

УДК 548.736:546.27:539.194

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ  
ДВУХЪЯДЕРНОГО АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ДИФТОРИДА БОРАБ.В. Буквецкий<sup>2</sup>, И.В. Свистунова<sup>1</sup>, Н.А. Гельфанд<sup>1</sup><sup>1</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

E-mail: irasvist@gmail.com

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток

Статья поступила 18 февраля 2013 г.

Определена молекулярная и кристаллическая структура двухъядерного ацетилацетоната дифторида бора, в котором два борнохелатных фрагмента соединены дисульфидной группой. Установлено, что в кристаллическом состоянии хелатные фрагменты неравноценны. Выявленные различия обусловлены тем, что молекулы кристаллизуются попарно: по одному хелатному циклу обеих молекул пары связаны между собой стекинг-взаимодействием. Вторые хелатные циклы пары в межмолекулярных взаимодействиях не участвуют.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -дикетонаты дифторида бора, двухъядерные комплексы, дисульфиды, кристаллическая структура.

Предметом настоящей работы являлось исследование структуры двухъядерного комплекса дифторида бора, в котором два борнохелатных фрагмента соединены дисульфидной группой через центральные ( $\gamma$ ) атомы углерода —  $(F_2B(acacS))_2$  (**1**). Учитывая, что по электронному строению и химическим свойствам  $\beta$ -дикетонаты бора напоминают ароматические соединения, димер **1** можно рассматривать как аналог ароматических дисульфидов, строение которых хорошо известно. Представляло интерес выяснить к каким изменениям в геометрии дисульфидной группы приведет замена арильных радикалов на борнохелатные. Кроме того, исследование структуры двухъядерного комплекса, в котором хелатные фрагменты соединены коротким мостиком, позволяет судить о существовании или отсутствии взаимодействия между хелатными группировками, находящимися в одной молекуле.

Ранее уже был исследован двухъядерный комплекс дифторида бора, в котором ацетилацетонатные фрагменты соединены цепочкой из четырех атомов углерода —  $F_2B(acacC_4H_8acac)BF_2$  (**2**) [1]. Этот комплекс имеет линейное строение — борнохелатные фрагменты располагаются на максимальном удалении друг от друга и никак не взаимодействуют ни друг с другом, ни с хелатными циклами соседних молекул. Оба цикла эквивалентны и совпадают по длинам связей и величинам углов. Подобно незамещенному ацетилацетонату дифторида бора [8], хелатные циклы в комплексе **2** не являются плоскими: атом бора и центральный атом углерода ( $C_\gamma$ ) лежат над плоскостью, образуемой остальными атомами цикла (конформация *ванны*). Изломы по линиям  $O \cdots O$  и  $C_\beta \cdots C_\beta$  для комплекса **2** составляют  $5,8$  и  $2,3^\circ$ , а для незамещенного ацетилацетоната —  $8,4$  и  $4,1^\circ$ .

Кроме того, в литературе имеется описание структуры двух комплексов дифторида бора, в которых с хелатным циклом связаны серосодержащие радикалы:  $F_2B(acacSPh)$  (**3**) [2] и  $F_2B(acacSC_4H_3S_3)$  (**4**) ( $C_4H_3S_3$  — 5-метил-2,4-дитиаацетилпент-5-ентион-3) [3].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение соединения **1** описано в работе [ 4 ].

Рентгеновские эксперименты выполнены на дифрактометре BRUKER SMART 1000 CCD (MoK $\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). Сбор данных проведен в области полусферы по стандартной методике [ 5 ] при расстоянии кристалл—детектор 45 мм. Поглощение рентгеновских лучей в образце учтено по эквивалентным отражениям (по индексам граней монокристалла).

Структура определена прямым методом и уточнена методом наименьших квадратов в анизотропном приближении неводородных атомов. Положения атомов водорода рассчитаны геометрически и включены в уточнение в модели "наездника". Кристаллохимическая информация по исследованной структуре депонирована в Кембриджский банк структурных данных под номером CCDC 907575, откуда может быть свободно получена по запросу на интернет-сайте: [www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/faqs](http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/csd/faqs).

Сбор и редактирование данных, уточнение параметров элементарной ячейки проведено по программам SMART [ 5 ] и SAINT [ 6 ]. Все расчеты по определению и уточнению структуры выполнены по программам SHELXTL/PC [ 7 ]. Основные кристаллографические данные и результаты уточнения структуры приведены в табл. 1; длины связей и углы — в табл. 2. Структура и расположение молекул в элементарной ячейке приведены на рис. 1—3.

Т а б л и ц а 1

*Кристаллографические данные, параметры дифракционного эксперимента и уточнения структуры*

Параметр	Значение
Формула	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> B <sub>2</sub> F <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Температура, К	296(2)
Молекулярная масса	238,6
Длина волны, Å	MoK $\alpha$ (0,71073)
Пространственная группа	<i>P</i> 2(1)/ <i>c</i>
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å; $\beta$ , град.	7,4672(7), 17,440(2), 11,8975(1); 96,844(2)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	1538,4(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{выч}}$ , г·см <sup>-3</sup>	1,545
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0,399
<i>F</i> (000)	728
Размер кристалла, мм	0,20×0,26×0,37
Область сбора данных по $\theta$ , град.	2,75—28,02
Интервалы индексов отражений	$-9 \leq h \leq 9$ , $-23 \leq k \leq 20$ , $-15 \leq l \leq 15$
Измер. / независ. отражений	14278 / 3707 ( $R_{\text{int}} = 0,0427$ )
Комплектность по $\theta = 28,02$ , %	99,9
Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2619
Переменных уточнения	204
<i>S</i>	1,000
<i>R</i> -факторы по $F^2 > 2\sigma(F^2)$	$R1 = 0,0407$ , $wR2 = 0,1148$
<i>R</i> -факторы по всем отражениям	$R1 = 0,0580$ , $wR2 = 0,1241$
Коэффициент экстинкции	0,000(2)
Остаточная электронная плотность (min / max), e/Å <sup>3</sup>	-0,194 / 0,285

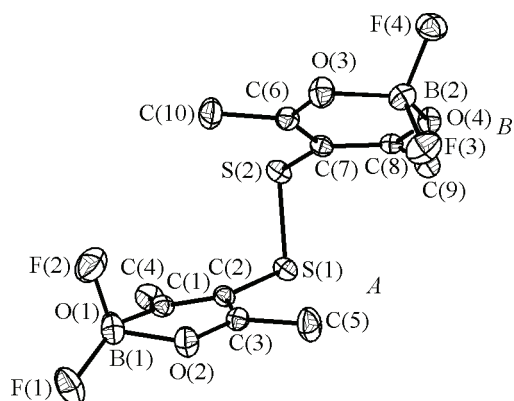
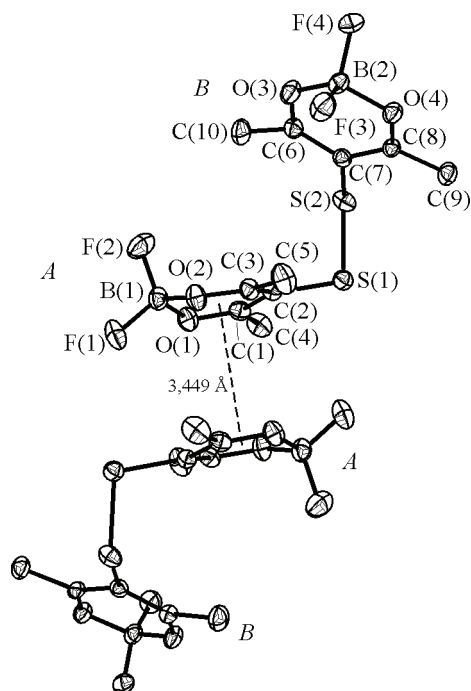


Рис. 1 (слева). Молекулярное строение дисульфида **1**

Рис. 2 (справа). Взаимное расположение двух молекул дисульфида **1**

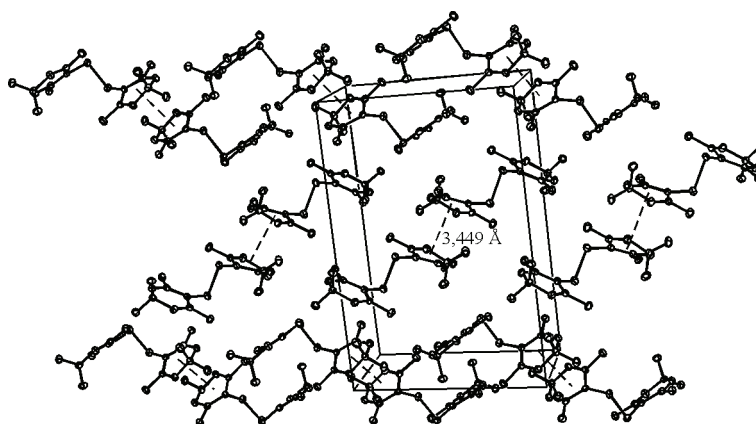


Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния и валентные углы в  $(F_2B(асасS))_2$

Связь	$d, \text{Å}$	Угол	$\omega, \text{град.}$	Угол	$\omega, \text{град.}$
S(2)—C(7)	1,7623(12)	C(7)—S(2)—S(1)	104,07(4)	F(4)—B(2)—O(3)	109,00(12)
S(2)—S(1)	2,0631(5)	C(2)—S(1)—S(2)	103,16(4)	F(3)—B(2)—O(4)	108,88(12)
S(1)—C(2)	1,7647(13)	C(8)—O(4)—B(2)	123,86(10)	F(4)—B(2)—O(4)	107,63(12)
O(4)—C(8)	1,2819(14)	C(6)—O(3)—B(2)	123,35(11)	O(3)—B(2)—O(4)	110,32(10)
O(4)—B(2)	1,4857(17)	C(3)—O(2)—B(1)	121,10(11)	O(1)—C(1)—C(2)	120,85(12)
F(4)—B(2)	1,3572(17)	C(1)—O(1)—B(1)	121,10(11)	O(1)—C(1)—C(4)	115,21(12)
F(3)—B(2)	1,3570(18)	O(4)—C(8)—C(7)	121,04(11)	C(2)—C(1)—C(4)	123,91(13)
O(3)—C(6)	1,2916(16)	O(4)—C(8)—C(9)	114,56(11)	F(1)—B(1)—F(2)	113,33(14)
O(3)—B(2)	1,4827(18)	C(7)—C(8)—C(9)	124,40(11)	F(1)—B(1)—O(2)	108,84(14)
O(2)—C(3)	1,2948(16)	O(3)—C(6)—C(7)	121,38(11)	F(2)—B(1)—O(2)	108,50(13)
O(2)—B(1)	1,4710(19)	O(3)—C(6)—C(10)	113,74(12)	F(1)—B(1)—O(1)	108,28(13)
O(1)—C(1)	1,2906(16)	C(7)—C(6)—C(10)	124,87(12)	F(2)—B(1)—O(1)	108,25(14)
O(1)—B(1)	1,475(2)	C(6)—C(7)—C(8)	118,90(11)	O(2)—B(1)—O(1)	109,59(13)
C(8)—C(7)	1,4019(17)	C(6)—C(7)—S(2)	120,49(9)		
C(8)—C(9)	1,4830(18)	C(8)—C(7)—S(2)	120,33(9)		
C(6)—C(7)	1,3903(18)	C(3)—C(2)—C(1)	118,17(12)		
C(6)—C(10)	1,4879(19)	C(3)—C(2)—S(1)	121,02(9)		
C(2)—C(3)	1,3868(18)	C(1)—C(2)—S(1)	120,25(10)		
C(2)—C(1)	1,4014(17)	O(2)—C(3)—C(2)	120,98(11)		
C(3)—C(5)	1,4795(19)	O(2)—C(3)—C(5)	114,32(12)		
F(1)—B(1)	1,3587(19)	C(2)—C(3)—C(5)	124,63(13)		
F(2)—B(1)	1,360(2)	F(3)—B(2)—F(4)	111,91(11)		
C(1)—C(4)	1,474(2)	F(3)—B(2)—O(3)	109,10(12)		

Рис. 3. Кристаллическая структура комплекса **1**



### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строение молекулы двухъядерного комплекса **1** определяется геометрией дисульфидной связи: фрагмент  $C\gamma-S-S-C\gamma$  имеет форму ломаной линии с величиной торсионного угла  $80,1^\circ$ . В димезителендисульфиде, который можно рассматривать как ароматический аналог соединения **1**, величина торсионного угла составляет  $82,7^\circ$  (CCDC 859846). Длина связи  $S-S$  в комплексе **1** и в димезителендисульфиде одинакова:  $2,063$  и  $2,067 \text{ \AA}$  соответственно. Незначительное изменение геометрии дисульфидной группы при переходе от ароматических радикалов к борнохелатным свидетельствует об отсутствии существенного взаимодействия между хелатными циклами в комплексе **1**.

Как и в незамещенном комплексе, оба хелатных цикла не являются плоскими и имеют форму *ванны* с изгибами по линиям  $O \cdots O$  и  $C_\beta \cdots C_\beta$ . При этом внутри молекулы оба цикла вогнутой стороной обращены навстречу друг другу.

Борнохелатные фрагменты в молекуле не эквивалентны. Для удобства описания циклы были обозначены как *A* и *B* (см. рис. 1). Причем для цикла *A* величина изгиба примерно в 2,5 раза больше, чем для цикла *B*, и составляет  $25$  и  $8^\circ$  (отклонение плоскости  $O-V-O$  и плоскости  $C_\beta-C_\gamma-C_\beta$  от плоскости  $O_1-C_\beta-C_\beta-O_2$  соответственно). Внутри каждого цикла длины парных связей различаются немного сильнее, чем в незамещенном комплексе. Аналогичное отклонение от симметричности наблюдается и для тиозамещенных комплексов **3** и **4** и, вероятно, является следствием появления заместителя у  $\gamma$ -глеродного атома. В циклах *A* и *B* однотипные связи имеют близкую длину. Исключение составляют связи  $B-O$ : в цикле *B* они примерно на  $0,01 \text{ \AA}$  длиннее, чем в цикле *A*. Угол  $S-S-C\gamma$  (*A*) и  $S-S-C\gamma$  (*B*) для обоих хелатных фрагментов также немного различается и составляет  $103$  и  $104^\circ$ . Длина связи  $S-C\gamma$  для циклов *A* и *B* практически одинакова и совпадает с длиной этой связи в комплексах **3** и **4** ( $1,759$  и  $1,766 \text{ \AA}$ ). Сравнение геометрических параметров комплекса **1** и незамещенного ацетилацетоната  $F_2V(acacH)$  [8] показывает, что присоединение к  $C\gamma$  атома серы главным образом вызывает увеличение излома хелатного цикла *A* по линии  $O \cdots O$  и  $C_\beta \cdots C_\beta$ . Длины связей и углы в циклах меняются мало, наиболее существенным изменением является увеличение длины связей  $C_\beta \cdots C\gamma \cdots C_\beta$ , что, вероятно, является проявлением отталкивания между атомом серы и  $\beta$ -метильными группами.

Молекулы димера **1** кристаллизуются попарно: одна над другой. При этом циклы *A* в паре компланарны, располагаются строго друг над другом и направлены в противоположные стороны (см. рис. 2). Расстояние между циклами составляет  $3,449 \text{ \AA}$ . Циклы *B* с соседними молекулами не взаимодействуют. Таким образом, отмеченные выше различия в строении циклов: больший излом цикла *A* (по линиям  $O \cdots O$  и  $C_\beta \cdots C_\beta$ ) и меньший угол  $S-S-C\gamma$  (*A*) являются следствием межмолекулярного взаимодействия. Отмеченные особенности позволяют говорить о  $\pi$ -стекинг-взаимодействии между хелатными циклами соседних молекул. Существование по-

Изгиб хелатных циклов в ацетилацетонатах дифторида бора по линиям  $O_1 \cdots O_2$  и  $C_\beta \cdots C_\beta$ , а также расстояние между циклами, участвующими в  $\pi$ -стекинг-взаимодействии

Соединение	$(O(1)-B(1)-O(2)) - (O(1)-C(3)-C(1)-O(2))$ , град.	$(C(2)-C(3)-C(4)) - (O(1)-C(3)-C(1)-O(2))$ , град.	Расстояние между циклами, Å
$F_2B(acacSSacac)BF_2$			
цикл A	154,75	171,97	3,449
цикл B	170,64	177,02	—
$F_2B(acacC_4H_8acac)BF_2$ [ 1 ]			
цикл A	174,16	178,65	—
цикл B	174,16	178,65	—
$F_2B(acacSPh)$ [ 2 ]	163,54	175,39	3,646
$F_2B(acacSC_4H_3S_3)$ [ 3 ]	151,31	171,06	3,175

добного взаимодействия между борнохелатным циклом и фенильной группой отмечалось ранее на примере комплекса **3** [ 2 ]. Кроме того, анализ упаковки комплекса **4** [ 3 ], показывает, что в этом соединении также существует взаимодействие между хелатными циклами и между заместителями, связанными с атомами серы (расстояние между компланарно расположенными 2,4-дитиациклопент-5-ентион-3 группами составляет 3,463 Å).

В табл. 3 приведены расстояния между фрагментами, участвующими в  $\pi$ -стекинг-взаимодействии для комплексов **1**, **3**, **4**. Сравнение этих расстояний с отклонением фрагментов  $O-B-O$  и  $C_\beta-C_\gamma-C_\beta$  от плоскости хелатного цикла показывает, что с уменьшением расстояния между взаимодействующими фрагментами (с усилением  $\pi$ -взаимодействия) увеличивается излом хелатного цикла.

Разумеется, указанное взаимодействие реализуется только в кристаллическом состоянии, делая циклы в двухъядерном комплексе **1** неравноценными. В растворе оба цикла равноценны, что доказывает присутствие в ПМР спектре димера **1** только одного сигнала от всех четырех метильных групп [ 4 ].

Пары димеров располагаются под наклоном рядом друг с другом, образуя сплошную плоскость, как показано на рис. 3. В соседних слоях (выше и ниже) пары наклонены в противоположные стороны.

Таким образом, замена в диарилдисульфиде ароматических радикалов на борнохелатные не сказывается на геометрии дисульфидной группы и не приводит к существенному изменению геометрических параметров хелатных циклов. Переход от незамещенного комплекса к замещенному сопровождается появлением межмолекулярного взаимодействия между  $\pi$ -электронными системами хелатных циклов соседних молекул.

Работа выполнена при поддержке гранта ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" (2012-1.2.2-12-000-1004-016).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peters K., Peters E.-M., Seefelder M., Quast H. // Z. Kristallogr. – New Cryst. Struct. – 1999. – **214**. – P. 537 – 538.
2. Буквецкий Б.В., Федоренко Е.В., Мирочник А.Г., Карасев В.Е. // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 6. – С. 1214 – 1217.
3. Guerro M., Roisnel T., Lorcy D. // Tetrahedron. – 2009. – **65**. – P. 6123 – 6127.
4. Свистунова И.В., Федоренко Е.В. // Журн. общ. химии. – 2008. – **78**, № 8. – С. 1281 – 1288.
5. Bruker (1998). SMART. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
6. Bruker (2003). SAINT. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
7. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. – 2008. – **A64**. – P. 112 – 122.
8. Мирочник А.Г., Буквецкий Б.В., Гухман Е.В. и др. // Журн. общ. химии. – 2002. – **72**, № 5. – С. 790 – 793.