

УДК 548.33;546.273

НОВАЯ ПОЛИМОРФНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТЕТРАКИС(ПЕНТАФТОРФЕНИЛ)ДИБОРОКСАНА (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂

© 2020 г. Н. Ю. Гугин^a, А. В. Вировец^b, Е. В. Пересыпкина^b, А. Ю. Тимошкин^{a,*}

^a Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
^b Университет Регенсбурга, Регенсбург, 93053 Германия

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

Поступило в Редакцию 27 августа 2020 г.

После доработки 27 августа 2020 г.

Принято к печати 14 сентября 2020 г.

Установлена кристаллическая структура новой, моноклинной полиморфной модификации тетракис(пентафторфенил)дибороксана (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂. Сравнение рентгеновских плотностей моноклинной и триклинной модификаций при 150 К позволяет предположить метастабильность моноклинной модификации. Молекулы разных полиморфных модификаций имеют близкие геометрические характеристики и конформацию, полиморфизм проявляется, в первую очередь, в различии их кристаллических упаковок.

Ключевые слова: тетракис(пентафторфенил)дибороксан, молекулярная структура, полиморфизм

DOI: 10.31857/S0044460X20120227

Разделенные льюисовские пары (FLP – frustrated Lewis pairs) на основе стерически загруженных боранов и фосфинов могут быть использованы для активации диоксида углерода [1, 2]. Бисбораны с двумя группами B(C₆F₅)₂ наиболее перспективны для связывания CO₂ вследствие способности обеспечить образование сразу двух связей B–O с молекулой углекислого газа [3, 4].

В качестве разделенной льюисовской пары был использован тетракис(пентафторфенил)дибороксан (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂, полученный при взаимодействии двух эквивалентов ClB(C₆F₅)₂ с одним эквивалентом H₂O в дихлорметане при –78°C [3]. По данным РСА, монокристаллы (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂, выращенные из раствора в пентане при –35°C, принадлежат к триклинной сингонии [3].

При проведении РСА монокристаллов при 90 К нами установлено, что (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂ существует также в виде моноклинной полиморфной модификации. Поиск в Кембриджской базе структурных данных [5] показал, что это новая

моноклинная полиморфная модификация (пространственная группа $P2_1/n$). Структура триклинной модификации была определена ранее при 150 К (код CCDC ITAJIX [3]). Для корректного сравнения рентгеновской плотности полиморфов мы провели дифракционное исследование другого монокристалла (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂ при 150 К. С возрастанием температуры происходит анизотропное увеличение параметров элементарной ячейки b , c и ее объема V ($\Delta b = 0.30$ Å, $\Delta c = 0.07$ Å, $\Delta V = 20$ Å³) наряду с уменьшением параметров a и β ($\Delta a = -0.13$ Å, $\Delta \beta = -0.48^\circ$) (табл. 1).

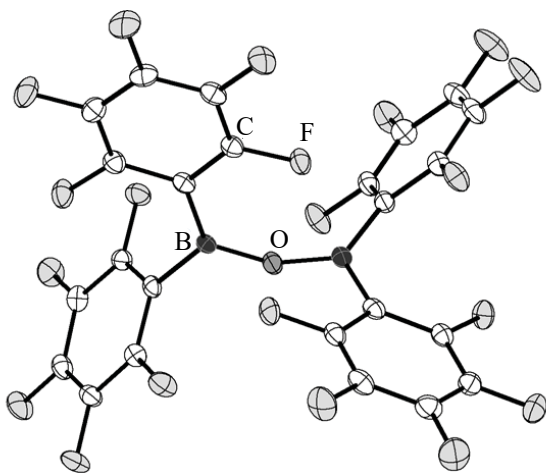
Поскольку рентгеновская плотность найденной моноклинной модификации при 150 К ниже, чем известной триклинной (табл. 2), моноклинная модификация, по-видимому, является метастабильной.

В кристаллографически независимой части структуры находится одна молекула (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂ (рис. 1). Атомы бора имеют плоско-треугольное окружение (с валентными углами при атомах бора в пределах 115–125°), об-

Таблица 1. Кристаллографические данные моноклинной полиморфной модификации $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$ при 90 и 150 К и детали дифракционного эксперимента

Параметр	90 К	150 К
Формула	$C_{24}B_2F_{20}O$	$C_{24}B_2F_{20}O$
M	705.86	705.86
T , К	90.0(2)	150.0(2)
λ , Å	1.54184 (CuK_α)	1.54184 (CuK_α)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a , Å	10.1842(3)	10.0562(3)
b , Å	22.1224(6)	22.4236(5)
c , Å	10.8571(3)	10.9224(2)
β , град	99.507(3)	99.029(2)
V , Å ³	2412.49(12)	2432.43(10)
Z	4	4
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.943	1.927
$\mu(CuK_\alpha)$, мм ⁻¹	2.073	2.056
$F(000)$	1368	1368
Область сканирования по θ , град	3.996–74.112	3.943–74.197
Интервалы индексов отражений	$-12 \leq h \leq 11$ $-26 \leq k \leq 17$ $-13 \leq l \leq 12$	$-12 \leq h \leq 11$ $-27 \leq k \leq 26$ $-13 \leq l \leq 12$
Измерено отражений	8315	10112
Независимых отражений $I > 2\sigma(I)$	4644 ($R_{\text{int}} = 0.0171$)	4802 ($R_{\text{int}} = 0.0226$)
Добротность по F^2	1.063	0.914
R -Факторы по $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0921$	$R_1 = 0.0335$, $wR_2 = 0.0806$
R -Факторы по всем отражениям	$R_1 = 0.0383$, $wR_2 = 0.0951$	$R_1 = 0.0492$, $wR_2 = 0.0846$
Остаточная электронная плотность (min/max), $e/\text{Å}^3$	–0.269/0.365	–0.271/0.298

разованное двумя атомами углерода двух пентафторфенильных заместителей и одним мостиковым атомом кислорода. В табл. 2 представлены некоторые структурные характеристики моноклинной

**Рис. 1.** Общий вид молекулы $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$ в кристалле при 90 К.

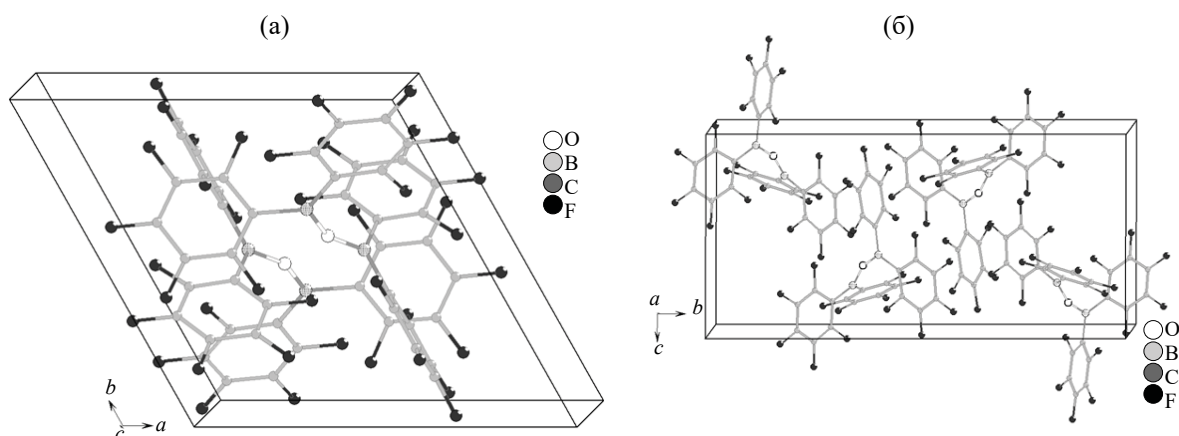
(при 90 и 150 К) и триклинной (150 К, [3]) модификаций соединения $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$.

В моноклинном полиморфе межатомные расстояния В–С, В–О и величины валентных углов при атоме бора СВО, СВС не зависят от температуры, тогда как угол BOB увеличивается на 0.8° при повышении температуры от 90 до 150 К. Молекулы разных полиморфных модификаций имеют близкие геометрические характеристики и конформацию, а полиморфизм проявляется, в первую очередь, в различии упаковок (рис. 2). В первой координационной сфере молекулы $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$ в более плотной триклинной модификации находятся 12 молекул, а моноклинной модификации – 11 молекул.

Таким образом, установлена новая, моноклинная полиморфная модификация тетраakis(пентафторфенил)дибороксана, которая, в отличие от известной триклинной модификации, предположительно является метастабильной.

Таблица 2. Плотность, межзатомные расстояния и валентные углы в полиморфных модификациях $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$

Параметр	Моноклинная сингония		Триклинная сингония [3]
T , К	90	150	150
$d_{\text{выч}}$, г/см ³	1.943	1.927	1.981
B–C, Å	1.569(2)–1.582(2)	1.569(3)–1.585(2)	1.570(3)–1.583(3)
B–O, Å	1.331(2), 1.351(2)	1.327(2), 1.349(2)	1.338(2), 1.352(2)
BOB, град	153.2(1)	154.0(1)	153.9(2)
CBO, град	115.2(1)–121.3(1)	115.5(1)–121.3(1)	115.9(2)–121.0(2)
CBC, град	123.5(1), 124.7(1)	123.2(1), 124.6(1)	123.0(2), 123.9(1)


Рис. 2. Кристаллическая упаковка триклинной (а) и моноклинной (б) модификаций $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$ при 150 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы новой полиморфной модификации $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$ были случайно получены при очистке $B(C_6F_5)_3$ (ABCR, 97%) медленной сублимацией в вакууме. Трис(пентафторфенил)боран в атмосфере чистого аргона помещали в целую паянную стеклянную систему и перегоняли в вакууме при непрерывной откачке (120–130°C, <0.1 мм рт. ст.). Затем вакуумированную систему выдерживали 8 сут при 80–90°C. Основная масса $B(C_6F_5)_3$ сублимировалась в холодную зону системы, а в горячей зоне наблюдали образование нелетучего остатка в виде призматических бесцветных кристаллов $(C_6F_5)_2BOB(C_6F_5)_2$.

Дифракционные эксперименты выполнены на монокристалльном автоматическом дифрактометре Rigaku Oxford Diffraction SuperNova, оборудованном рентгеновской трубкой с медным анодом и системой зеркальной фокусировки и двухкоординатным CCD-детектором Titan^{S2}. Структура решена с помощью программы SHELXT и уточнена пол-

номатричным МНК в анизотропном приближении с помощью программы SHELXL-2018/3 [6, 7]. В табл. 1 приведены основные кристаллографические параметры и характеристики рентгеноструктурного эксперимента. Файлы в формате CIF и вся информация о кристаллической структуре депонированы в Кембриджском центре кристаллографических данных под депозитарными кодами CCDC 2025276–2025277, откуда они могут быть бесплатно получены по запросу через Интернет по адресу <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>. Расчеты характеристик кристаллических упаковок выполнены с помощью комплекса программ ToposPro [8].

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00196).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mömming C.M., Otten E., Kehr G., Fröhlich R., Grimme S., Stephan D., Erker G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. Vol. 48. P. 6643. doi 10.1002/anie.200901636
2. Takeuchi K., Stephan D.W. // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48. P. 11304. doi 10.1039/c0cc04791k
3. Zhao X., Stephan D.W. // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 1833. doi 10.1039/C0CC04791K
4. Liu Y.-L., Kehr G., Daniliuc C.G., Erker G. // *Chem. Sci.* 2017. Vol. 8. P. 1097. doi 10.1039/C6SC03468C
5. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. // *Acta Crystallogr. (B)*. 2016. Vol. 72. P. 171. doi 10.1107/S2052520616003954
6. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (A)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053273314026370
7. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr. (C)*. 2015. Vol. 71. P. 3. doi 10.1107/S2053229614024218
8. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 3576. doi 10.1021/cg500498k

New Polymorph of Tetrakis(pentafluorophenyl)diboroxane (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂

N. Y. Gugin^a, A. V. Virovets^b, E. V. Peresyphkina^b, and A. Y. Timoshkin^{a,*}

^a St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

^b University of Regensburg, Regensburg, 93053 Germany

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

Received August 27, 2020; revised August 27, 2020; accepted September 14, 2020

The crystal structure of the new polymorphic modification of tetrakis(pentafluorophenyl)diboroxane (C₆F₅)₂BOB(C₆F₅)₂ was determined by X-ray single crystal structural analysis. The comparison between the densities of the new monoclinic and known triclinic modifications at 150 K shows that monoclinic form is apparently metastable. Molecules in the different polymorphic modifications have the similar characteristics and conformation, while the polymorphism manifests itself primarily in their different crystal packing.

Keywords: tetrakis(pentafluorophenyl)diboroxane, molecular structure, polymorphism