

СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.737

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ
ОРГАНИЧЕСКОГО ЛЮМИНОФОРА “ОРЛЮМ БЕЛЫЙ 520Т”

© 2012 г. Б. М. Болотин, Я. А. Михлина, С. А. Архипова, Л. Г. Кузьмина*

Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, Москва
E-mail: bolotin70@yandex.ru*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва
E-mail: kuzmina@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 17.12.2010 г.

Определена кристаллическая и молекулярная структура двух кристаллических форм (светло-желтой **1** и желтой **2**) N-(2-(4-оксо-4H-бензо[d][1,3]оксазин-2-ил)фенил)нафталин-2-сульфонамида (Орлюм белый 520Т), представляющего органический люминофор с аномально большим сдвигом Стокса. Кристалл **2** является сольватом с *para*-ксилолом, кристалл **1** представляет несольватированную форму. Геометрия молекулы в **1** и **2** различается только ориентацией SO₂Ar-заместителя. Распределение длин связей в плоском фрагменте молекулы в кристаллах **1** и **2** практически совпадает, но отмечается тенденция к систематическому удлинению связей в бензольном цикле, несущем NH–SO₂Ar, в кристалле **1** по сравнению с соответствующими связями в кристалле **2**, что может быть объяснено особенностями кристаллической упаковки. В **2** молекулы образуют стопочный димер с π-стэкинг-взаимодействием двух плоских сопряженных трициклических систем. Перенос заряда в такой системе объясняет углубление окраски в этих кристаллах и наблюдаемое различие оптических свойств **1** и **2**.

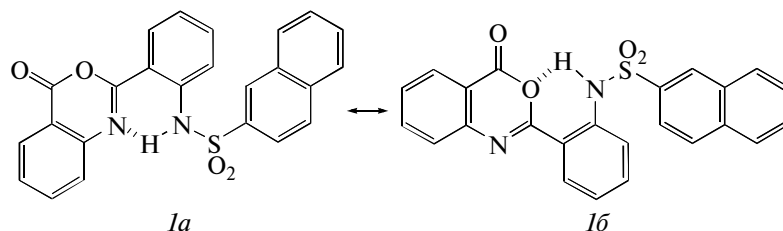
ВВЕДЕНИЕ

N-(2-(4-оксо-4H-бензо[d][1,3]оксазин-2-ил)фенил)нафталин-2-сульфон-амид – органический люминофор с аномально большим сдвигом Стокса, известный как Орлюм белый 520Т. Обнаружено, что при кристаллизации из полярного растворителя (уксусная кислота) он образует светло-желтые кристаллы с зеленой флуоресценцией (кристаллы **1**, λ_{max} 520 нм), а из неполярного растворителя (*n*-ксилол) – желтые кристаллы с желтой флуоресценцией (кристаллы **2**, λ_{max} 540 нм).

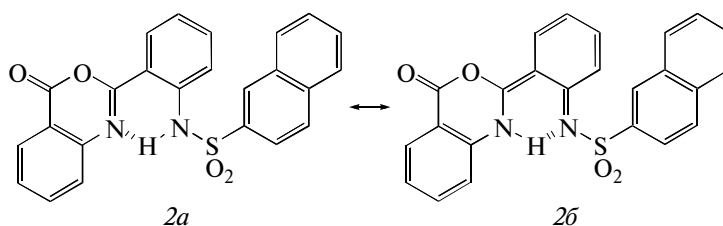
Спектры флуоресценции этих форм приведены на рис. 1.

Предположим, что, поскольку молекула этого соединения является потенциально конформерной, причиной цветовых и люминесцентных различий кристаллов **1** и **2** может быть существование двух конформерных форм. Априори можно допустить следующие два варианта конформерных переходов.

Вариант 1 – внутримолекулярная водородная связь N–H…N или N–H…O



Вариант 2 – бензоидно-хиноидное равновесие



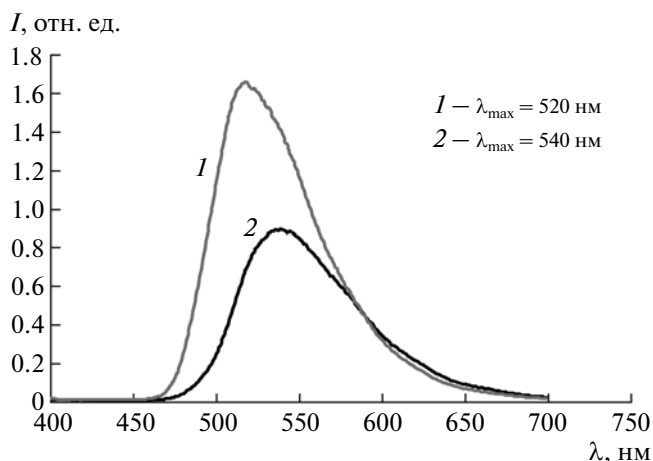


Рис. 1. Спектры флуоресценции кристаллов **1** и **2**.

С целью проверки этого предположения проведено рентгеноструктурное исследование кристаллов **1** и **2**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики рентгеноструктурного эксперимента, кристаллографические параметры и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1.

Обе структуры расшифрованы прямыми методами, и неводородные атомы уточнены в анизотропном приближении. Атомы водорода найдены в разностном синтезе Фурье. В структуре **1** все

атомы водорода уточняли в изотропном приближении. В структуре **2** в изотропном приближении уточняли позиционные и температурный параметры только атома Н1А, связанного с атомом азота, а остальные атомы Н основной молекулы — по модели “наездника”. В кристаллах **2** обнаружена неупорядоченная сольватная молекула *para*-ксилола, занимающая centrosymmetricкую позицию. Неупорядоченность носит ротационный характер: одна компонента неупорядоченной системы получается при повороте молекулы в своей плоскости на угол $\sim 60^\circ$. Положения атомов водорода сольватной молекулы были рассчитаны геометрически, они включены в окончательное уточнение в фиксированных позициях с фиксированными значениями температурных параметров.

Координаты атомов и другие экспериментальные данные депонированы в Кембриджском банке структурных данных (CCDC № 812266 (**1**) и 812267 (**2**)).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение молекулы в кристалле **1** показано на рис. 2. Молекула является таутомером *2a*, в котором “подвижный” протон локализован при атоме азота N2, связанном с электроноакцепторным SO_2Ar -заместителем. Атом водорода Н(1А) объективно выявлен из разностного ряда электронной плотности. Оксазиновый гетероцикл ориентирован таким образом, что внутримолекулярная водородная связь образуется с атомом N1. Параметры этой водородной связи следующие: рассто-

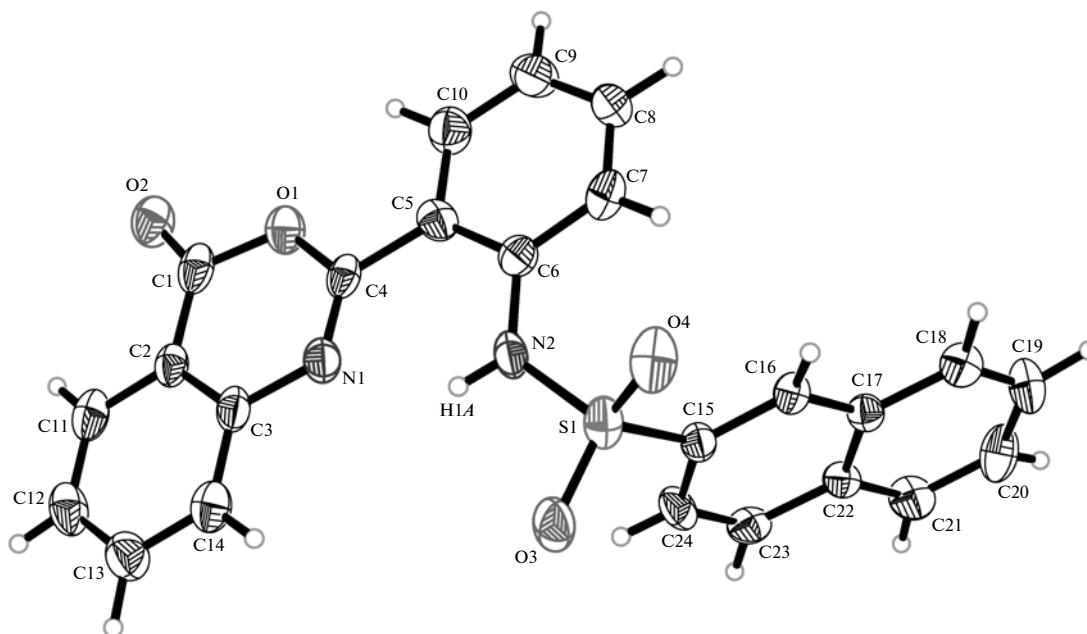


Рис. 2. Строение молекулы кристалла **1**.

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и уточнение структуры

Кристалл	1	2
<i>M</i>	428.45	481.53
Сингония, пр. гр., <i>Z</i>	моноклинная, <i>P</i> 2 ₁ , 2	триклинная, <i>P</i> 1, 2
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	8.778(4), 5.771(3), 19.308(9)	8.851(4), 9.952(4), 13.136(5)
α , β , γ , град	90, 100.446(7), 90	78.192, 85.888(6), 85.795
<i>V</i> , Å ³	962.0(8)	1127.6(8)
<i>D_x</i> , г/см ³	1.479	1.418
Излучение; λ , Å	MoK α (0.71073)	MoK α (0.71073)
μ , мм ⁻¹	0.205	0.184
<i>T</i> , К	173	173
Размер образца, мм	0.48 × 0.10 × 0.01	0.20 × 0.20 × 0.20
Дифрактометр	Bruker SMART-APEX-2	Bruker SMART-APEX-2
Тип сканирования	ω	ω
Учет поглощения; <i>T</i> _{min} , <i>T</i> _{max}	не учитывалось	не учитывалось
θ _{max} , град	29.00	30.000
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -26 ≤ <i>l</i> ≤ 26	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Число отражений: измеренных/независимых (<i>N</i> ₁), <i>R</i> _{int} /с <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>) (<i>N</i> ₂)	9512/4956/0.0750/2691	12256/6368/0.0290/4267
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²	МНК по <i>F</i> ²
Весовая схема	1/[σ ² (<i>F</i> ²) + (0.0265) ² + 0.0000 <i>P</i>]; <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3	1/[σ ² (<i>F</i> ²) + (0.0945 <i>P</i>) ² + 0.00 <i>P</i>]; <i>P</i> = (<i>F</i> _o ² + 2 <i>F</i> _c ²)/3
Число параметров	344	316
Заглавная экстинкция	не учитывалась	не учитывалась
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₁	0.1122/0.1388	0.0996/0.1844
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₂ по <i>N</i> ₂	0.0665/0.0973	0.0642/0.1706
<i>S</i>	0.911	1.109
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$, э/Å ³	-0.416/0.341	-0.424/0.629
Программы	SAINT [1] SHELXTL-Plus [2]	SAINT [1] SHELXTL-Plus [2]

яния N2–Н1А 0.79(3) Å, N1…N2 2.664(3) Å, N1…Н1А 2.03(3) Å, угол при атоме водорода 137(1)°.

Фрагмент упаковки молекул в кристалле **1** представлен на рис. 3. Короткий межмолекулярный контакт между одним из атомов кислорода SO₂-группы одной молекулы и атомом азота N1 соседней молекулы, полученной из первой трансляцией вдоль оси *b* кристалла, и соответствует диполь-дипольному взаимодействию (расстояние O…N 2.932(4) Å). За счет этого взаимодействия в кристалле формируются бесконечные цепи вдоль оси *b*.

Строение формульных единиц кристалла **2** представлено на рис. 4. В молекуле основного со-

единения кристалла **2**, как и в молекуле **1**, найдена таутомерная форма *2a*. И в этой структуре “активный” атом водорода выявлен при атоме азота N2. Параметры этой внутримолекулярной водородной связи следующие: расстояния N2–Н1А 0.79(3) Å, N1…N2 2.684(4) Å, N1…Н1А 2.08(3) Å, угол при атоме водорода 128(1)°.

Кристаллическая упаковка **2** существенно отличается от упаковки **1**; в ней формируются центросимметричные стэкинговые димеры, представленные на рис. 5. Молекула с дополнительными символами *A* в номере атома проектируется на вторую молекулу димера с дополнительными символами *B*. Расстояния от атомов C12A, C13A, C14A, C3A, N1A, C4A, C5A, C6A, N2A до средней

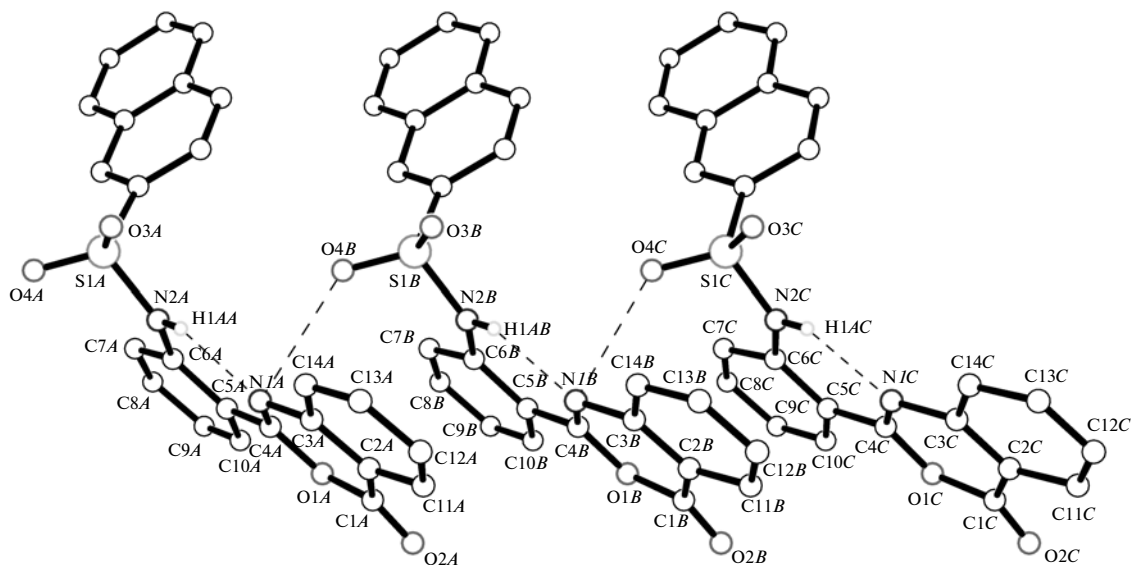


Рис. 3. Фрагмент упаковки молекул в кристалле 1.

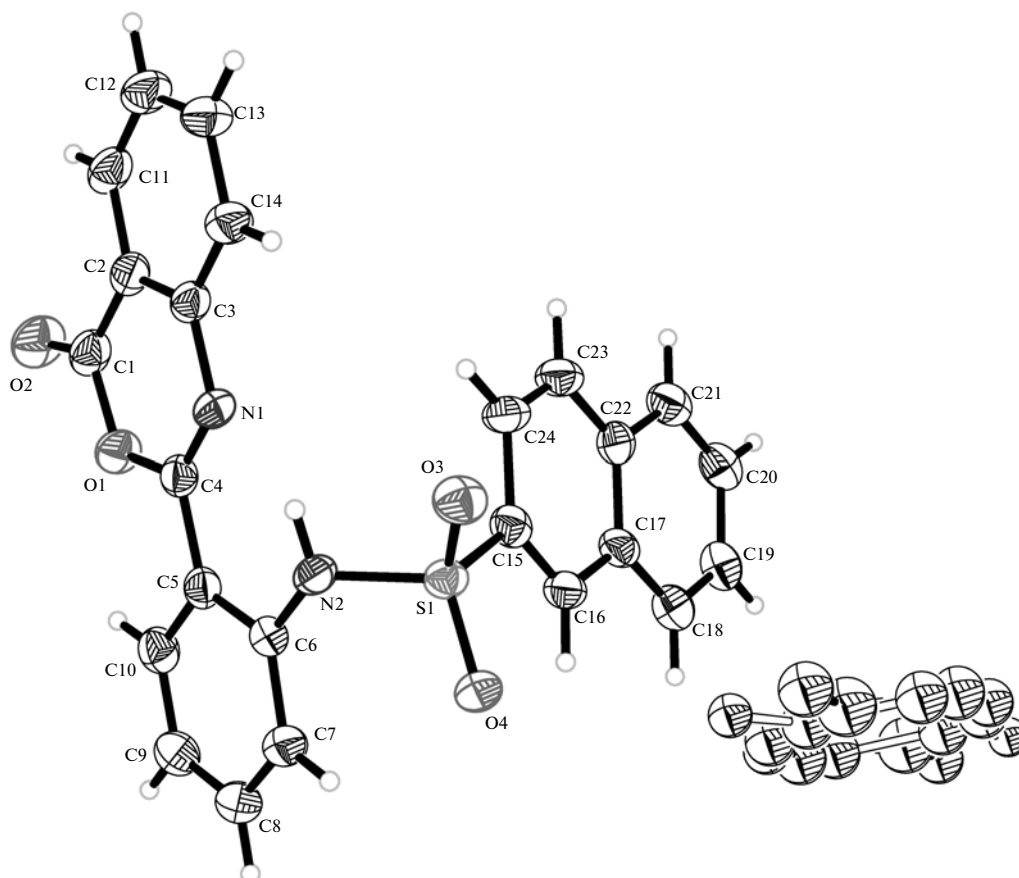


Рис. 4. Структура формульной единицы кристалла 2; сольватная молекула *n*-ксилола неупорядочена по двум ротационно-связанным положениям.

плоскости, проведенной через атомы C7C, C6C, C5C, C4C, N1C, C3C, C14C, C13C, C12C, составляют соответственно 3.49, 3.445, 3.39, 3.40, 3.38, 3.39, 3.42, 3.46, 3.45 Å. Эти расстояния указывают

на значительное π - π -стэкинг-взаимодействие в таком димере (согласно [3], межплоскостные расстояния в стопочных или параллельно димерных структурах могут изменяться в пределах 3.4–3.9 Å).

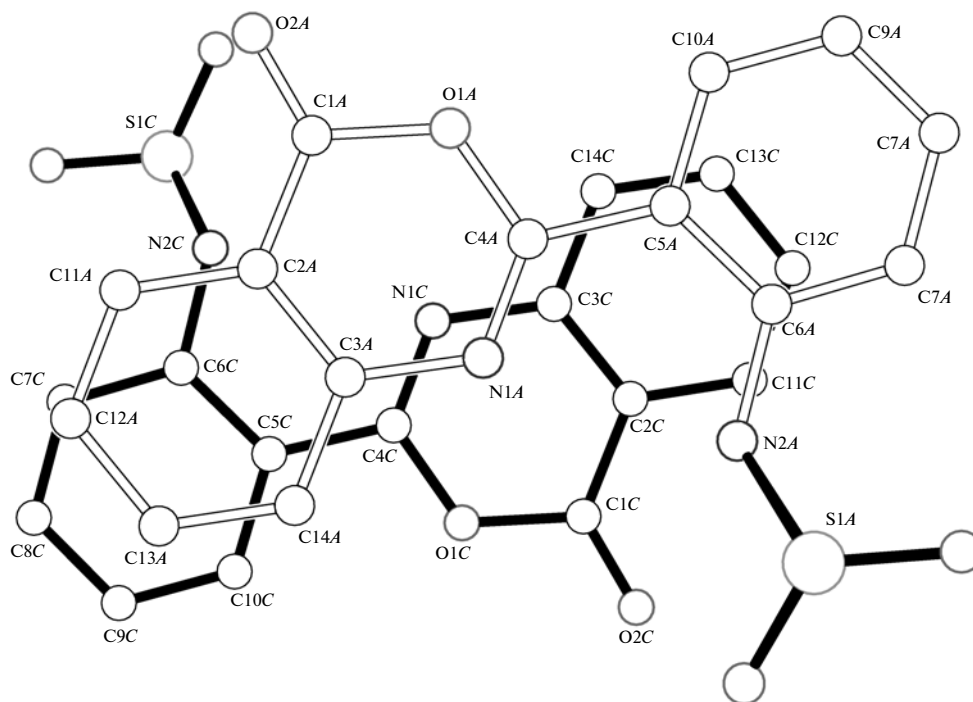


Рис. 5. Центросимметричный стэкингвый димер в кристалле **2** в проекции на среднюю плоскость сопряженной системы молекулы с буквенными индексами NA (N – номер атома); бензольные кольца фрагментов SO_2Ph удалены.

В обеих структурах параметры водородной связи обычны для систем, в которых за счет такой связи замыкается шестичленный цикл.

Различия молекул видны на рис. 6, где дано наложение молекулярных скелетов кристаллов **1** и **2** по фрагменту $N1-C4-C5-C6-N2$. Очевидно, что наибольшее различие связано с ориентацией $ArSO_2$ -группы: в структуре **1** торсионный угол $C7-C6-N2-S1$ составляет 8.4° , тогда как в структуре **2** он равен 51.5° . Поскольку у атома серы отсутствуют неподеленные электронные пары, его влияние на систему связывания в кольце $C5\cdots C10$ может быть только индуктивным, а потому одинаковым при двух разных ориентациях заместителя $ArSO_2$. Это означает, что распределение длин связей в сопряженной потенциально таутомерной системе молекулы в **1** и **2** должно быть примерно одинаковым.

В табл. 2 приведены наиболее важные геометрические параметры молекулы. Различия между соответствующими длинами связей минимальны и в основном находятся в пределах экспериментальной точности. В обеих молекулах связь $N1-C4$ формально двойная, что соответствует найденной таутомерной форме. Распределение длин связей в бензольном кольце $C5\cdots C10$ не носит систематического характера. Однако можно проследить интересную тенденцию: в **2** связи $C8-C9$ и $C9-C10$, а также связь $C10-C5$ длиннее, чем в **1**, что может свидетельствовать о пониженной ароматичности этого кольца в **2**. Это должно приве-

сти к повышению основности азота $N2$ и повлечь за собой уменьшение протонной подвижности атома водорода и ослабление внутримолекулярной водородной связи. К сожалению, не очень высокое качество исследованных кристаллов не дает возможности увидеть различия в прочности водородной связи, хотя видно некоторое удлинение связи $N2-C6$ и внутримолекулярного расстояния $N2\cdots N1$ в структуре **2** по сравнению с **1**. Также это отчетливо проявляется в спектрах флуоресценции: кристаллы **1**, в молекулах которых

Таблица 2. Отдельные длины связей (Å) в молекулах кристаллов **1** и **2**

Бледно-желтые кристаллы (1)		Желтые кристаллы (2)	
$N1-H1A$	2.03(3)	$N1-H1A$	2.06(3)
$N1-C4$	1.272(4)	$N1-C4$	1.278(3)
$C4-C5$	1.472(5)	$C4-C5$	1.467(3)
$C5-C6$	1.408(5)	$C5-C6$	1.419(3)
$C6-N2$	1.405(5)	$C6-N2$	1.413(3)
$C6-C7$	1.393(5)	$C6-C7$	1.392(3)
$C7-C8$	1.374(5)	$C7-C8$	1.374(4)
$C8-C9$	1.362(6)	$C8-C9$	1.382(4)
$C9-C10$	1.363(6)	$C9-C10$	1.378(4)
$C10-C5$	1.389(5)	$C10-C5$	1.401(3)
$N2-H1A\cdots N1$	137(1)°	$N2-H1A\cdots N1$	128(1)°

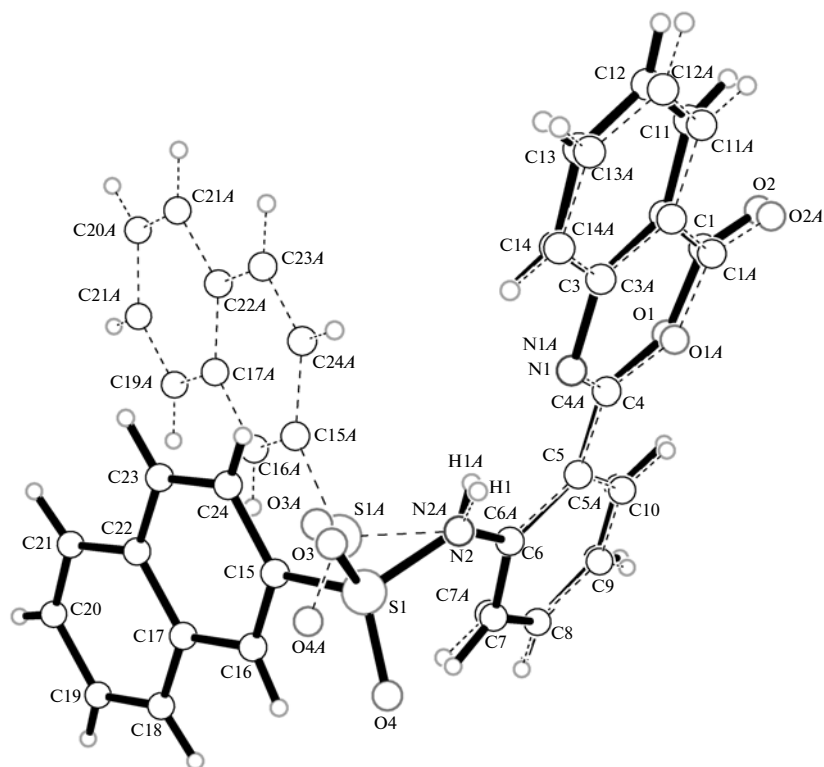


Рис. 6. Наложение молекул **1** и **2** по фрагменту N1-C4-C5-C6-N2; штриховые линии – молекула кристалла **2**, сплошные линии – кристалла **1**.

внутримолекулярная водородная связь должна быть прочнее, флуоресцируют в более коротковолновой части спектра, чем кристаллы **2**. В то же время в отличие от кристаллов в растворе обе формы имеют одинаковые спектры люминесценции.

Сделанные на основании экспериментальных данных заключения открывают путь к целенаправленному способу регулирования флуорес-

центных свойств данного органического люминофора-пигмента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. SAINT. Version 6.02A. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 2001.
2. SHELXTL-Plus. Version 5.10. Bruker AXS Inc. Madison, Wisconsin, USA, 1997.
3. Janiak C. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 2000. V. 21. P. 3885.