

УДК 541.49;544.08;546.27

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ КОМПЛЕКСА $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$

© 2019 г. Н. А. Щербина, И. В. Казаков, Н. Ю. Гугин, А. С. Лисовенко,
А. В. Помогаева, Ю. В. Кондратьев, В. В. Сулонов, А. Ю. Тимошкин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.

После доработки 7 марта 2019 г.

Принято к печати 12 марта 2019 г.

Установлена кристаллическая структура новой полиморфной модификации комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$. Статическим тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром показано, что в конденсированной фазе в избытке пиридина комплекс $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ устойчив до 220°C. При повышении температуры до 230°C комплекс претерпевает необратимое термическое разложение с выделением пентафторбензола и полимеризацией пиридина. Калориметрическим методом впервые определена энтальпия сублимации $B(C_6F_5)_3$. Результаты квантово-химических расчетов с использованием метода M06-2X обеспечивают качественное согласие с экспериментом, в отличие от метода B3LYP.

Ключевые слова: тензиметрия, калориметрия, трис(пентафторфенил)боран, сублимация, пиридин, донорно-акцепторный комплекс

DOI: 10.1134/S0044460X19060129

Современную химию невозможно представить без таких фундаментальных понятий, как кислота и основание. Теория кислот и оснований Льюиса, предложенная еще в начале двадцатого века [1], не теряет своей актуальности и в настоящее время. Кислоты Льюиса нашли применение в органическом синтезе в качестве катализаторов в реакциях изомеризации и крекинга алканов, алкилирования ароматических углеводородов и других важных препаративных реакциях [2]. Вопрос о силе кислот Льюиса остается дискуссионным, поскольку единая шкала кислотности отсутствует. Наиболее общие шкалы кислотности Льюиса основаны на результатах квантово-химических расчетов, например, на значениях энергий сродства к анионам H^- , CH_3^- , F^- , Cl^- в газовой фазе [3]. Перспективной методикой оценки силы кислот по отношению к нейтральным донорам является сопоставление энтальпий газовой диссоциации комплексов с реперной донорной молекулой. Для перехода комплекса в пар реперный донор должен быть термически устойчивым и достаточно сильным основанием Льюиса.

Пиридин – удобный реперный донор, комплексы которого с галогенидами алюминия переходят в пар и термически стабильны до 400°C

[4, 5]. В качестве модельной кислоты Льюиса нами выбран трис(пентафторфенил)боран $B(C_6F_5)_3$ [6] (т. пл. 126–128°C [6], 132–134°C [7]) который широко используется в качестве активатора катализаторов Циглера–Натта и катализатора органических реакций [8–10]. С пиридином $B(C_6F_5)_3$ образует комплекс состава 1:1 [6, 11], который обладает некоторой летучестью, поскольку может быть очищен пересублимацией в высоком вакууме при 160°C [6]. Структура комплекса $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ в кристалле установлена в работах [10, 12], но термическое поведение $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ остается малоизученным. Таким образом, этот комплекс перспективен для апробации квантово-химического, масс-спектрометрического и тензиметрического методов исследования его термического поведения.

Перед постановкой тензиметрического эксперимента полезно оценить примерный температурный интервал гомогенной газовой диссоциации комплекса и перехода комплекса в пар. Предварительную информацию об этих процессах можно получить методами квантово-химического расчета и масс-спектрометрии.

Оптимизированная структура $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ в газовой фазе хорошо согласуется с данными

Таблица 1. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла комплекса $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$

Параметр	Значение
Формула	$\text{C}_{23}\text{H}_5\text{B}_1\text{F}_{15}\text{N}_1$
M	591.09
Сингония	Орторомбическая
Группа	$Pca2_1$
a , Å	14.8451(3)
b , Å	13.7268(3)
c , Å	20.6470(5)
V , Å ³	4207.34(16)
Z	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.866
T , К	100(1)
Размер кристалла, мм ³	0.2×0.2×0.1
λ , Å	1.54184
μ , мм ⁻¹	1.855
Интервал углов, град	6.44–140.00
Число отражений	104370
Уникальных отражений	7960
R_{int}	0.0599
$R(F)$ для $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$	0.0775
$R(F)$ для всех отражений	0.0787
$wR(F^2)$ для всех отражений	0.1681
GOOF	1.039
$\rho_{\text{max/min}}$, е/Å ³	0.75/–0.28

рентгеноструктурного исследования комплекса в кристалле [10, 12]. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристалла $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ приведены в табл. 1. Комплекс $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ существует в двух полиморфных модификациях, и параметры орторомбической фазы впервые определены методом РСА монокристаллов. Отметим, что получена новая, орторомбическая полиморфная модификация $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$, в отличие от ранее известной моноклинной формы [10, 12].

Обращает на себя внимание тот факт, что стандартные энтальпии диссоциации комплекса, рассчитанные квантово-химическими методами, отличаются более чем на 100 кДж/моль (табл. 2).

Таблица 2. Термодинамические характеристики процесса газовой диссоциации комплекса $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

Метод/базисный набор	$\Delta_{\text{дис}} H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\Delta_{\text{дис}} S_{298}^\circ$, Дж/(моль·К)	$T_{\text{K=1}}$, К
B3LYP/def2-SVP	80.6	194.7	414
B3LYP/def2-TZVP	51.6	196.9	262
M06-2X/def2-SVP	153.0	176.4	867
M06-2X/def2-TZVP	126.2	193.8	651
M06-2X/6-311G++(2d,p)	132.8	201.0	661

Это приводит к тому, что значения температур, при которых константа равновесия диссоциации комплекса на компоненты равна единице, различаются на 600 К. Таким образом, данные квантово-химических расчетов противоречивы: согласно методу B3LYP, комплекс легко диссоциирует на газообразные компоненты уже при 262–414 К, в то время как по данным метода M06-2X, комплекс устойчив к диссоциации до 650–867 К.

Масс-спектрометрическое исследование показало, что в масс-спектре пара над $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ молекулярный ион $\text{VC}_{18}\text{F}_{15}^+$ зафиксирован при 100–110°C, что согласуется с данными синхронного термического анализа (резкая потеря массы наблюдается при 127°C) [13]. В масс-спектре пара над твердым $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ при 190°C зафиксированы молекулярный ион комплекса $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{Py}^+$, осколочные ионы со связью В–N [$\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Py}^+$ (23%) $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Py}^+$ (23%)], ионы $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_3^+$ (14%) $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)_2^+$ (1%), $\text{V}(\text{C}_6\text{F}_5)^+$ (9%), Py^+ (100%) и продукты его фрагментации. По нашему мнению, это свидетельствует о частичной диссоциации комплекса при переходе в пар. Отметим, что при 190°C в масс-спектре наблюдается также ион $\text{C}_6\text{F}_5\text{H}^+$ (3%), что указывает на начало термодеструкции комплекса в условиях опыта.

Тензиметрическое исследование проводили с помощью статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром с использованием автоматической тензиметической установки [14]. В интервале температур 25–90°C энтальпия $\Delta_{\text{исп}} H_{330}^\circ(\text{Py})$ и энтропия $\Delta_{\text{исп}} S_{330}^\circ(\text{Py})$ испарения пиридина равны 34 ± 2 кДж/моль, 85 ± 3 Дж/(моль·К) соответственно. Полученное значение энтальпии испарения пиридина находится в удовлетворительном согласии с литературными данными: $\Delta_{\text{исп}} H_{346}^\circ(\text{Py}) = 37.5$ кДж/моль [15].

Было проведено восемь последовательных опытов с нагревом до 100, 120, 130, 150, 180, 200,

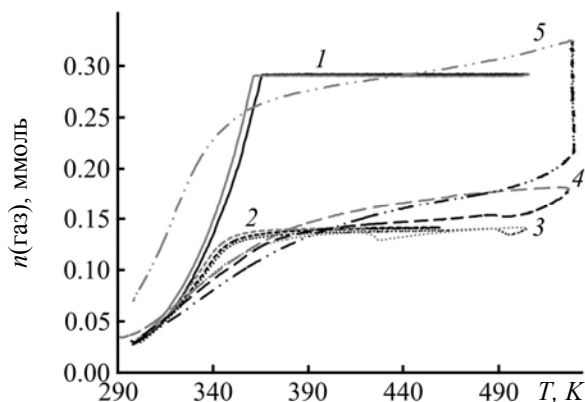


Рис. 1. Зависимость количества вещества в газовой фазе от температуры для системы $V(C_6F_5)_3$ -пиридин. Кривые нагрева обозначены черным цветом, кривые охлаждения – серым цветом. 1 – опыт с чистым пиридином, 2 – нагрев до 200°C; 3 – нагрев до 230°C, 4 – первый опыт до 250°C, 5 – второй опыт до 250°C.

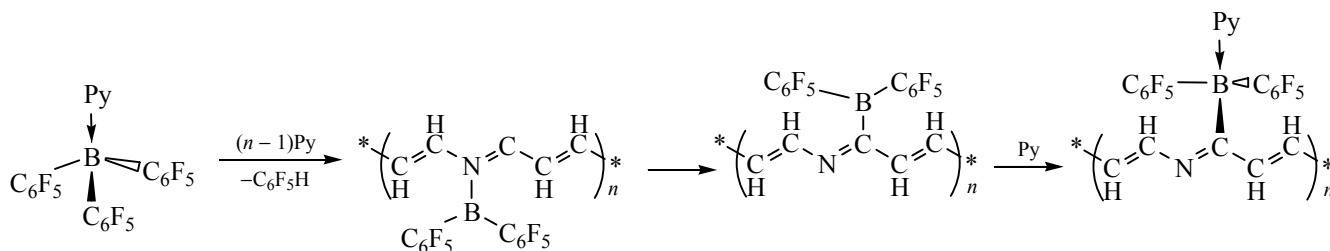
230 и 250°C. Опыты представляли собой циклы нагрев-охлаждение системы $V(C_6F_5)_3$ -пиридин. Первый нагрев был проведен по прошествии суток после того, как в систему был введен $V(C_6F_5)_3$. Скорость нагрева во всех опытах составляла 0.2 град/мин. Зависимости количества газа в системе от исходной температуры до 200°C включительно хорошо воспроизводимы и совпадают друг с другом, поэтому на рис. 1 они представлены одной кривой. Они отвечают выходу в пар избыточного пиридина. Полагая, что в газовой фазе при 200°C находится только пиридин, состав твердой фазы при этой температуре задается формулой $V(C_6F_5)_3 \cdot Py_{0.95 \pm 0.06}$, что в пределах ошибки измерения соответствует комплексу состава 1:1. При нагреве до 230 и 250°C в системе развивается необратимый процесс, сопровождающийся увеличением количества газа в системе. После опыта с нагревом до 250°C и последующим термостатированием при этой температуре в течение 12 ч суммарное количество газообразных веществ составило 0.325 ммоль, что превышает введенное количество

пиридина. По результаты спектроскопии ЯМР, в полученном образце летучих компонентов присутствует пиридин [16] и пентафторбензол [17] в соотношении 7:93.

Результаты тензиметрического исследования свидетельствуют о том, что твердый комплекс $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ не переходит в пар и устойчив до 220°C, однако выше 230°C протекает реакция, сопровождающаяся полимеризацией пиридина и выделением пентафторбензола. Полимеризация пиридина при действии кислот Льюиса известна [18–20]. Методом ИК спектроскопии и CHN-анализа было установлено, что пиролиз комплекса $VMe_3 \cdot Py$ при 330–360°C сопровождается элиминированием ~1 моль метана на 1 моль комплекса, разрушением ароматического кольца пиридина и образованием борсодержащего полимера с сопряженными связями [18]. Механизм полимеризации пиридина в присутствии кислоты Льюиса включает в себя гетеролитический разрыв связи азот-углерод [20]. По нашему мнению, в случае комплекса $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ протекает аналогичный процесс, изображенный на предполагаемой схеме пиролиза комплекса $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ в избытке пиридина (схема 1). Таким образом, экспериментальное определение термодинамических характеристик газовой диссоциации комплекса $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ невозможно ввиду его необратимого пиролиза до перехода в пар, однако данную информацию можно получить на основании анализа термохимического цикла.

Термохимический цикл основных возможных процессов при нагревании твердого комплекса $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ представлен на рис. 2. Для начала рассмотрим сублимацию комплекса (процесс 2). В работе [6] показано, что комплекс $V(C_6F_5)_3 \cdot Py$ можно очистить ресублимацией в высоком вакууме при 160°C. Задавая оценочное значение энтропии сублимации 150 Дж/(моль·К) и полагая, что давление насыщенного пара комплекса при 160°C составляет 10^{-3} мм рт. ст., получаем

Схема 1.



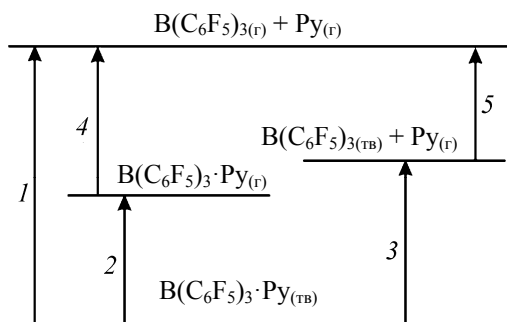


Рис. 2. Термохимический цикл для процессов диссоциации твердого комплекса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$. Обозначения 1–5 см. в тексте.

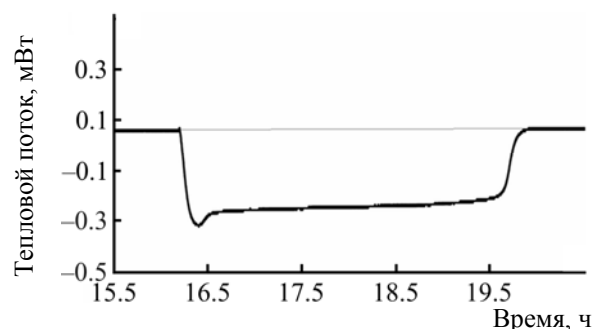


Рис. 3. Калориметрическая кривая сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 85°C .

оценочное значение $\Delta_{(2)}H_{298}^\circ \approx 114$ кДж/моль. Это позволяет оценить значение температуры, при которой давление насыщенного пара комплекса составит 1 мм рт. ст. (это то минимальное давление, которое надежно можно зафиксировать в тензиметрическом эксперименте). Значение температуры составляет 283°C , что качественно согласуется с результатами тензиметрического эксперимента (комплекс нелетуч при 220°C).

Другой возможный процесс – диссоциация твердофазного комплекса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ на газообразные $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и Py (процесс 1). Для расчета термодинамических характеристик процесса 1, его можно представить как совокупность процессов 2 и 4. Термодинамические характеристики диссоциации 4 газообразного комплекса на газообразные компоненты получены нами из квантово-химических расчетов (табл. 3). При использовании значений $\Delta_{(4)}H_{298}^\circ$, рассчитанных методом B3LYP, температура, при которой давления газообразных продуктов диссоциации равны 1 мм рт. ст., составляет 155 и 90°C для def2-SVP и def2-TZVP базисного набора соответственно. С учетом того, что опыт проводили в

избытке пиридина, который подавляет диссоциацию комплекса, значения температур составляют 204 и 128°C , что противоречит результатам тензиметрического эксперимента (комплекс термически стабилен до 220°C). Напротив, при использовании значений $\Delta_{(4)}H_{298}^\circ$, рассчитанных методом M06-2X (табл. 1), температура, при которой давления газообразных продуктов диссоциации равны 1 мм рт. ст., составляет более 254°C (314°C с учетом давления пара избыточного пиридина), что качественно согласуется с результатами тензиметрического опыта.

Таким образом, результаты расчета энтальпии газовой диссоциации комплекса методом M06-2X качественно согласуются с экспериментом в отличие от полученных методом B3LYP. Это может быть связано с тем, что в методе B3LYP отсутствует дисперсионная поправка, которая становится важной для таких объемных комплексов, как $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$.

Наконец, третий возможный процесс – разложение твердофазного комплекса на кристаллический $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и газообразный Py (процесс 3). Для расчета величины $\Delta_{(3)}H_{298}^\circ$ необходимо

Таблица 3. Определение энтальпии сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ при 85°C^a

№ опыта	m , мг	t , ч	Q , Дж	$\Delta_{\text{субл}}H_{358}^\circ$, кДж/моль
1	20.26 ± 0.04	6.5	4.148 ± 0.006	104.8 ± 0.3
2	18.66 ± 0.05	3.8	3.851 ± 0.006	105.7 ± 0.3
3	20.37 ± 0.05	7.3	4.031 ± 0.006	101.3 ± 0.3
4	40.36 ± 0.05	7.7	8.257 ± 0.006	104.7 ± 0.2
5	59.60 ± 0.04	11.8	11.91 ± 0.07	102.3 ± 0.1
			Среднее	103.8 ± 2.3

^a m – масса навески $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, t – время опыта, Q – тепловой эффект, $\Delta_{\text{субл}}H_{358}^\circ$ – стандартная энтальпия сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$.

значение $\Delta_{(5)}H_{298}^\circ$ – энтальпии сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Опыты по измерению энтальпии сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ проводили на дифференциальном калориметре ДАК1-1а в вакууме (остаточное давление ~ 0.1 мм рт. ст.) при 85°C . Калориметрическая кривая сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ представлена на рис. 3.

В ходе опыта на стенках холодной зоны трубки конденсируются белые кристаллы, масс-спектр которых совпадает с масс-спектром исходного $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. По окончании эксперимента в случае опытов № 1, 4 и 5 было обнаружено небольшое количество нелетучего остатка (не более 0.9% от массы навески), малое количество которого не позволило его идентифицировать. Результаты измерений представлены в табл. 2. Среднее значение $\Delta_{\text{субл}}H_{358}^\circ$ по пяти опытам составляет 103.8 ± 2.3 кДж/моль.

Используя значение $\Delta_{(1)}H_{298}^\circ \approx 240$ кДж/моль, получаем оценку значения $\Delta_{(3)}H_{298}^\circ \approx 136$ кДж/моль. Величину $\Delta_{(3)}S_{298}^\circ$ можно принять равной энтропии сублимации пиридина 121 Дж/(моль·К), рассчитанную как сумму $\Delta_{\text{пл}}S_{231}^\circ = 36$ Дж/(моль·К) [15] и $\Delta_{\text{исп}}S_{330}^\circ = 85$ Дж/(моль·К). Используя полученные характеристики процесса 3, можно оценить температуру, при которой давление пиридина равно 1 мм рт. ст., как 499°C . В случае жидкого $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ это значение будет еще большим. Следовательно, процесс 3 развивается при более высоких температурах, чем процессы 1 и 2.

Проведенная оценка показывает, что сублимация и диссоциация (1–3) комплекса должны начинаться при более высоких температурах, чем необратимый пиролиз комплекса, что принципиально не позволяет обнаружить их протекание тензиметрическим методом.

Таким образом, калориметрическим методом при 358 К измерена энтальпия сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, которая составляет 103.8 ± 2.3 кДж/моль. Предложенный на основании экспериментальных, расчетных и оценочных значений термохимический цикл показывает, что энтальпии газофазной диссоциации комплекса $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$, рассчитанные квантово-химическим методом M06-2X гораздо лучше согласуются с экспериментом, чем полученные методом B3LYP. Это свидетельствует о необходимости учета дисперсионной поправки при проведении квантово-химических расчетов таких объемных комплексов, как $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Во избежание контакта со следами воды и кислорода воздуха все операции по синтезу и взятию навесок проводили с использованием цельнопаянных вакуумированных систем, линии Шленка или перчаточного бокса InertLab 2GB в атмосфере чистого аргона (содержание влаги и кислорода менее 0.1 м. д.). Пиридин (ХЧ) сушили над CaH_2 , после чего перегоняли и хранили над активированными цеолитами марки 4 Å. Дейтеродихлорметан сушили выдерживанием над активированными цеолитами марки 4 Å не менее 2 сут. Бензол и дейтеробензол сушили над эвтектическим сплавом Na/K, перегоняли и хранили над активированными цеолитами марки 4 Å. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (ABCR, 97%), очищали многократной (не менее 3 раз) ресублимацией в вакууме (120 – 130°C , < 0.1 мм рт. ст.).

Комплекс $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ синтезировали растворением трис(пентафторофенил)борана (50 мг, 0.01 ммоль) в избытке пиридина (0.2 мл, 196 мг, 2.48 моль) с добавлением 0.5 мл бензола. Медленное испарение летучих компонентов в инертной атмосфере приводило к образованию бесцветных кристаллов, пригодных для рентгеноструктурного анализа. Спектр ЯМР ^1H (C_6D_6), δ , м. д.: 6.23 т (2H, $J = 7.1$ Гц), 6.57 т (1H, $J = 7.7$ Гц), 7.95 д (2H, $J = 5.4$ Гц). Спектр ЯМР ^1H (CD_2Cl_2): 7.75 т (2H, $J = 7.1$ Гц), 8.24 т (1H, $J = 7.7$ Гц), 8.65 д (2H, $J = 5.2$ Гц). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ (C_6D_6), δ_{F} , м. д.: -162.72 м (F^{H}), -155.47 т (F^{H} , $J = 20.9$ Гц), -131.49 д (F^{O} , $J = 19.2$ Гц/ F^{O}). Спектр ЯМР $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ (CD_2Cl_2): -163.98 м (F^{H}), -157.52 т (F^{H} , $J = 20.3$ Гц), -131.80 д (F^{O} , $J = 19.1$ Гц).

Монокристаллы $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ выращены медленным испарением бензольного раствора при комнатной температуре в атмосфере аргона. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен на приборе Agilent Technologies SuperNova с дифрактометром HiPix3000. Структура решена в пакете программ Olex2 [23] с применением метода решения Superflip [24] и уточнена при помощи программы ShelXL [25]. Кристаллическая структура $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{Py}$ депонирована в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC 1897459).

Исследования методом ЯМР проводили на приборе Bruker AVANCE 400 при комнатной температуре. В качестве внешних стандартов

использовали ТМС и CFCl_3 . Резонансная частота в спектре ЯМР ^1H составляла 400 МГц, в спектре ЯМР $^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ – 376.5 МГц.

Масс-спектрометрическое исследование проводили на масс-спектрометре Thermoscientific ISQ с контроллером прямого ввода DIP. Ионизацию осуществляли электронным ударом при энергии электронов 70 эВ. Интервал регистрации m/z составляет 15–1100 а. е. м. Температурный интервал исследования 40–300°C, скорость нагрева образца 10 град/мин. Образцы комплекса (1–2 мг) в перчаточном боксе InertLab 2GB в атмосфере аргона помещали в алюминиевые камеры Кнудсена (объем камеры 20 мкл, диаметр отверстия 0.1 мм), после чего переносили в масс-спектрометр.

Тензиметрическое исследование проводили с помощью статического тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром с использованием автоматической тензиметической установки [14]. Введение навески пиридина (23.4 мг, 0.295 ммоль) во внутренний объем мембранной камеры (21.6 мл) осуществляли перегонкой в глубоком вакууме при охлаждении части камеры жидким азотом. Далее тензиметр помещали в печь и проводили нагрев чистого пиридина до 230°C со скоростью 0.3 град/мин. После полного перехода пиридина в ненасыщенный пар было уточнено количество пиридина в системе, которое составило 0.292 ммоль. После проведения цикла нагрев–охлаждение пиридина тензиметр был извлечен из печи, затем к одному из боковых клапанов припаивали клапан с навеской $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (85.2 мг, 0.166 ммоль), которую пересублимировали в охлаждаемый жидким азотом внутренней объем тензиметра, нагревая клапан до 200–220°C. Клапан отпаивали, при этом внутренний объем тензиметра составлял 19.65 мл. Соотношение $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (по навеске) и пиридина (из данных тензиметрического опыта) составило 1:1.76. По окончании опытов тензиметр извлекали из печи, визуально наблюдалось образование вязкой темно-бурой смолы, что свидетельствует о пиролизе пиридина. Летучие продукты разложения конденсировали в стеклянный клапан при охлаждении жидким азотом. Клапан, не размораживая, отпаивали от системы; после размораживания в клапане наблюдалось небольшое количество жидкости. Клапан с образцом летучих компонентов вскрывали под аргоном в перчаточном боксе InertLab 2GB. Образец анализировали методом ЯМР.

Определение энтальпии сублимации $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ проводили на дифференциальном автоматическом калориметре испарения ДАК1-1а с интервалом рабочих температур 25–210°C [21]. Градуировку калориметра осуществляли электрическим током в режиме непрерывного нагрева. Расчет константы калориметра K проводили по формуле

$$K = S/Q,$$

где Q – сообщенная калориметру тепловая энергия в джоулях, S – площадь, ограниченная кривой тепловыделения и продолжением базовой линии калориметра. Значение K составило 0.1645 ± 0.0001 мВ/мВт. Надежность работы калориметра была подтверждена определением энтальпии сублимации бензойной кислоты (для метрологических измерений): полученное значение $\Delta H_{298}^\circ = 89.8 \pm 1.2$ кДж/моль в пределах ошибки измерений совпадает с рекомендуемым литературным значением $\Delta H_{298}^\circ = 89.7 \pm 0.5$ кДж/моль [22]. В качестве кювет использовали запаянные стеклянные ампулы высотой 40–50 мм и диаметром 5–6 мм с толщиной стенки ~1 мм. На конце каждой ампулы раздували тонкостенный стеклянный шарик. $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ помещали в кюветы с известной массой в перчаточном боксе InertLab 2GB в атмосфере аргона. Затем кювету вакуумировали и ее пустой конец отпаивали. Массу вещества определяли по разности масс кюветы с веществом и пустой кюветы с учетом массы воздуха. До начала опыта кювету с $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ помещали в нагретую калориметрическую ячейку тонкостенным стеклянным шариком вверх, систему вакуумировали и выдерживали не менее 8 ч для установления термического равновесия. Затем, с помощью специального приспособления, в вакууме раздавливали тонкостенный стеклянный шарик ампулы и регистрировали эндотермический тепловой эффект сублимации до выхода калориметрической кривой на базовую линию.

Квантово-химические расчеты были выполнены с использованием стандартного пакета программ Gaussian 16 [26]. В качестве расчетных методов были выбраны: метод функционала плотности B3LYP с обменным трехпараметрическим функционалом Беке В3 [27] и корреляционным функционалом Ли–Янга–Парра (LYP) [28], а также гибридный метод с дисперсионной поправкой M06-2X [29]. В качестве базисных функций использовали полноэлектронные базисные наборы def2-SVP, def2-TZVP [30,31] и 6-311G++

(2d,p) [26]. Структуры всех соединений полностью оптимизированы с последующим колебательным анализом и отвечают минимуму на поверхности потенциальной энергии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196) с использованием оборудования Ресурсных центров «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Вычислительный центр» Санкт-Петербургского государственного университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Lewis G.N. // *Trans. Faraday Soc.* 1923. Vol. 19. P. 452. doi 10.1039/TF9231900452
- Штейнгарц В.Д. // *Соросовск. образоват. ж.* 1999. № 3. С. 82.
- Böhrer H., Trapp N., Himmel D., Schleep M., Krossing I. // *Dalton Trans.* 2015. Vol. 44. P. 7489. doi 10.1039/C4DT02822H
- Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишаев А.Д. // *ЖОХ.* 2002. Т. 72. Вып. 12. С. 1980; Timoshkin A.Yu., Suvorov A.V., Misharev A.D. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2002. Vol. 72. P. 1874. doi 10.1023/A:1023442708021
- Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. // *Coord. Chem. Rev.* 2010. Vol. 254. P. 2031. doi 10.1016/j.ccr.2010.04.001
- Massey A.G., Park A.J. // *J. Organomet. Chem.* 1964. Vol. 2. P. 245. doi 10.1016/S0022-328X(00)80518-5
- Pohlmann J.L.W., Brinckmann F.E. // *Z. Naturforschung (B).* 1965. Bd 20. S. 5. doi 10.1515/znB-1965-0102
- Erker G. // *Dalton Trans.* 2005. P. 1883. doi 10.1039/B503688G
- Piers W.E., Chivers T. // *Chem. Soc. Rev.* 1997. Vol. 26. P. 345. doi 10.1039/CS9972600345
- Focante F., Mercandelli P., Sironi A., Resconi L. // *Coord. Chem. Rev.* 2006. Vol. 250. P. 170. doi 10.1016/j.ccr.2005.05.005
- Massey A.G., Park A.J. // *J. Organomet. Chem.* 1966. Vol. 5. P. 218. doi 10.1016/S0022-328X(00)80358-7
- Tanifuji K., Tajima S., Ohki Y., Tatsumi K. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 4512. Doi 10.1021/acs.inorgchem.6b00352
- Li L.F., Lee H.S., Li H., Yang X.Q., Nam K.W., Yoon W.S., McBreen J., Huang X.J. // *J. Power Sources.* 2008. Vol. 184. 2. P. 517. doi 10.1016/j.jpowsour.2008.03.016
- Дойников Д.А., Казаков И.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю. // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. С. 1429; Doinikov D.A., Kazakov I.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y. // *Russ. J. Phys. Chem. (A).* 2017. Vol. 91. P. 1603. doi 10.1134/S0036024417080088
- McCullough J.P., Douslin D.R., Messerly J.F., Hossenlopp I.A., Kincheloe T.C., Waddington G. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. Vol. 79. P. 4289. doi 10.1021/ja01573a014
- Abraham R.J., Reid M. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2002. Vol. 2. P. 1081. doi 10.1039/B201789J
- Kraft B.M., Jones W.D. // *J. Organomet. Chem.* 2002. Vol. 658. P. 132. doi 10.1016/S0022-328X(02)01640-6
- Смирнов Р.Ф., Тихомиров Б.И., Биценко М.И., Якубчик А.И. // *Высокомол. соед.* 1971. Т. 13. № 7. С. 1618.
- Ковалева В.П., Кукина Е.Д., Кабанов В.А., Каргин В.А. // *Высокомол. соед.* 1964. Т. 6. № 9. С. 1676.
- Ковалева В.П., Кукина Е.Д., Кабанов В.А., Каргин В.А. // *Высокомол. соед.* 1964. Т. 6. № 10. С. 1852.
- Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y. // *Thermochim. Acta.* 2015. Vol. 622. P. 64. doi 10.1016/j.tca.2015.08.021
- Chickos J.S., Acree W.E. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. Vol. 31. P. 537. doi 10.1063/1.1475333
- Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. // *J. Appl. Cryst.* 2009. Vol. 42. P. 339. doi 10.1107/S0021889808042726
- Palatinus L., Prathapa S.J., van Smaalen S. // *J. Appl. Cryst.* 2012. Vol. 45. P. 575. doi 10.1107/S0021889812016068
- Sheldrick G.M. // *Acta Cryst. (C).* Vol. 71. 2015. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M.J., Heyd J.J., Brothers E.N., Kudin K.N., Staroverov V.N., Keith T.A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A.P., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Millam J.M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B., Fox D.J. *Gaussian 16, Revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT.* 2016.

27. Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 1372. doi 10.1063/1.464304
28. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. (B). 1988. Vol. 37. P. 785. doi 10.1103/PhysRevB.37.785
29. Zhao Y., Truhlar D.G. // Theor. Chem. Acc. 2008. Vol. 120. P. 215. doi 10.1007/s00214-007-0310-x
30. Weigend F., Ahlrichs R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. Vol. 7. P. 3297. doi 10.1039/B508541A
31. Weigend F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8. P. 1057. doi 10.1039/B515623H

Thermal Decomposition of $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ Complex

N. A. Shcherbina, I. V. Kazakov, N. Yu. Gugin, A. S. Lisovenko, A. V. Pomogaeva,
Yu. V. Kondrat'ev, V. V. Suslonov, and A. Yu. Timoshkin*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 199034 Russia

**e-mail: a.y.timoshkin@spbu.ru*

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 12, 2019

The crystal structure of the new polymorphic modification of $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ complex was determined. It was shown by a static tensimetric method using a membrane null manometer that in the condensed phase in an excess of pyridine, $B(C_6F_5)_3 \cdot Py$ complex is stable up to 220°C. When temperature rises to 230°C, the complex undergoes irreversible thermal decomposition, with the release of pentafluorobenzene and the polymerization of pyridine. The sublimation enthalpy of $B(C_6F_5)_3$ was first determined by the calorimetric method. The results of quantum chemical calculations using the M06-2X method provide qualitative agreement with the experiment, in contrast to the B3LYP method.

Keywords: tensimetry, calorimetry, tris(pentafluorophenyl)borane, sublimation, pyridine, donor-acceptor complex