

# Стереохимия бора в галогенуглеродном окружении

Л.А. Титовец

Самарский национально исследовательский университет имени С.П. Королева, Самара, Россия

**Обоснование.** Борорганические соединения находят широкое применение на практике [1]. Они используются как реагенты селективного синтеза, как устойчивые электрофильные частицы. В последнее время находят перспективное применение в качестве ракетного топлива. Поэтому получение кристаллохимических характеристик бора в галогенуглеродном окружении является важным шагом к пониманию механизмов протекания реакций с участием борорганических соединений и предсказанию их строения и некоторых характеристик.

**Цель** — проведение кристаллохимического анализа кристаллических структур борорганических соединений, содержащие координационные полиэдры (КП) состава  $BC_nHal_m$ .

**Методы.** Использовались методы компьютерного кристаллохимического расчета на базе пакета топологических программ TOPOS PRO [2]. Выборка анализируемых соединений производилась из базы данных о строении органических и координационных соединений CSD за 2022 год. К выборке предъявлялись следующие требования: фактор достоверности для них меньше 10 %, координаты всех атомов определены, включая координаты атомов водорода, в рассматриваемых структурах отсутствует статистическое разупорядочение каких-либо атомов и, в соответствии с классическими представлениями, присутствуют КП состава  $BC_nHal_m$ . Условиям удовлетворяли 524 соединения, содержащих в своем составе 656 кристаллографически неэквивалентных атомов бора. Координационные числа (КЧ) атомов бора устанавливали методом атомных доменов [2].

**Результаты.** Установлено, что для атома бора в целом характерны КЧ 3 и 4. По отношению к атомам углерода и галогенов бор проявляет КЧ от 1 до 3. Объем полиэдра Вороного — Дирихле (ПВД)  $V_{\text{пвд}}$  атомов бора в целом не зависят от КЧ и увеличиваются при увеличении массы координированного атома галогена. Величина второго момента инерции ПВД  $G_2$  находится в диапазоне 0,093–0,106, что говорит о ковалентном характере связей В–С, В–Hal [3]. Величины параметра  $D_A$ , описывающего смещение ядер атомов бора из центров тяжести их ПВД, в целом равна нулю. Ненулевые значения характеризуются геометрическими искажениями ПВД. Вне зависимости от КЧ, вида и симметрии ПВД атома бора его химические и межмолекулярные взаимодействия с атомами углерода и галогенов описываются прямолинейными зависимостями телесного угла  $\Omega$  ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 1). Здесь и далее представлены графики для КП, содержащих атомы фтора. В случае хлора, брома и йода наблюдаются аналогичные зависимости.

На рис. 2 показан график  $(d, \varphi)$ -распределения для комплексов  $BC_nHal_m$ , на котором химическим связям отвечают две полуокружности меньшего диаметра: первая соответствует валентным взаимодействиям В–С, а вторая — связям В–F. Диффузный слой отвечает невалентным взаимодействиям В/С и В/F.

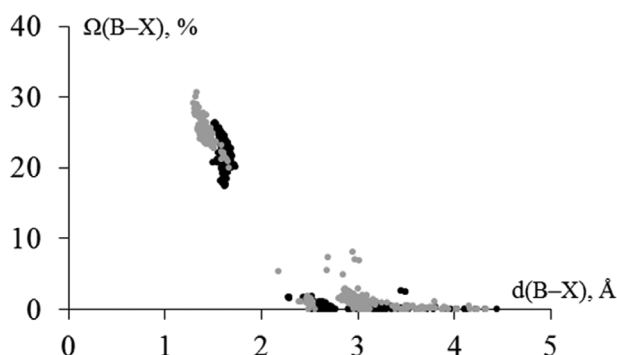


Рис. 1. График зависимости телесного угла  $\Omega$  (выражен в% от 4π стереорадиан) граней ПВД атомов В от межатомных расстояний В–Х (черными кружками обозначены контакты с атомами углерода, а серыми кружками — с атомами фтора), соответствующих этим граням

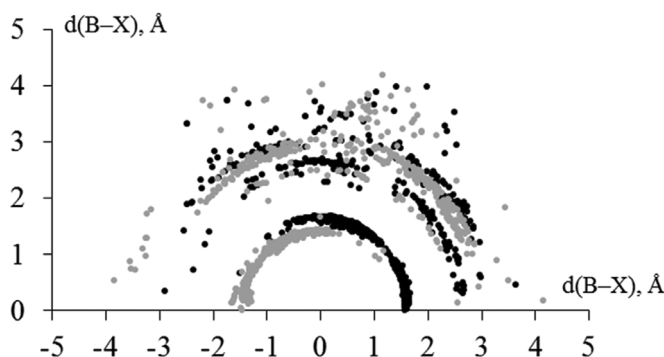


Рис. 2. Распределение  $(d, \varphi)$  для ПВД атомов В. Черными кружками обозначены контакты с атомами углерода, а серыми кружками — с атомами фтора

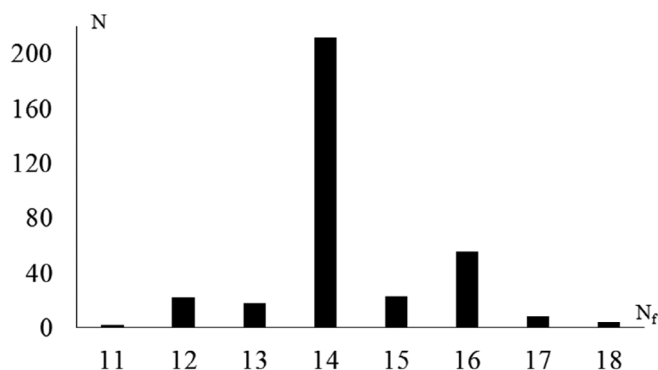


Рис. 3. Гистограмма распределения количества борорганических соединений ( $N$ ) от числа соседей в подрешетках В–В ( $N_f$ )

Дополнительный анализ подрешеток из атомов бора показал, что атомы В чаще всего окружены 14-ю другими атомами бора, что подтверждает правило 14 соседей [4]. При этом в изученной выборке ПВД атомов бора в подрешетке из атомов бора имеют от 11 до 18 граней (рис. 3).

**Выводы.** Установлено, что атомы бора по отношению к атомам углерода и галогенов проявляют КЧ 1–3, образуя комплексы состава  $BC_nHal_m$ . Показано что характер связи В–Hal, В–С в борорганических соединениях носит ковалентный характер. Выявлено отсутствие асимметрии координационных сфер атомов бора в галогенуглеродном окружении, что указывает на отсутствие градиента электронной плотности в области ядер атомов бора.

**Ключевые слова:** борорганические соединения; галогениды бора; кристаллохимический анализ; полиэдры Вороного — Дирихле.

### Список литературы

- DeFrancesco H., Dudley J., Coca A. Boron chemistry: An overview. Boron reagents in synthesis / Coca A., editor. ACS Symposium Series, 2016. P. 1–25. DOI: 10.1021/bk-2016-1236.ch001
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro // Cryst Growth Des. 2014. Vol. 14, No. 7. P. 3576–3586. DOI: 10.1021/cg500498k
- Блатов В.А., Полькин В.А., Серезкин В.Н. Полиморфизм простых веществ и принцип равномерности // Кристаллография. 1994. Т. 39, № 3. С. 457–463.
- Серезкин В.Н., Пушкин Д.В., Серезкина Л.Б., Степанов А.Н. Принцип максимального заполнения и характеристики подрешеток атомов элементов II периода // Координационная химия. 2008. Т. 34, № 12. С. 937–943.

*Сведения об авторах:*

**Леонид Андреевич Титовец** — студент, группа 4301-040301D, химический факультет; Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, Самара, Россия. E-mail: titovets.1997@mail.ru

**Максим Олегович Карасев** — научный руководитель автора, кандидат химических наук, доцент; Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Самара, Россия. E-mail: maxkarasev@inbox.ru