / 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 дьюядерного 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 Benzoylacetato 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 diketone rings are connected by a sulfur atom through central carbon atoms (γ). In the first cycle two methyl groups – the acetylacetonate fragment (*acac*) – are present as substituents; so are the methyl and phenyl groups – the benzoylacetate 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 β - and γ -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, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 103.32(6)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 1689(5)$ Å³, $Z = 4$, $\rho = 1.525$ g/cm³, $\mu = 0.252$ mm⁻¹, $F(000) = 792.0$, crystal size 0.6×0.23×0.23 mm, $2\theta = 5.66$ – 82.24° , 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 benzoylacetate, 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- π -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, C₁₀H₁₄O₂(C₂H₃OBF₂)₂. *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. α -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
