

УДК 548.736:546.27:539.194

**ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ХЛОР- И БРОМЗАМЕЩЕННЫХ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ ДИФТОРИДА БОРА****И.В. Свистунова¹, А.В. Герасименко², В.В. Короченцев¹, Н.П. Шапкин¹, В.И. Вовна¹**¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, e-mail: irasvist@gmail.com²Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 24 ноября 2011 г.

С доработки — 20 февраля 2012 г.

Определена молекулярная и кристаллическая структура галогензамещенных ацетилацетонатов дифторида бора: 2,2-дифтор-5-хлор-4,6-диметил-1,3,2-диоксаборина (1) и 2,2-дифтор-5-бром-4,6-диметил-1,3,2-диоксаборина (2). В обоих соединениях существует заметное межмолекулярное взаимодействие между атомами фтора и атомами углерода хелатного цикла, а также между атомами фтора и заместителями. Для объяснения выявленных закономерностей упаковки молекул рассчитано распределение зарядов в исследованных хелатах.

Ключевые слова: β-дикетонаты дифторида бора, хлорацетилацетонат, бромацетилацетонат, кристаллическая структура, распределение зарядов.

В настоящее время в литературе описано строение большого количества β-дикетонатных комплексов дифторида бора. Исследованы хелаты, содержащие различные заместители при β-углеродных атомах: F₂B(асасН) [1] (метил, метил), F₂B(бзасН) [2] (метил, фенил), F₂B(дбмН) [3] (фенил, фенил). Описаны комплексы, содержащие заместители при центральном атоме углерода хелатного цикла (γ-углерод). В качестве заместителей в этих комплексах были использованы группировки атомов, соединенные с хелатным циклом через атом углерода, как правило, арильные группы [4] или циклы, конденсированные с хелатным циклом [5]. Из комплексов, в которых с борнохелатным циклом связан неуглеродный заместитель, были исследованы только серосодержащие производные. В работе [6] описано строение F₂B(асасSPh). Комплексы, в которых с хелатным циклом соединены более сложные серосодержащие, были исследованы в работе [7]. Строение галогензамещенных дикетонатов дифторида бора до сих пор описано не было.

Можно отметить, что в ряду β-дикетонатов металлов галогензамещенным производным также уделялось очень мало внимания. Наиболее полно были исследованы ацетилацетонаты иридия: строение Cl-, Br- и I-замещенных комплексов было описано В.Г. Исаковой и др. [8, 9]. В работах [10] и [11] определено строение Cu(асасCl)₂ и Ru(асасBr)₃. Кроме того, в литературе имеются сообщения, посвященные строению комплексов, содержащих хлор- или бромацетилацетонатные фрагменты, например, димерные алкоксихлор(бром)ацетилацетонаты хрома [12, 13].

В своей работе мы провели рентгеноструктурное и расчетное исследование F₂B(асасCl) (1) и F₂B(асасBr) (2) и рассмотрели, к каким изменениям в строении хелатного цикла и упаковке молекул приводит введение атома галогена к центральному атому углерода ацетилацетоната дифторида бора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение соединений **1** и **2** описано в работе [14].

Рентгеновские эксперименты выполнены на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK α -излучение, графитовый монохроматор). Сбор данных проведен в области полусферы по стандартной методике [15] при расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям для **1** и по индексам граней монокристалла для **2**.

Структуры определены прямым методом и уточнены методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника". Кристаллохимическая информация по исследованным структурам депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номерами CCDC 842878 и 842879, откуда может быть свободно получена по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/faqs.

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические данные, параметры дифракционного эксперимента и уточнения структур соединений **1** и **2***

Параметр	Соединение	
	1	2
Формула	C ₅ H ₆ BClF ₂ O ₂	C ₅ H ₆ BBrF ₂ O ₂
Молекулярная масса	182,36	226,82
Температура, К	173(1)	173(1)
Длина волны, Å	MoK α (0,71073)	MoK α (0,71073)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁
Параметры элементарной ячейки <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; β , град.	6,8205(14), 7,9781(16), 7,2932(15); 105,061(4)	6,8767(9), 7,9947(11), 7,3074(10); 103,816(3)
<i>V</i> , Å ³	383,22(14)	390,12(9)
<i>Z</i>	2	2
<i>d</i> _{выч} , г/см ³	1,580	1,931
μ , мм ⁻¹	0,477	0,524
<i>F</i> (000)	184	220
Форма кристалла, мм	Призма (0,45×0,10×0,04)	Призма (0,35×0,20×0,08)
Область сбора данных по θ , град.	2,89—26,04	2,87—31,11
Интервалы индексов отражений	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 8, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 8	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -9 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Измерено отражений	2200	3613
Независимых отражений	1363 (<i>R</i> _{int} = 0,0282)	2090 (<i>R</i> _{int} = 0,0187)
Отражений с <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	1265	1965
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²
Переменных уточнения	102	102
GOOF	1,067	1,058
<i>R</i> -фактор по <i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)	<i>R</i> 1 = 0,0394, <i>wR</i> 2 = 0,0966	<i>R</i> 1 = 0,0294, <i>wR</i> 2 = 0,0760
<i>R</i> -фактор по всем отражениям	<i>R</i> 1 = 0,0429, <i>wR</i> 2 = 0,0986	<i>R</i> 1 = 0,0317, <i>wR</i> 2 = 0,0773
Параметр Флэка	0,03(11)	0,002(10)
Коэффициент экстинкции	Не уточнялся	Не уточнялся
Остаточная электронная плотность (min / max), е/Å ³	-0,228 / 0,239	-0,328 / 0,788

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния и валентные углы в соединениях **1** и **2**

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Угол	ω, град.	Угол	ω, град.
1							
Cl(1)—C(2)	1,7331(17)	C(1)—C(2)	1,388(3)	C(3)—O(1)—B(1)	121,99(15)	O(1)—C(3)—C(5)	115,5(2)
F(1)—B(1)	1,354(3)	C(1)—C(4)	1,478(3)	C(1)—O(2)—B(1)	122,30(15)	C(2)—C(3)—C(5)	124,09(19)
F(2)—B(1)	1,368(3)	C(2)—C(3)	1,377(3)	O(2)—C(1)—C(2)	119,86(17)	F(1)—B(1)—F(2)	112,94(17)
O(1)—C(3)	1,299(2)	C(3)—C(5)	1,489(3)	O(2)—C(1)—C(4)	116,31(16)	F(1)—B(1)—O(1)	108,73(19)
O(1)—B(1)	1,485(3)	Cl(1)⋯F(1) ^a	2,9723(14)	C(2)—C(1)—C(4)	123,79(16)	F(2)—B(1)—O(1)	108,06(17)
O(2)—C(1)	1,292(2)	F(2)⋯C(1) ^b	2,940(3)	C(3)—C(2)—C(1)	120,67(16)	F(1)—B(1)—O(2)	108,34(17)
O(2)—B(1)	1,489(3)	F(2)⋯C(2) ^b	3,122(3)	C(3)—C(2)—Cl(1)	119,62(14)	F(2)—B(1)—O(2)	108,67(18)
				C(1)—C(2)—Cl(1)	119,24(15)	O(1)—B(1)—O(2)	110,09(15)
				O(1)—C(3)—C(2)	120,32(17)		
2							
Br(1)—C(2)	1,8802(14)	C(1)—C(2)	1,396(2)	C(3)—O(1)—B(1)	121,97(14)	O(1)—C(3)—C(5)	115,46(17)
F(1)—B(1)	1,359(2)	C(1)—C(4)	1,484(3)	C(1)—O(2)—B(1)	121,99(14)	C(2)—C(3)—C(5)	123,57(17)
F(2)—B(1)	1,371(3)	C(2)—C(3)	1,388(2)	O(2)—C(1)—C(2)	120,46(15)	F(1)—B(1)—F(2)	113,15(17)
O(1)—C(3)	1,291(2)	C(3)—C(5)	1,494(3)	O(2)—C(1)—C(4)	115,52(15)	F(1)—B(1)—O(1)	108,22(17)
O(1)—B(1)	1,486(2)	Br(1)⋯F(1) ^a	2,9727(12)	C(2)—C(1)—C(4)	123,98(15)	F(2)—B(1)—O(1)	108,05(16)
O(2)—C(1)	1,294(2)	F(2)⋯C(1) ^b	2,954(2)	C(3)—C(2)—C(1)	119,45(13)	F(1)—B(1)—O(2)	108,42(16)
O(2)—B(1)	1,487(2)	F(2)⋯C(2) ^b	3,150(2)	C(3)—C(2)—Br(1)	120,42(12)	F(2)—B(1)—O(2)	108,67(16)
				C(1)—C(2)—Br(1)	119,63(12)	O(1)—B(1)—O(2)	110,33(14)
				O(1)—C(3)—C(2)	120,95(15)		

Примечание. Симметрические преобразования: ^a $-1+x, y, -1+z$; ^b $2-x, 1/2+y, 1-z$.

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарных ячеек проведено по программам SMART [15] и SAINT [16]. Все расчеты по определению и уточнению структур выполнены по программам SHELXTL/PC [17]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структур приведены в табл. 1; длины связей и углы — в табл. 2. Структура молекул **1** и **2**, расположение их в элементарной ячейке приведены на рис. 1 и 2.

Теоретические расчеты выполнены с использованием пакета квантово-химических программ Firefly 7.1.G, методом DFT/B3LYP [18]. В методе DF использован гибридный обменно-корреляционный функционал B3LYP5, расчеты проведены в базисном наборе Попла 6-311G [19]. Геометрия хелатов **1** и **2** взята из эксперимента, F₂B(асасН) — из работы [1]. Проведена процедура полной оптимизации. Для проверки соответствия оптимизированных структур точкам локального минимума на поверхности потенциальной энергии проводился расчет матрицы Гессе.

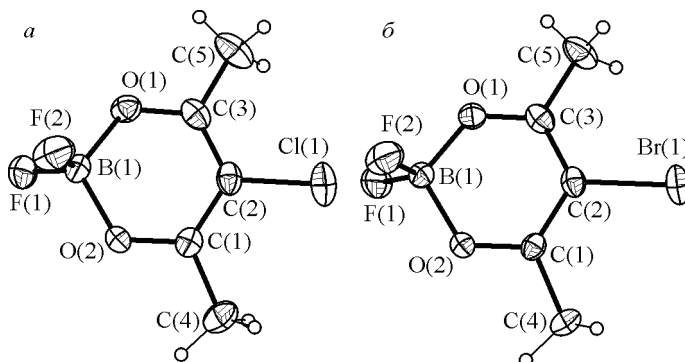


Рис. 1. Молекулярное строение соединений **1** и **2**

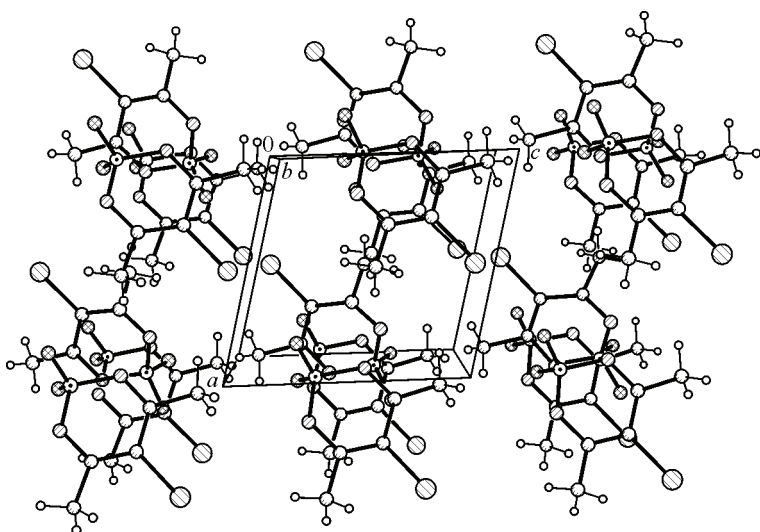


Рис. 2. Кристаллическая структура соединений **1** и **2** (на примере хелата **2**)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее в работе [1] было показано, что в $F_2B(acacH)$ хелатный цикл не является плоским. В нем имеются два излома: по линии $O \cdots O$ и по линии $C(1) \cdots C(3)$, придавая циклу форму *ванны*. Длины связей и углы в цикле попарно выровнены. В целом приведенное описанное повторяет строение металлохелатов, за исключением того, что для ацетилацетонатов металлов в литературе описан только один изгиб цикла по линии $O \cdots O$ [20]. Считается, что в металлоциклах атомы $O-C-C-O$ лежат в одной плоскости.

Введение галогена к центральному атому углерода ацетилацетоната дифторида бора вызывает некоторое увеличение длины связей и увеличивает изгиб хелатного цикла. Наиболее существенно, на $0,02-0,03 \text{ \AA}$, увеличивается длина связи $C(2)-C(1)$ ($C(2)-C(3)$), причем для бромзамещенного комплекса увеличение больше. Длина связей $B-O$ для обоих комплексов увеличивается примерно одинаково на $0,01 \text{ \AA}$, а длина связи $C-O$ не меняется. При переходе к галогензамещенным комплексам вдвое увеличивается угол, на который отклоняются плоскости, в которых лежат атомы бора и $C(2)$, от плоскости, проходящей через атомы $O(1)-C(3)-C(1)-O(2)$:

Соединение	Угол между плоскостями, град.	
	$(O(1)-B(1)-O(2))-(O(1)-C(3)-C(1)-O(2))$	$(C(1)-C(2)-C(3))-(O(1)-C(3)-C(1)-O(2))$
$F_2B(acacH)$	8,4	4,1
$F_2B(acacCl)$	19,6	7,8
$F_2B(acacBr)$	19,2	7,8

(для $F_2B(acacH)$ углы рассчитаны на основании значений, приведенных в работе [1]).

В ацетилацетонатах иридия введение атомов галогена практически не меняет длины внутривелатных связей и изгиба цикла по линии $O \cdots O$, который составляет $2-4^\circ$ [8, 9].

Связь $C-Hal$ в соединениях **1** и **2** лежит на линии, которая почти параллельна плоскости, образуемой атомами $O(1)-C(3)-C(1)-O(2)$. Длины связей $B-F(1)$ и $B-F(2)$ немного различаются ($0,01 \text{ \AA}$), что обусловлено разным ближайшим межмолекулярным окружением атомов фтора.

Молекулы **1** и **2** имеют однотипную упаковку. Хелатные циклы располагаются в кристалле, образуя линейные цепи. Циклы одной цепи компланарны друг другу и одинаково ориентированы в пространстве: связи $C-O$ молекул, образующих цепь, параллельны линии цепи и направлены в одну сторону. При этом экваториально расположенные атомы фтора ($F(1)$) координи-

Вопреки ожиданиям, на атоме брома в соединении **2** в соответствии с расчетами также имеется положительный заряд, что объясняет существование взаимодействия между экваториально расположенными атомами фтора и атомом брома в соседней молекуле. В соединении **1** реализуется аналогичная ситуация. Заряд, сосредоточенный на атоме хлора, практически равен нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – **72**, № 5. – С. 790 – 793.
2. Hanson A.W., Macaulay E.W. // Acta Crystallogr. – 1972. – **28**, N 1. – P. 1961 – 1967.
3. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. – 2001. – № 9. – С. 1535 – 1538.
4. Emsley J., Freeman N.J., Bates P.A., Hursthouse M.B. // J. Mol. Struct. – 1989. – **196**. – P. 249 – 255.
5. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 62 – 68.
6. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1214 – 1217.
7. Guerro M., Roisnel T., Lorcy D. // Tetrahedron. – 2009. – **65**. – P. 6123 – 6127.
8. Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 2. – С. 331 – 339.
9. Исакова В.Г., Байдина И.А., Морозова Н.В. и др. // Журн. структур. химии. – 1999. – **40**, № 2. – С. 379 – 383.
10. Sans-Lenain S., Gleizes A. // Inorg. Chim. Acta. – 1993. – **211**. – P. 67 – 75.
11. Knowles T.S., Howlin B.J., Jones J.R., Povey D.C., Amodio C.A. // Polyhedron. – 1993. – **12**, N 24. – P. 2921 – 2924.
12. Estes E.D., Scaringe R.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J. // Inorgan. Chem. – 1977. – **16**, N 7. – P. 1605 – 1610.
13. Estes E.D., Scaringe R.P., Hatfield W.E., Hodgson D.J. // Inorgan. Chem. – 1976. – **15**, N 5. – P. 1179 – 1182.
14. Свистунова И.В., Федоренко Е.В. // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 8. – С. 1281 – 1288.
15. Bruker. SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
16. Bruker. SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2003.
17. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
18. Грановский А.А. <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
19. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
20. Школьникова Л.М., Порай-Кошиц М.А. // Итоги науки и техники. Сер. Кристаллохимия. – М.: ВИНТИ, 1982. – **16**. – С. 117 – 231.