

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА α -ЗАМЕЩЕННЫХ
ЦИННАМОНИТРИЛОВ

© 2013 г. Я. А. Михлина, Б. М. Болотин, Б. М. Ужинов*, В. В. Волчков*, Л. Г. Кузьмина**

Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва

E-mail: bolotin70@yandex.ru

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

E-mail: uzhinov@light.chem.msu.ru

**Институт общей и неорганической химии РАН, Москва

E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 26.12.2011 г.

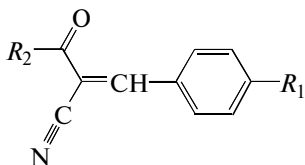
В связи с разительным изменением спектрально-люминесцентных свойств α -(*n*-хлорбензоил)-4-диэтиламиноциннамонитрила и α -этоксикарбонил-4-диметиламиноциннамонитрила при переходе от кристаллов к растворам методом рентгеноструктурного анализа исследованы кристаллы этих соединений. Обнаружены межмолекулярные водородные связи C—H \cdots N и C—H \cdots O, способствующие увеличению вклада хиноидной формы молекул, следствием которого является bathochromное смещение спектров поглощения и флуоресценции. Спектрально-люминесцентным исследованием указанных соединений выявлено влияние температуры и полярности растворителя на положение максимумов поглощения и люминесценции: понижение температуры и полярности растворителя ведет к гипсохромному сдвигу.

DOI: 10.7868/S0023476113020173

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные характеристики органических соединений в кристаллическом состоянии и растворах могут существенно различаться. Известно, что в растворах определяющую роль играют универсальные и специфические взаимодействия люминофора с растворителем [1]. В кристаллическом состоянии такие взаимодействия отсутствуют. Им взамен возникают новые взаимодействия, приводящие к образованию ассоциатов различного типа, а также существенным становится влияние кристаллического поля.

α -Ароилциннамонитрилы являются органическими люминофорами, т.е. веществами, обладающими люминесцентными свойствами:

I: $R_1 = N(Et)_2-$, $R_2 = Cl(C_6H_4)-$ II: $R_1 = N(Me)_2-$, $R_2 = EtO-$

В [2] было показано, что спектры люминесценции этих соединений в растворах и кристаллическом состоянии существенно различаются. Так, α -(*n*-хлорбензоил)-4-диэтиламиноциннамонитрил (I) при 77 К в растворе диметилформа-

мида имеет максимум флуоресценции при 542 нм, а в кристаллическом состоянии при 293 К — 630 нм, т.е. смещен в длинноволновую область на 88 нм. Аналогичными свойствами обладает и α -этоксикарбонил-4-диметиламиноциннамонитрил (II). Эти экспериментальные данные указывают, что в кристаллическом состоянии наблюдается иной тип взаимодействия молекул указанных люминофоров по сравнению с растворами.

Цель настоящей работы — исследование спектрально-люминесцентных свойств α -замещенных циннамонитрилов и установление природы межмолекулярных взаимодействий указанных люминофоров в кристаллическом состоянии, приводящих к радикальным изменениям их спектральных характеристик при переходе от растворов к кристаллу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез соединений I и II

α -(*n*-хлорбензоил)-4-диэтиламиноциннамонитрил (I). 3.60 г (0.02 моль) 4-хлор- ω -цианацетофенона и 3.54 г (0.02 моль) *n*-диэтиламинобензальдегида кипятили в 75 мл этилового спирта с добавлением двух капель пиперидина. Выпавший на следующий день осадок отфильтровали и промыли 10 мл охлажденного этилового спирта. Про-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнения структур $C_{19}H_{19}ClN_2O$ (I) и $C_{14}H_{16}N_2O_2$ (II)

Кристалл	I	II
<i>M</i>	326.82	244.29
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	триклинная, $P\bar{1}$, 2	триклинная, $P\bar{1}$, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	6.9754(13), 9.3928(13), 13.841(3)	7.5502(16), 8.3183(17), 11.547(2)
α , β , γ , град	75.628(2), 83.790(3), 82.243(2)	107.800(3), 103.140(3), 102.342(3)
<i>V</i> , Å ³	867.8(3)	640.3(2)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.297	1.267
Излучение; λ , Å	MoK α ; 0.71073	
μ , мм ⁻¹	0.229	0.086
<i>T</i> , К	173	
Размер образца, мм, цвет	0.52 × 0.44 × 0.42, ярко-красные	0.44 × 0.36 × 0.28, ярко-желтые
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2	
Тип сканирования	ω	ω
θ_{\max} , град	29.00	30.00
Пределы <i>hkl</i>	$-9 \leq h \leq 9, -12 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 18$	$-10 \leq h \leq 10, -11 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 16$
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} / <i>c I</i> > 2 σ (<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	9607/4589, 0.0181/3901	7566/3705, 0.0188/2987
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	
Число параметров	293	227
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.0493/0.1203	0.0553/0.1218
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0419/0.1162	0.0433/0.1164
<i>S</i>	1.067	1.067
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.260/0.627	-0.251/0.400
Первичная обработка экспериментальных данных	SAINT [3]	
Расшифровка и уточнение структуры	SHELXTL-Plus [4]	

дукт перекристаллизовали из 100 мл этилового спирта. Выход 5.21 г (77% от теории).

α-этоксикарбонил-4-диметиламиноциннамонитрил (II). 2.98 г (0.02 моль) *n*-диметиламинобензальдегида и 2.26 г (0.02 моль) этилового эфира цианоуксусной кислоты кипятили в течение трех часов в 50 мл этилового спирта с добавлением двух капель пиперидина. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровали, промыли 5 мл охлажденного спирта. Продукт перекристаллизовали из 75 мл этилового спирта. Выход 3.56 г (73% от теории).

Рентгеноструктурные исследования

Монокристаллы I и II выращены из бензола. Характеристики рентгеноструктурных экспериментов и кристаллографические параметры приведены в табл. 1. Структуры расшифрованы прямым методом в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе

Фурье и в обеих структурах уточнялись в изотропном приближении.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных под номерами (CCDC № 857942 (I) и 857943 (II)).

Спектроскопические исследования

Спектрально чистый этанол обезвоживали путем перегонки над CaH₂. Спектрально чистый бутиронитрил (“Merck”) использовали без дальнейшей очистки. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометре Shimadzu UV-3100, спектры флуоресценции растворов при 293 К – на спектрофлуориметре Perkin-Elmer LS-55, спектры флуоресценции порошков и растворов при 77 К, а также спектры возбуждения флуоресценции при 293 и 77 К – на спектрофлуориметре Элюмин-2М.

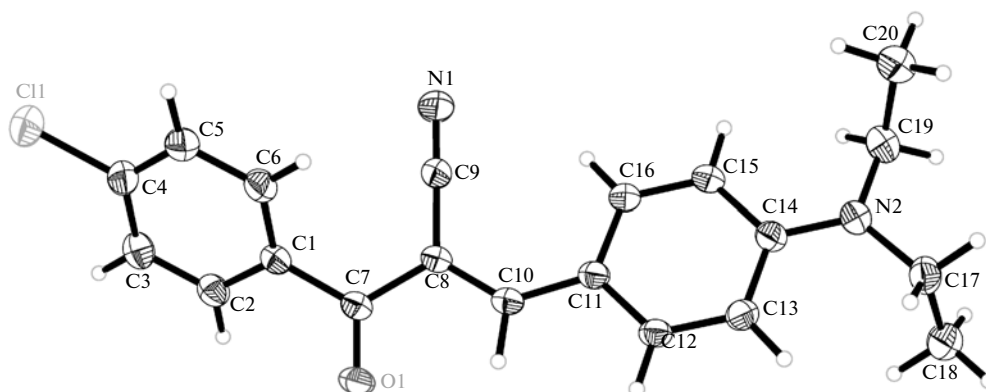


Рис. 1. Строение молекулы I; тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предположим, что большие различия спектрально-люминесцентных свойств обоих соединений в растворах и кристаллическом состоянии обусловлены в первую очередь перераспределением электронной плотности внутри молекул. Такое перераспределение может быть вызвано межмолекулярными водородными связями (ММВС) между молекулами люминофоров в кристаллическом состоянии.

Рентгеноструктурные исследования

Молекулярная структура. Строение молекулы I показано на рис. 1. Молекула I неплоская, но в ней можно выделить плоский фрагмент, образованный бензольным кольцом C11...C16 (кольцо A) с системой связей атома N2 и фрагментом C10=C8-C9≡N1. Карбонильная группа C7=O1 вывернута из этой плоскости вокруг связи C7-C8 на угол 20.7°, а бензольное кольцо C1...C6 (кольцо B) образует с плоскостью указанного фрагмента двугранный угол 55.8°. Торсионные углы C9-

C8-C7-C1 и C8-C7-C1-C6 соответственно равны 21.2° и 35.1°. Неplanарность молекулы не является следствием внутримолекулярных стерических взаимодействий. Действительно, внутримолекулярный контакт атома C9 с атомом Н при C16 бензольного кольца, входящего в плоскую систему, (2.46 Å) короче, чем контакт атома C9 с атомом Н при C6 второго бензольного кольца, вывернутого из плоской системы (2.59 Å). Аналогично внутримолекулярный контакт атома O1 с атомом Н при C10 составляет 2.43 Å, а с атомом Н при C2 – 2.75 Å. Эти особенности молекулярной геометрии указывают на наличие π-сопряжения в плоском фрагменте молекулы и выключенности бензольного кольца C1...C6 из этой системы сопряжения. Что касается карбонильной группы, то следует считать ее частично вовлеченной в сопряжение с π-электронной системой плоского фрагмента. Торсионный угол O1-C7-C8-C10 (угол φ) равен 21°. Если принять во внимание, что энергия сопряжения пропорциональна $\cos^2\phi$, то участие карбонильной группы в сопряжении с плоской системой сохраняется на 86%.

Таблица 2. Длины связей (d , Å) в молекуле I

Связь	d	Связь	d
C1-C2	1.397(2)	C8-C10	1.371(2)
C2-C3	1.385(2)	C10-C11	1.431(2)
C3-C4	1.387(2)	C11-C12	1.410(2)
C4-C5	1.384(2)	C12-C13	1.373(2)
C5-C6	1.386(2)	C13-C14	1.421(2)
C6-C1	1.394(2)	C14-C15	1.420(2)
C1-C7	1.495(2)	C15-C16	1.371(2)
C7-O1	1.222(2)	C16-C11	1.415(2)
C7-C8	1.490(2)	C14-N2	1.362(2)
C8-C9	1.431(2)	N2-C17	1.462(2)
C9-N1	1.146(2)	N2-C19	1.478(2)

К выводу о существовании указанного сопряжения приводит также анализ длин связей в молекуле I (табл. 2). Бензольное кольцо C11...C16 имеет отчетливую *para*-хиноидную систему распределения связей. Связи C12-C13 и C15-C16 (средн. 1.37 Å) существенно укорочены по сравнению со связями C11-C12 и C11-C16 (средн. 1.41 Å), а также C13-C14 и C14-C15 (средн. 1.42 Å). Длина связи C14-N2 1.362 Å, распределение длин связей во фрагменте C11-C10=C8 1.431 и 1.371 Å, существенно отличается от аналогичных значений в тех стироловых производных, в которых сопряжение двойной связи с бензольным кольцом мало. К таким соединениям относятся стирилгетероциклы $NHet-CH=CHAr$ и соответствующие им красители $NHet^+-CH=CHArX^-$ ($NHet$ = N-содержащий гетероцикл, X^- = противоион) [5, 6], в которых легко осуществляются фотохимические

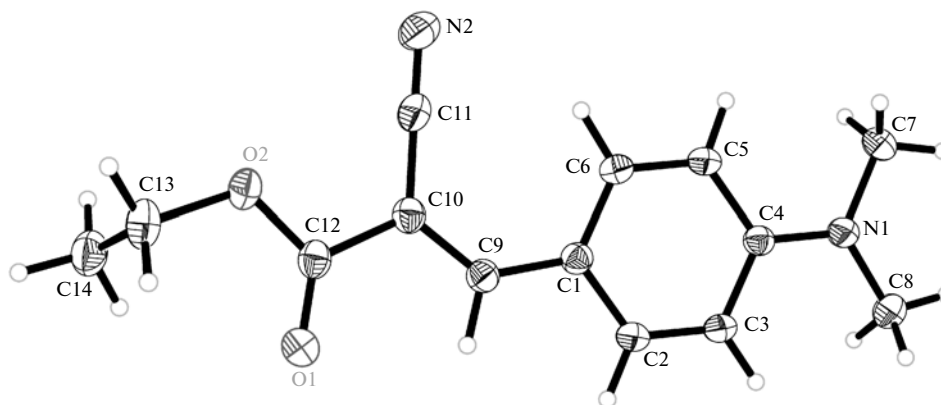


Рис. 2. Строение молекулы II; тепловые эллипсоиды даны на уровне вероятности 50%.

превращения: *цис-транс*-изомеризация и/или реакция [2 + 2]-фотоциклоприсоединения. Длины связей во фрагменте С–С=C этих соединений изменяются в пределах 1.46–1.49 и 1.32–1.34 Å, что соответственно больше и меньше значений, полученных в молекуле I. В бензольном кольце С1...С6 распределение длин связей обычное. Полученные результаты согласуются с выводом о значительном π-сопряжении в планарном фрагменте I и исключении из системы сопряжения бензольного кольца A.

Строение молекулы II показано на рис. 2. Молекула фактически плоская. Двугранный угол между плоской диметиламиногруппой и бензольным кольцом равен 4.3°. Торсионные углы С6–С1–С9–С10, С1–С9–С10–С11 и С9–С10–С12–О1 равны 1.0°, 1.0° и 0.4° соответственно.

Распределение длин связей в бензольном кольце молекулы II (табл. 3), как и молекулы I, также указывает на значительный вклад *para*-хиноидной структуры. Действительно, “боковые” связи С2–С3 и С5–С6 (средн. 1.37 Å) существенно короче связей С1–С2 и С1–С6 (средн. 1.41 Å) и С3–С4 и С4–С5 (средн. 1.42 Å). Заметно сокращены экзоциклические связи С4–N1 и С1–С9 и удлинена этиленовая связь С9–С10.

Таким образом, в молекуле II имеется сопряженный фрагмент, подобный найденному в молекуле I и имеющий аналогичное распределение длин связей.

На основании приведенных данных можно констатировать, что геометрия исследованных молекул в области сопряженной системы очень близка в обоих рассматриваемых соединениях.

Кристаллическая упаковка. Фрагмент кристаллической упаковки I показан на рис. 3. Молекулы объединены в бесконечные ленты вдоль оси *c* за счет слабых ММВС (рис. 3). Каждая пара соседних молекул связана центром симметрии. Базисная молекула (A) объединена с centrosymmetric связанной с ней молекулой (B) за счет пары во-

дородных связей между нитрильными группами и фрагментом Н15–С15. Расстояние N1...Н15 равно 2.50 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов атомов азота и водорода 2.7 Å; углы при атомах N1 и Н15 близки к линейному (табл. 4). Такая геометрия почти идеально соответствует перекрыванию *p*-орбитали неподеленной электронной пары атома азота с σ*-орбиталью связи С–Н.

Другая пара соседних молекул (A и C), связанных центром симметрии, относящимся к другой кристаллографической системе, также объединена двумя слабыми ММВС с участием карбонильной группы одной молекулы и фрагментом С10–Н10 этиленовой группы другой молекулы. Расстояние O1...Н10 составляет 2.36 Å при сумме ван-дер-ваальсовых радиусов 2.6 Å. Углы при атомах Н10 и O1 (табл. 4) характеризуют почти идеальную геометрию для взаимодействия *sp*²-орбитали неподеленной электронной пары атома кислорода с σ*-орбиталью связи С–Н.

Благодаря этим связям электроноакцепторная способность С≡N и С=O групп увеличивается, что приводит к увеличению смещения электронной плотности в молекуле. Кроме того, поскольку

Таблица 3. Длины связей (*d*, Å) в молекуле II

Связь	<i>d</i>	Связь	<i>d</i>
С1–С2	1.408(1)	С10–С12	1.485(1)
С2–С3	1.373(1)	С11–N2	1.148(2)
С3–С4	1.416(1)	С12–O1	1.208(1)
С4–С5	1.422(1)	С12–O2	1.343(1)
С5–С6	1.375(1)	O2–С13	1.458(1)
С6–С1	1.412(1)	С13–С14	1.503(2)
С1–С9	1.436(1)	С4–N1	1.356(1)
С9–С10	1.359(1)	N1–С7	1.452(1)
С10–С11	1.430(1)	N1–С8	1.458(1)

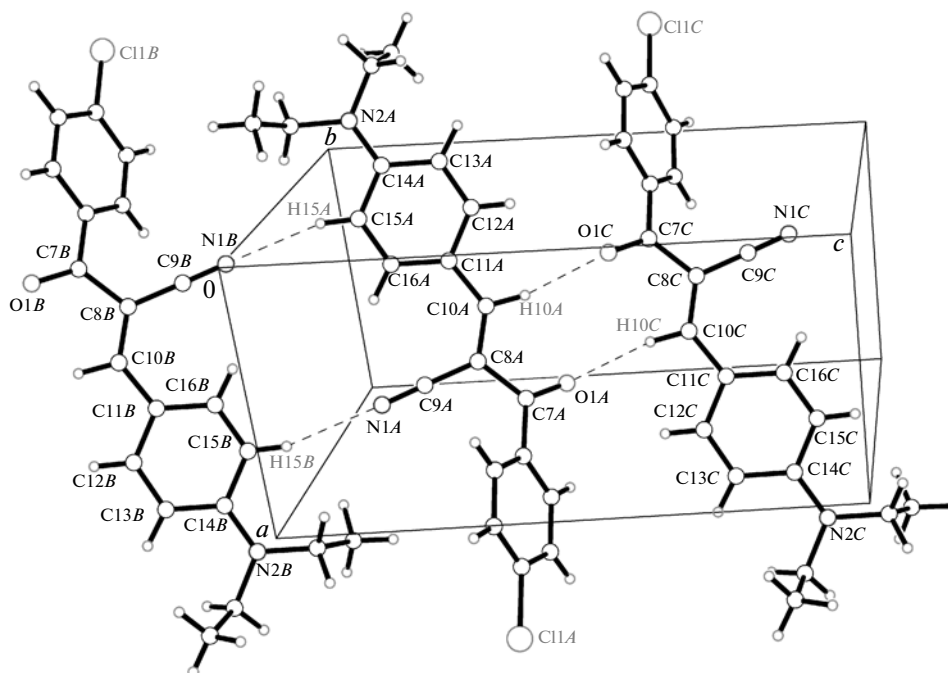


Рис. 3. Фрагмент кристаллической упаковки I.

в данной упаковке в водородных связях участвуют атомные группы, вовлеченные в π -сопряжение, можно предположить определенный вклад эффекта резонансного усиления водородных связей (*resonance assisted hydrogen bonding*, **РАНВ**), существенно стабилизирующих систему межмолекулярных взаимодействий [7–10]. Характеристики РАНВ исследовались с помощью полуэмпирических и *ab initio* расчетов систем $H-Y-(C=C)_n-C=X$ ($X, Y = O$ или N) [11], димеров муравьиной, уксусной, пиррол-2-карбоновой кислот и формамида [12]. По расчетным данным энергия водородной связи варьируется в зависимости от класса соединений в пределах от ~ 1 до ~ 10 ккал/моль. Энергия РАНВ обычно оказывается на несколько ккал/моль выше энергии H -связи, не стабилизированной π -резонансом в родственных соединениях [13]. Таким образом, в данном кристалле эффект влияния ММВС на перераспределение π -электронной плотности (увеличение вклада

хиноидной формы) по сравнению с существующим в растворе может быть весьма значительным, что, по-видимому, и объясняет изменение зеленого цвета флуоресценции растворов на ярко-красный цвет флуоресценции кристаллов этого соединения.

Фрагмент кристаллической упаковки II показан на рис. 4. Центросимметрично связанные молекулы в кристалле попарно объединены в димеры слабыми водородными связями, за счет которых в кристалле формируются бесконечные ленты. В водородной связи между соседними молекулами *A* и *C* участвуют нитрильная группа и фрагмент $C13-H13$ каждой из этих молекул. Расстояние $N2 \cdots H13$ равно 2.61 \AA . Углы при атомах $N2$ (101°) и $H13$ (146°) не соответствуют какой-то определенной схеме орбитальных взаимодействий, поэтому данное взаимодействие, скорее всего, имеет исключительно электростатическую природу, и его влияние на общую стабилизацию

Таблица 4. Межатомные расстояния и углы в кристаллических упаковках I и II

I		II	
$d(N1B-H15A)$	2.502 Å	$d(N2A-H13C)$	2.613 Å
$d(O1C-H10A)$	2.362 Å	$d(O1A-H8B)$	2.553 Å
$\angle(C15A-H15A \cdots N1B)$	163°	$\angle(C13C-H13C \cdots N2A)$	146°
$\angle(C9B-N1B \cdots H15A)$	175°	$\angle(C11A-N2A \cdots H13C)$	101°
$\angle(C10A-H10A \cdots O1C)$	154°	$\angle(C12A-O1A \cdots H8B)$	126°
$\angle(C7C-O1C \cdots H10A)$	134°	$\angle(C8B-H8B \cdots O1A)$	169°

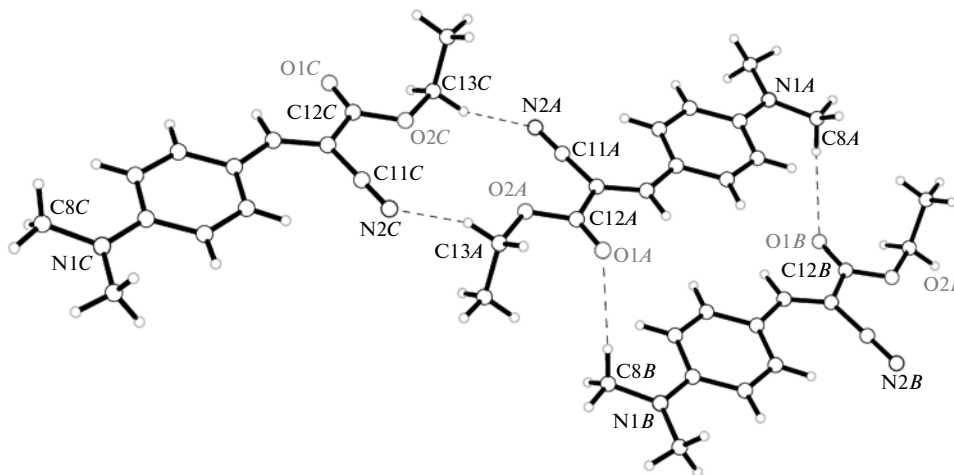


Рис. 4. Фрагмент кристаллической упаковки II.

кристаллической упаковки, а также на перераспределение π -электронной плотности в молекуле не столь велико, как в I.

Между другой парой centrosymmetrically связанных молекул (A и B) существует пара слабых водородных связей с участием карбонильного атома O1 сложноэфирной группы и фрагмента C8–H метильной группы каждой из молекул. Расстояние O1...H равно 2.55 Å. Углы C12–O1...H 126° и O1...H–C8 169° соответствуют схеме взаимодействия с участием sp^2 -гибридной орбитали неподеленной электронной пары атома кислорода и σ^* -орбитали связи C–H. Такая водородная связь с участием C–H-фрагментов алкильных групп очень слабая, поэтому влияние эффекта РАНВ следует исключить. Несмотря на это, кооперативное влияние слабых направленных взаимодействий на перераспределение электронной плотности в кристаллах II, по-видимому, оказывается достаточным для того, чтобы наблюдался сдвиг полосы поглощения соединения при переходе от растворов к кристаллическому состоянию. Зеленая флуоресценция растворов соединения II меняется на желтую в кристаллическом состоянии, что означает меньший сдвиг полосы поглощения, соответствующий кооперативному

эффекту более слабых межмолекулярных взаимодействий, чем в кристаллах I.

Спектральные исследования

После выявления на основании результатов рентгеноструктурного анализа роли ММВС в распределении молекулярной электронной плотности в кристаллах I и II исследовались их спектрально-люминесцентные свойства.

Спектральные характеристики соединений I и II приведены в табл. 5. Можно было предположить, что увеличение полярности растворителя будет способствовать поляризации молекулы люминофора, вызывая батохромное смещение максимумов длинноволновой полосы поглощения и флуоресценции. Действительно, при переходе от наименее полярного растворителя (CCl_4) к наиболее полярному (этиловому спирту) максимум поглощения соединения I смещается с 454 до 460 нм, а флуоресценции – с 490 до 523 нм. Для соединения II максимум поглощения смещается с 410 до 422 нм, а флуоресценции – с 446 до 481 нм. Одновременно увеличивается и стоксов сдвиг. При понижении температуры раствора от комнатной до 77 К максимумы спектров флуорес-

Таблица 5. Спектральные характеристики соединений I и II

Условия	I	II
$\lambda_{\text{воз}}$, 293 К (порошок), нм	448	449
$\lambda_{\text{фл}}$, 293 К (порошок), нм	632	569
$\lambda_{\text{полг}}$ $CCl_4/C_6H_6/PrCN/EtOH$, 293 К, нм	454/448/448/460	410/418/418/422
$\lambda_{\text{фл}}$ $CCl_4/C_6H_6/PrCN/EtOH$, 293 К, нм	490/504/516/523	446/459/478/481
$\lambda_{\text{фл}}$ $PrCN$, 77 К, нм	484	464
$\lambda_{\text{фл}}(293 \text{ К}) - \lambda_{\text{фл}}(77 \text{ К})$ $PrCN$, нм	32	14

ценции обоих соединений претерпевают гипсохромный сдвиг (–32 нм для I и –14 нм для II). Вероятно, этот эффект связан с уменьшением поляризуемости молекул люминофора и растворителя.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные и спектрально-люминесцентные исследования α -(*n*-хлорбензоил)-4-диэтиламиноциннамонитрила и α -этоксикарбонил-4-диметиламиноциннамонитрила подтверждают наличие межмолекулярных водородных связей, влияющих на перераспределение электронной плотности и, как следствие, на спектрально-люминесцентные характеристики исследованных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1972. 263 с.
2. Дранкина Д.А., Брудзь В.Г., Болотин Б.М. Химические реактивы и препараты. Труды ИРЕА, 1967. Вып. 30. С. 333.
3. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
4. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1997.
5. Кузьмина Л.Г., Федорова О.А., Андрюхина Е.Н. и др. // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 299.
6. Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A. et al. // Nucl. J. Chem. 2007. V. 31. P. 980.
7. Gilli P., Bertolasi V., Ferreti V., Gilli G. // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 10405.
8. Bertolasi V., Gilli P., Ferreti V., Gilli G. // Acta Cryst. B. 1998. V. 54. P. 50.
9. Mo Y. // J. Mol. Model. 2006. V. 12. P. 665.
10. Viswanathan R., Asensio A., Dannenberg J.J. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 9205.
11. Mohajeri A. // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. 2004. V. 678. P. 201.
12. Gora R.W., Grabowski S.J., Leszczynski J. // J. Phys. Chem. A. 2005. V. 109. P. 6397.
13. Steiner T. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2002. V. 41. P. 48.