

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.736:546.27:535.37

Публикация посвящена 50-летию чл.-корр. РАН К.Ю. Жижина

β-ДИКЕТОНАТЫ ДИФТОРИДА БОРА: СТРОЕНИЕ И ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ

© 2023 г. А. Г. Мирочник^а, Е. В. Федоренко^{а, *}, А. В. Герасименко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: gev@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 22.12.2022 г.

После доработки 09.02.2023 г.

Принята к публикации 27.02.2023 г.

Систематизированы данные по фосфоресценции β-дикетонатов дифторида бора различного строения. Для молекул β-дикетонатов дифторида бора, имеющих неплоское строение, характерна инверсия S₁- и T₂-уровней, что способствует эффективному заселению триплетных уровней и интенсивной фосфоресценции или замедленной флуоресценции кристаллов. Для молекул плоского строения характерны классическая последовательность синглетных и триплетных уровней и копланарное расположение антипараллельных молекул, что способствует эксимерной замедленной флуоресценции.

Ключевые слова: хелаты бора, структура, люминесценция, замедленная флуоресценция, фосфоресценция

DOI: 10.31857/S0044457X22602334, EDN: UFTQBB

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся интенсивные исследования органических красителей, обладающих фосфоресценцией и замедленной флуоресценцией при комнатной температуре [1–5]. Такие материалы перспективны для создания органических светоизлучающих диодов (OLEDs), хемосенсоров, датчиков температуры, биовизуализации и т.д. Органические фотолюминесцентные материалы обычно считаются нефосфоресцирующими из-за чрезвычайно слабой спин-орбитальной связи и высокой чувствительности к температуре и доступу кислорода [6]. β-Дикетонаты дифторида бора, как правило, обладают фосфоресценцией только при низких температурах, когда безызлучательная релаксация триплетного состояния ингибируется низкой подвижностью молекулы красителя [7, 8]. Для разработки оптических функциональных материалов, обладающих интенсивной фосфоресценцией при комнатной температуре, актуальным является выявление взаимосвязи электронного и геометрического строения люминофоров и эффективности заселения триплетных состояний молекул [9, 10].

В последнее время появились работы, посвященные фосфоресценции β-дикетонатов бора при комнатной температуре [11, 12]. β-Дикетонаты дифторида бора, в отличие от большинства орга-

нических соединений, ярко люминесцируют не только в растворе, но и в кристаллах [13, 14]. Благодаря яркой люминесценции и хорошей фотостойкости в кристаллическом состоянии β-дикетонаты дифторида бора могут использоваться в качестве люминофора в OLEDs [15]. Среди β-дикетонатов дифторида бора встречаются соединения, имеющие в кристаллическом состоянии люминесценцию от ярко-голубой до инфракрасной. Характерной особенностью комплексов бора является образование в кристаллах молекулярно-организованных систем, в том числе димеров, тримеров и агрегатов сопряженных молекул, супрамолекулярная архитектура которых и приводит к возникновению уникального комплекса межмолекулярных взаимодействий, включающего в себя димерное (эксимерное), междимерное и стэкинг-взаимодействие. В связи с этим для понимания особенностей люминесценции кристаллических β-дикетонатов дифторида бора необходимо сопоставление их спектральных и структурных характеристик.

В настоящей работе представлены результаты сравнительного анализа строения и люминесцентных свойств ряда β-дикетонатов дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соединения выделены в виде монокристаллов и параметры ячеек кристаллов соответствуют данным, указанным в работах, приведенных в табл. 1. Исследуемые комплексы получены и очищены в соответствии с методиками, приведенными в работах [16–22]: **2** и **9** – взаимодействием соответствующих β-дикетонатов с эфиром трифторида бора [16]; **1**, **3–5** – ацилированием ароматических соединений уксусным ангидридом и газообразным трифторидом бора [17]; **6** и **7** – ацилированием α- и β-нафтолов уксусным ангидридом и бис-ацетатом трифторида бора [18]; **8** – ацилированием *пара*-ацетоксиацетофенона уксусным ангидридом и α-эфиром трифторида бора [19]; **10**, **11** – ацилированием α- и β-нафтолов уксусным ангидридом и эфиром трифторида бора [20]; **12** – взаимодействием *орто*-гидроксидибензоилметана с эфиром трифторида бора и борнобутиловым эфиром [21]; **13** – ацилированием антрацена уксусным ангидридом и газообразным трифторидом бора [22].

1 – Бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 103–104^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1611, 1590 (C_6H_4), 1554, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1156, 1138 (B–F), 1072, 1050 (B–O). Найдено, %: C 61.36, H 6.09. Вычислено для $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.94, H 6.00.

2 – Бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 155–156^{\circ}\text{C}$; ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3138 ($\text{OH}_{ас}$), 2928 ($\text{C}-\text{H}_{ph}$), 1597 ($\text{C}=\text{O}$), 1547 ($\text{C}=\text{C}$), 1439 (CH_3), 1367, 1358 ($\delta_s(\text{B}-\text{O})$), 1156, 1138, 1113 ($\delta(\text{B}-\text{F})$), 1090, 1057 ($\delta_{ас}(\text{B}-\text{O})$). Найдено, %: C 55.96, H 4.82. Вычислено для $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 55.72, H 4.78.

3 – Бесцветные игольчатые кристаллы, $t_{пл} = 158–159^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1610, 1592 (C_6H_4), 1550, 1510 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1164, 1143 (B–F), 1085, 1050 (B–O). Найдено, %: C 59.32, H 4.89. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 58.02, H 4.95.

4 – Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 147–149^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1606 (C_6H_4), 1561, 1511 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1222, 1189 (B–F), 1085, 1053 (B–O). Найдено, %: C 54.55, H 4.70. Вычислено для $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_3$, %: C 54.82, H 4.62.

5 – Желто-оранжевые кристаллы, $t_{пл} = 260–261^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1560, 1543 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1152, 1128 (B–F), 1059, 1024 (B–O). Найдено, %: C 68.63, H 4.36. Вычислено для $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 68.50, H 4.40.

6 – Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 153–155^{\circ}\text{C}$, ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3145, 3062 ($\text{C}-\text{HAr}$), 1627 (C_{10}H_7), 1598, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1184, 1155 (B–F), 1078, 1053 (B–O). Найдено, %: C 64.45, H 4.22. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 64.66, H 4.26.

7 – Ярко-желтые кристаллы, $t_{пл} = 182–183^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3145, 3064 ($\text{C}-\text{HAr}$), 1627 (C_{10}H_7), 1598, 1542 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1184, 1153 (B–F), 1078, 1049 (B–O). Найдено, %: C 64.40, H 4.28. Вычислено для $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 64.66, H 4.26.

8 – Палево-желтые кристаллы, $t_{пл} = 160–161^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1756 ($\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$), 1586 (C_6H_4), 1543, 1506 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1350 (B–O), 1197, 1172 (B–F), 1047, 1012 (B–O). Найдено, %: C 53.74, H 4.12. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_4$, %: C 53.78, H 4.14.

9 – Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 190–191^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1595 (C_6H_5), 1547, 1488 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1373 (B–O), 1247, 1153 (B–F), 1103, 1045 (B–O). Найдено, %: C 66.28, H 4.11. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 66.22, H 4.08.

10 – Оранжевые кристаллы, $t_{пл} = 193–194^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1619, 1599 (C_{10}H_7), 1565, 1530, 1459 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1200–1170 (B–F), 1062–1044 (B–O). Найдено, %: C 61.61, H 3.92. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.59, H 3.88.

11 – Бледно-желтые полупрозрачные кристаллы, $t_{пл} = 156–157^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1627, 1580 (C_{10}H_7), 1545, 1490, 1474 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1200–1190, 1062 (B–F, B–O). Найдено, %: C 61.56, H 3.90. Вычислено для $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BF}_2\text{O}_2$, %: C 61.59, H 3.88.

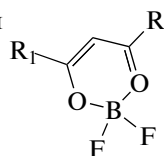
12 – Палево-желтые кристаллы, $t_{пл} = 195–196^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3459 (O–H), 1624 (C_6H_5 , C_6H_4), 1566, 1539 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1157, 1134 (B–F), 1083, 1049 (B–O). Найдено, %: C 62.36, H 3.74. Вычислено для $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BF}_2\text{O}_3$, %: C 62.54, H 3.85.

13 – Коричневые кристаллы, $t_{пл} = 228–229^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 1626 (C_{10}H_7), 1571, 1541 ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$), 1190, 1167 (B–F), 1086, 1065 (B–O). Найдено, %: C 69.27, H 4.23. Вычислено, для $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{BF}_2\text{O}_2$: %: C 69.23, H 4.26.

Температуру плавления определяли на приборе Vuchi Melting Point B-540. ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum VX 400 (Perkin Elmer, США). Спектры люминесценции и возбуждения регистрировали на спектрофлуориметре Shimadzu RF 5301 (Shimadzu, Япония). Спектры и время жизни фосфоресценции при комнатной температуре записывали на спектрометре Varian Cary Eclipse (Agilent Technologies Inc., США), при 77 K – на приборе Fluorolog 3 (Япония).

Рентгеноструктурное исследование кристалла **8**, полученного перекристаллизацией из ацетонитрила, выполнено в системе SMART-1000 CCD фирмы Bruker при температуре 296(2) K с использованием MoK_α -излучения. Сбор экспериментальных данных с образца проведен тремя груп-

Таблица 1. Люминесцентные свойства кристаллов и элементы кристаллической структуры комплексов 1–13 общей формулы



№ соединения	R	R1	$I_{\text{отн}}$, отн. ед.**	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{3Ф}}^*/\lambda_{\text{фос}}$, нм	τ , мкс	Ссылка, CCDC	Структурный элемент
1	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	CH ₃	116	395	535	0.20	[28] 794178	Одиночные молекулы, отсутствие стопок
2	C ₆ H ₅	CH ₃	16	420/450	480/600	0.06/0.31	[30] 1118051	Стопка антипараллельных молекул
3	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	CH ₃	120	435	545	0.14	[31] 184216	Стопка параллельных молекул
4	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	240	475	495/522	0.14	[32] 184216	Стопка антипараллельных молекул
5		CH ₃	7	480	480/520	0.02	[33] 751758	Стопка из димеров
6	α -C ₁₀ H ₇	CH ₃		423	463/598	33/10*	[18] 721686	Димеры
7	β -C ₁₀ H ₇	CH ₃		537	527/607, 667	8/17*	[34] 21686	Стопка из димеров
8		CH ₃	4	400/510	550	0.23	Наст. работа	Стопка параллельных молекул
9	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1	460/520	460/550	0.03	[13] 937594	Кирпичная кладка
10			–	520	–	–	[20] QELWIO1	Стопка антипараллельных молекул
11			14	450	490	0.20/1.54	[20] QELWOU	Димеры
12	<i>o</i> -НОС ₆ H ₄	C ₆ H ₅	180	460	535	0.10/1.25	[21] 1866695	Кирпичная кладка
13		CH ₃	90	555	610	0.29/1.58	[22] 653442	Стопки из антраценовых фрагментов

* Спектры отмеченных соединений записаны при 77 К, спектры остальных – при комнатной температуре.

** За единицу принята интенсивность флуоресценции дибензоилметаната дифторида бора 9.

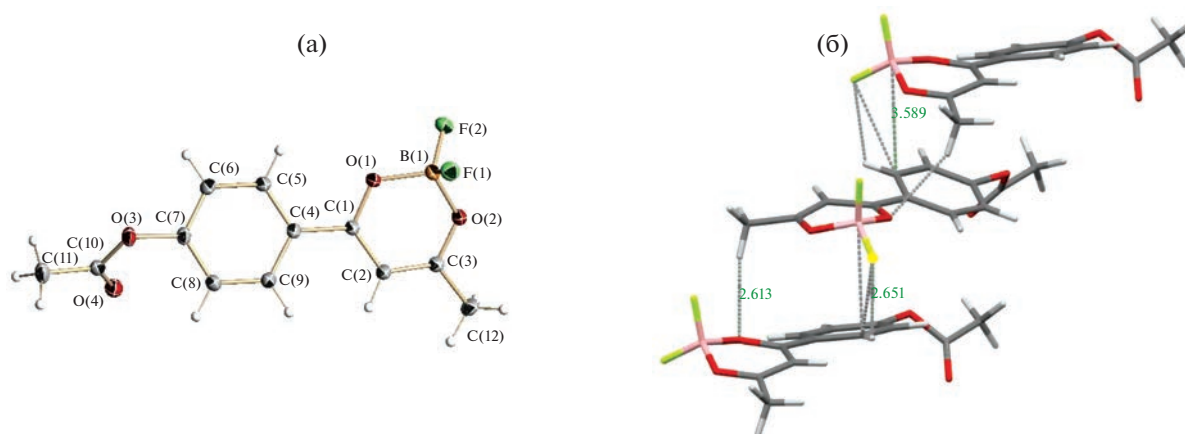


Рис. 1. Кристаллическое строение комплекса **8**: строение молекулы (а), стопочный фрагмент кристалла (б).

пами по 906 кадров при значениях углов $\varphi = 0^\circ$, 90° и 180° ω -сканированием с шагом 0.2° и экспозицией по 20 с на каждый кадр. Уточнение параметров элементарной ячейки и пересчет интегральных интенсивностей в модули структурных амплитуд проведены с помощью программного комплекса APEX2 [23].

Структура **8** определена прямым методом с последующим уточнением позиционных и тепловых параметров в анизотропном приближении для всех неводородных атомов по программам SHELXTL [24]. Положения атомов водорода определены и уточнены по модели “наездника” с расстоянием C–H 0.93 Å.

Кристаллографические данные для $C_{12}H_{11}O_4BF_2$: призма ($0.35 \times 0.16 \times 0.10$ мм), моноклинная сингония, пр. гр. *Cc*, $a = 11.6171(6)$, $b = 11.5684(6)$, $c = 10.4190(5)$ Å, $\beta = 122.097(2)^\circ$, $V = 122.097(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{расч}} = 1.501$ г/см³, $\mu = 0.130$ мм⁻¹, MoK_{α} -излучение ($\lambda = 0.71073$ Å), область сбора данных по θ 2.717° – 31.103° , количество измеренных отражений (R_{int}) 13780, количество отражений с $I \geq 2\sigma(I)$ 3630, число уточняемых параметров 174, для $I > 2\sigma(I)$ $R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0762$; для всех отражений $R_1 = 0.0291$, $wR_2 = 0.0776$.

Кристаллографическая информация депонирована в Кембриджском банке структурных данных под номером CCDC 2225753, откуда может быть получена по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования взаимосвязи кристаллической структуры и люминесцентных свойств были выбраны 13 ярко люминесцирующих кристаллических соединений, кристаллическая структура 12 из них изучена ранее, ссылки на соответствующие работы приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлена структура молекулы исследуемого в настоящей работе комплекса **8**. С одной стороны, это соединение можно рассматривать как сложный эфир уксусной кислоты (ацетат), а с другой – как β-дикетонат дифторида бора с акцепторным заместителем. Следует отметить следующие особенности: молекула является неплоской, атом бора и центральный атом углерода дикетонатного цикла приподняты над плоскостью молекулы по типу “ванны”. Ацетатная группа находится в *para*-положении фенильного кольца, угол между плоскостями фенильного кольца и ацетатной группы составляет 60° , при таком наклоне *n*-электроны атома O(3) слабо взаимодействуют с π -электронами фенильного кольца. В молекуле **8** присутствуют три атома, которые могут образовывать водородные связи: атомы фтора и атом кислорода карбоксильной группы, что способствует эффективному межмолекулярному взаимодействию. В кристалле **8** молекулы организованы в стопки, параллельные оси *a*. Внутри стопки наблюдается π – π -стекинг-взаимодействие между фенильным кольцом одной молекулы и хелатным циклом другой (1б). Взаимодействующие молекулы также связаны с соседними π – π -стекинг-взаимодействием в структуру типа “скошенная лестница”, характерную для J-агрегатов. Стопки соединяются между собой связями C–F...H и C=O...H (рис.1б), характерными для кристаллов фторорганических соединений [25–27].

Для исследуемых кристаллов **1–13** обнаружена фосфоресценция, для ряда соединений наблюдается и замедленная флуоресценция. Среди исследуемых соединений выделяются две пары изомеров (**6** и **7**, **10** и **11**) и соединения **1** и **2**, имеющие одинаковое строение π -системы молекулы (рис. 2). При одинаковом количестве π -электронов у одинаковых атомов соединения отличаются геометрическим строением: в молекулах **1**, **6**, **11** аромати-

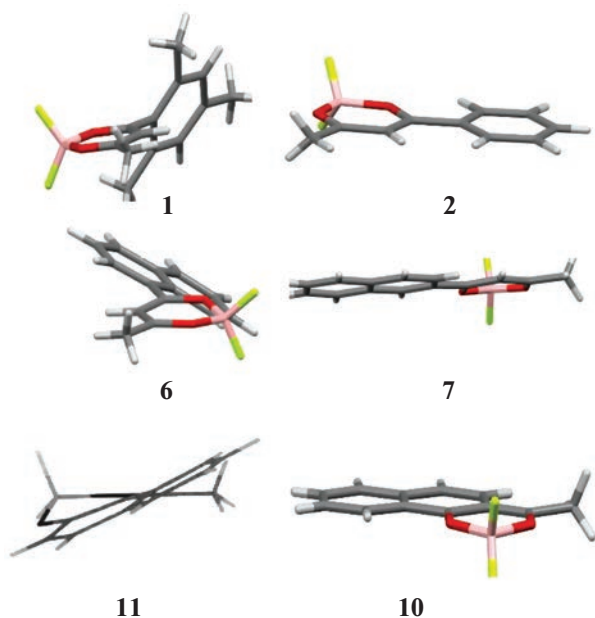


Рис. 2. Строение молекул комплексов **1** и **2**, **6** и **7**, **10** и **11**.

ческий заместитель находится под углом к хелатному циклу, а молекулы **2**, **7**, **10** их аналогов плоские.

На примере соединения **2**, имеющего плоские молекулы, и соединения **1**, фенильное кольцо которого развернуто на 55° относительно хелатного цикла, рассмотрим влияние геометрического фактора на пути дезактивации возбужденного состояния в кристаллах. Наличие метильных заместителей в *орто*-положениях фенильного кольца в **1** приводит к иному типу кристаллической упаковки по сравнению с **2** и, как следствие, к различным типам межмолекулярных взаимодействий [28].

В кристаллах **1** фенильные кольца соседних молекул расположены друг к другу *T*-образно, при этом перекрытие π -систем соседних молекул отсутствует. Молекулы **2** упакованы в виде стопок, параллельных оси *c*, с межмолекулярным расстоянием 3.44 \AA , в кристалле **2** реализуется эффективное π - π -стекинг-взаимодействие. Различные виды взаимодействия в кристаллах **1** и **2** приводят к образованию различных по своей природе люминесцирующих центров. На рис. 3 представлены спектры флуоресценции и фосфоресценции кристаллов **1** и **2**. Для кристаллов **1** наблюдается мономерная флуоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 395 \text{ нм}$) и фосфоресценция ($\lambda_{\text{max}} = 535 \text{ нм}$, $\tau = 0.20 \text{ мкс}$) (рис. 3). В спектре фосфоресценции **2** наблюдаются две полосы с максимумами при 480 и 600 нм, относящиеся к замедленной флуоресценции эксимеров и фосфоресценции соответственно.

Геометрия изомеров **10** и **11** также различна. Молекулы **10** являются плоскими и упакованы в стопки с эффективным π -стекинг-взаимодей-

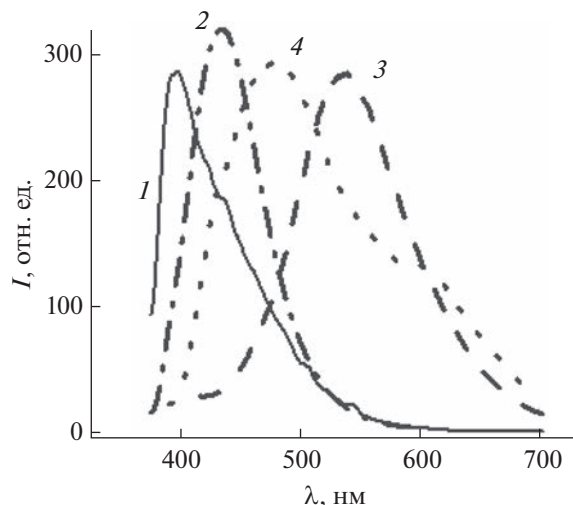


Рис. 3. Спектры люминесценции кристаллов **1** (*1* – флуоресценция, *3* – фосфоресценция) и **2** (*2* – флуоресценция, *4* – фосфоресценция).

ствием, приводящим к эксимерной люминесценции с максимумом при 523 нм. Молекулы **11** имеют излом по линии бор–центральный атом углерода хелатного кольца и способны к образованию только димеров [20], при этом максимум спектра люминесценции кристаллов при 450 нм соответствует мономерной флуоресценции. Для **10** фосфоресценция и замедленная флуоресценция отсутствуют. Для **11** наблюдается фосфоресценция с максимумом при 590 нм (рис. 4).

Для выявления причины различных путей дезактивации энергии электронного возбуждения в исследуемых изомерах проведено квантово-химическое моделирование молекул **10** и **11** [29]. Для **11**, в отличие от **10**, наблюдается инверсия

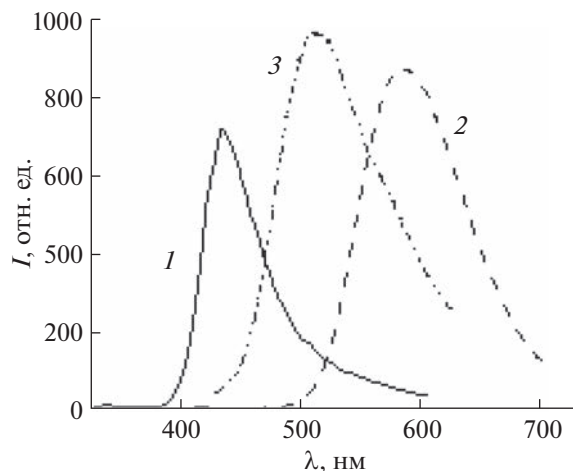


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов **11** (*1* – флуоресценция, *2* – фосфоресценция) и **10** (*3* – флуоресценция).

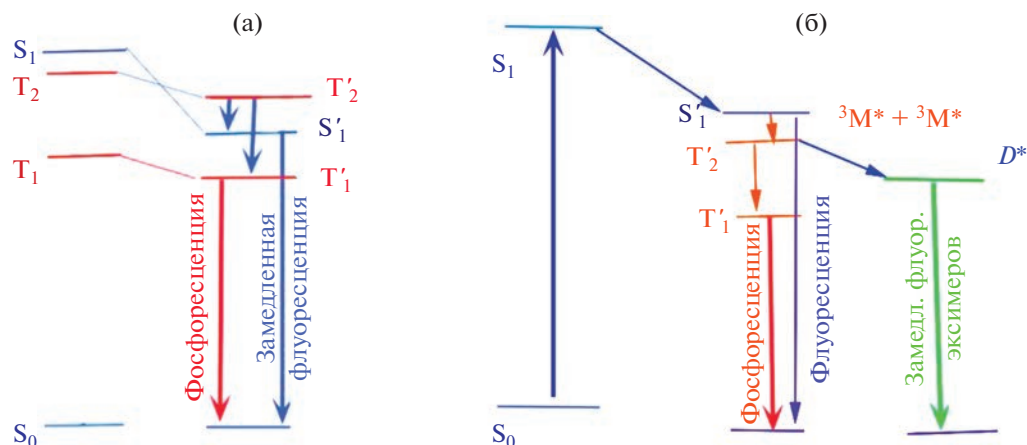


Рис. 5. Диаграмма фотофизических процессов в кристаллах неплоских молекул (а), плоских молекул β-дикетонатов дифторида бора (б).

уровней S_1 и T_2 при колебательной релаксации из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1 , что определяется пересечением поверхностей потенциальной энергии в состояниях S_1 и T_2 . Далее следуют процессы внутренней конверсии $T_2 \rightarrow T_1$ и наблюдается эмиссия при переходе $T_1 \rightarrow S_0$ (рис. 5а).

Для кристаллов **6** и **7** кроме фосфоресценции наблюдается замедленная флуоресценция. В случае кристаллов **7** наблюдается малоинтенсивная замедленная флуоресценция и яркая фосфоресценция, а для **6**, наоборот, в спектре превалирует полоса замедленной флуоресценции, совпадающая с полосой флуоресценции разбавленного раствора [18] (рис. 6).

Для выявления причины различных путей дезактивации энергии электронного возбуждения в

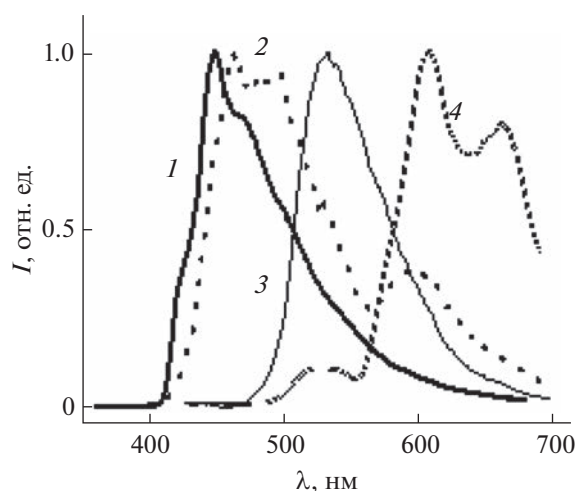


Рис. 6. Спектры люминесценции кристаллов: 1 – флуоресценция **6**, 2 – замедленная флуоресценция **6**, 3 – флуоресценция **7**, 4 – фосфоресценция **7**.

исследуемых изомерах проведено квантово-химическое моделирование молекул **6** и **7** [18]. Для **6**, в отличие от **7**, наблюдается инверсия уровней S_1 и T_2 при колебательной релаксации из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1 , что обуславливает пересечение поверхностей потенциальных энергий в состояниях S_1 и T_2 (рис. 5а). В случае **6** инверсия уровней S_1 и T_2 при релаксации из геометрии S_0 в оптимальную геометрию S_1 способствует заселению T_2 -уровня, фосфоресценции по каналу $T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ и замедленной флуоресценции по каналу $T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$. Замедленная флуоресценция кристаллов **6**, как и флуоресценция **7**, является мономерной [18] (рис. 6).

Для **7** наблюдается классическое расположение синглетных и триплетных уровней (рис. 5б). Заселение T_2 -уровня происходит с S_1 ($T_2 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$). Флуоресценция кристаллов **7** (530 нм) совпадает с эксимерной флуоресценцией растворов с высокой концентрацией **7** и является эксимерной. Замедленная флуоресценция кристаллов (531 нм) также эксимерная [18]. Обращает на себя внимание значительно бóльшая интенсивность и длительность замедленной флуоресценции кристаллов **6** по сравнению **7**.

Таким образом, анализ люминесцентных свойств трех пар соединений: **1** и **2**, **6** и **7**, **10** и **11** позволяет выявить некоторые закономерности. Неплоское строение молекулы β-дикетоната дифторида бора (**1**, **6**, **10**) способствует инверсии S_1 - и T_2 -уровней, и наблюдается интенсивная фосфоресценция, что определяется пересечением поверхностей потенциальных энергий в состояниях S_1 и T_2 (рис. 5а). Для молекул **3**, **8**, **12** и **13**, не образующих характерных для β-дикетонатов дифторида бора димеров антипараллельных молекул, наблюдается только фосфоресценция (табл. 1).

В то же время плоское строение молекул, их копланарное расположение, классическая последовательность синглетных и триплетных уровней, небольшой энергетический зазор между S_1 , T_1 и T_2 способствуют эксимерной замедленной флуоресценции. Для кристаллов **2**, **4**, **7** и **9**, молекулы которых плоские, с антипараллельным расположением в стопках, благоприятным для образования эксимеров, наблюдается интенсивная эксимерная замедленная флуоресценция P -типа, которая происходит в результате триплет-триплетной аннигиляции с образованием эксимера (рис. 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематизированы данные по фосфоресцентным свойствам β -дикетонатов дифторида бора различного строения: 1) с плоскими молекулами, когда вся молекула лежит в одной плоскости, 2) с неплоскими молекулами, когда вследствие стерических затруднений ароматический заместитель развернут под углом к хелатному циклу. Неплоское строение молекулы β -дикетоната дифторида бора способствует инверсии S_1 - и T_2 -уровней, эффективному заселению триплетных уровней и интенсивной фосфоресценции кристаллов. В то же время для молекул, имеющих плоское строение, характерна классическая последовательность синглетных и триплетных уровней, а небольшой энергетический зазор между S_1 , T_1 и T_2 способствует заселению триплетного уровня. Для плоских молекул с антипараллельным расположением в стопках, благоприятным для образования эксимеров, наблюдается интенсивная эксимерная замедленная флуоресценция P -типа, при этом происходит триплет-триплетная аннигиляция с образованием эксимера. При расположении, неблагоприятном для образования эксимеров, происходит фосфоресценция кристаллов. Полученные в работе данные могут быть полезны для разработки перспективных люминесцентных материалов, обладающих долгоживущей эмиссией.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания № FWFN (0205) -2022-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gan N., Shi H., An Z. et al. // Adv. Funct. Mater.* 2018. V. 28. № 51. P. 1802657
<https://doi.org/10.1002/adfm.201802657>
- Zhang T., Ma X., Wu H. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2020. V. 28. P. 11206.
<https://doi.org/10.1002/anie.201915433>
- Wang X., Dong M., Li Z. et al. // Dyes Pigm.* 2022. V. 204. P. 110400.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110400>
- Wu Z., Nitsch J., Marder T.B. // Adv. Opt. Mater.* 2021. V. 9. P. 2100411.
<https://doi.org/10.1002/adom.202100411>
- Chikineva T.Y., Koshelev D.S., Medved'ko A.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 170.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020054>
- Ma H., Lv A., Fu L. et al. // Ann. Phys.* 2019. V. 531. P. 1800482.
<https://doi.org/10.1002/andp.201800482>
- Chow Y.L., Johansson C.I., Zhang Y. et al. // J. Phys. Org. Chem.* 1996. V. 9. P. 7.
- Xu P., Chen H., Duan H. et al. // Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. P. 1814.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222090225>
- Kozenkov V.M., Spakhov A.A., Belyaev V.V. et al. // Liq. Cryst.* 2016. V. 16. № 4. P. 9.
<https://doi.org/10.18083/LCAppl.2016.4.9>
- Zhinzhiro V.A., Uflyand I.E. // Russ. J. Gen. Chem.* 2022. V. 92. P. 1937.
<https://doi.org/10.1134/S1070363222100097>
- Zhang G., Chen J., Payn S.J. et al. // J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 29. P. 8942.
<https://doi.org/10.1021/ja0720255>
- Li J., Wang X., Zhao X. et al. // Chin. J. Chem.* 2022. V. 40. № 21. P. 2507.
<https://doi.org/10.1002/cjoc.202200354>
- Sakai A., Tanaka M., Ohta E. et al. // Tetrahedron Lett.* 2012. V. 53. P. 4138.
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.05.122>
- Poggi B., Lopez E., Mütivier R. et al. // Macromol. Rapid Commun.* 2022. V. 43. P. 2200134.
<https://doi.org/10.1002/marc.202200134>
- Domercq B., Grasso C., Maldonado J.-L. et al. // J. Phys. Chem. B.* 2004. V. 108. P. 8647.
<https://doi.org/10.1021/jp036779r>
- Karacsev B.E., Kоротких O.A. // Журн. неорган. химии.* 1986. Т. 31. С. 869.
- Mirochnik A.G., Puzyrkov Z.N., Fedorenko E.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. P. 1425. [*Мирочник А.Г., Пузырьков З.Н., Федоренко Е.В. и др. // Журн. неорган. химии.* 2022. Т. 67. № 9. С. 1292.]
<https://doi.org/10.1134/S003602362209008X>
- Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // J. Photochem. Photobiol. Chem.* 2021. V. 412. P. 113220.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113220>
- US Pat. 004846; 16.20.2003 Publ.
- Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. и др. // Журн. структур. химии.* 2006. Т. 47. № 1. С. 60.
- Fedorenko E.V., Mirochnik A.G., Gerasimenko A.V. et al. // Dyes Pigm.* 2018. V. 159. P. 557.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.022>
- Fedorenko E.V., Bukvetskii B.V., Mirochnik A.G. et al. // J. Lumin.* 2010. V. 130. № 5. P. 756.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.11.027>

23. Bruker. APEX2. Bruker AXS Inc., Madison, 2012.
24. *Sheldrick G.M.* SHELXTL/PC. Versions 5.10. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures From Diffraction Data. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 1998.
25. *Thalladi V.R., Weiss H.-C., Blãser D. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 12. № 34. P. 8702. <https://doi.org/10.1021/ja981198e>
26. *Brammer A., Bruton E., Sherwood P.* // *Cryst. Growth Des.* 2001. V. 1. P. 277. <https://doi.org/10.1021/cg015522k>
27. *Rohde D., Yan C.-J., Wan L.-J.* // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 4750. <https://doi.org/10.1021/la053138+>
28. *Федоренко Е.В., Буквецкий Б.В., Мирочник А.Г. и др.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2009. № 11. С. 2174.
29. *Tikhonov S.A., Fedorenko E.V., Mirochnik A.G. et al.* // *Spectrochim. Acta A.* 2019. V. 214. P. 67. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.02.002>
30. *Hanson A.W., Macaulay E.W.* // *Acta Crystallogr.* 1972. V. 28. P. 1961.
31. *Mirochnik A.G., Bukvetskii B.V., Gukhman E.V. et al.* // *J. Fluor.* 2003. V. 13. № 2. P. 157. <https://doi.org/10.1023/A:1022939209971>
32. *Dromzee Y., Kossanyi J., Wintgens V.* // *Z. Kristallogr.* 1997. V. 212. P. 372. <https://doi.org/10.1524/zkri.1997.212.5.372>
33. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г.* // *Журн. структур. химии.* 2011. Т. 52. № 1. С. 223.
34. *Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г. и др.* // *Журн. структур. химии.* 2010. Т. 51. № 3. С. 563.