

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА 4(N-ФЕНИЛАМИН)ПЕНТ-3-ЕН-2-ОНАТА ДИФТОРИДА БОРА

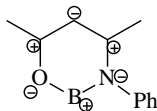
Сайгак Д. В.,

Научный руководитель канд. хим. наук Свистунова И.В.
Дальневосточный федеральный университет

β -иминокетоны, как и их координационные соединения по многим своим свойствам являются аналогами β -дикетонатов и их соединений. Отсюда и предполагаемая область применения комплексов – использование их в качестве летучих реагентов в газообразных реакциях, а также как исходных продуктов для получения функциональных материалов.

С точки зрения электронного и геометрического строения иминокетоны подобны β -дикетонатам, однако замена одного кислорода на группировку $=NH$ приводит к значительному перераспределению электронной плотности в иминокетонатах и их комплексах с металлами.

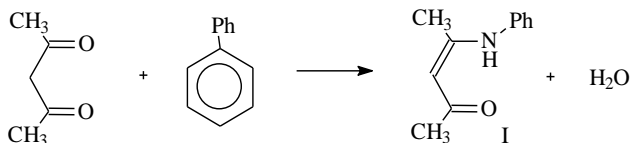
β -дикетонатные циклы являются потенциальным хромофором дифторида бора, так как представляют собой замкнутую систему полиметилового типа, при этом различные заместители оказывают огромное влияние на люминесценцию. Расположенная вне плоскости скелетной группы делокализованная π -система, в отличие от β -дикетонатов, не сбалансирована, из-за чего усложняется влияние заместителей при углеродных атомах на общее распределение электронной плотности.



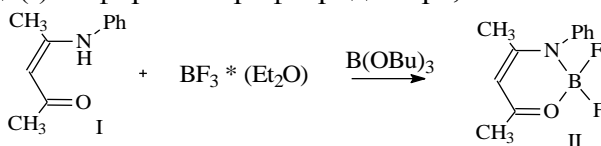
Люминесцентные свойства β -дикетонатов дифторида бора в настоящее время представлены достаточно большим

числом работ. Кетоиминаты для дифторида бора в настоящее время не известны, хотя их синтез и изучение оптических свойств представляет интерес.

Смесь ацетилацетона и анилина в бензоле нагревали с ловушкой Дина-Старка до прекращения выделения расчетного количества воды. После охлаждения из реакционной среды выделили кристаллы желто-коричневого цвета.



Комплексное соединение, получали реакцией лиганда(I) с эфиром трифторида бора, по схеме:



После отделения масла из оставшегося раствора постепенно выделялись кристаллы желто-оранжевого цвета. Перекристаллизовывали из спирта.

Расчетное строение хелата представлено на рис. 1.

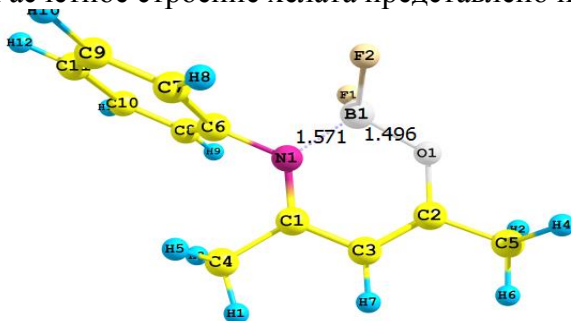


Рис 1. Расчетное строение хелата.

Все одинаковые связи в комплексе имеют равную длину, за исключением связей в хелатном цикле , и связей азот-бор, кислород-бор.

Полученный фенилкетимин и его борный комплекс проявляют люминесцентную активность при облучении УФ-лампой. Кристаллы лиганда и комплекса обладают слабой люминесценцией на длине волны 340 нм.

Во всех спектрах возбуждения наблюдается одна полоса диффузного типа, и ее интенсивность увеличивается с разбавлением. При увеличении концентрации раствора наблюдается образование агрегатов с батохромным смещением максимумов люминесценции. В большинстве случаев в полученных спектрах люминесценции наблюдаются две полосы максимумов электронных переходов, что говорит о люминесценции агрегатов разного строения. Анализ полос люминесценции позволяет сделать вывод, что образуются молекулярные ансамбли разных видов (вероятно, димеры, тримеры, и т.п.). Процесс образования ансамблей увеличивается с увеличением концентрации комплекса и лиганда. Для многих синглетных переходов в спектрах люминесценции наблюдается колебательная структура.

Наиболее значительно люминесценция мономеров проявляется в разбавленном растворе лиганда и комплекса. Это обнаруживается по зеркальным отражениям спектров поглощения и люминесценции.