

Karolina Kopczyńska M.Sc., Eng.

Warsaw University of Technology, Faculty of Chemistry

e-mail: kkopczynska@ch.pw.edu.pl

tel.: +48 602-11-61-61

Supervisor: Izabela Madura Ph.D., D.Sc., Eng.

Analysis of factors determining the crystal structure of boronic acids derivatives and the geometry of boron coordination sphere

Abstract

Almost one million crystal structures of organic and metal-organic compounds is available in the Cambridge Structural Database (CSD)¹. This creates an excellent opportunity to use methods of structure correlation analysis² in order to identify tendencies of changes in chemically similar groups of compounds. Nevertheless, there is still a need for simple models and tools allowing for a quick analysis of crystal structures leading to obtain as much useful information as possible from the experimental data. Results obtained in such a way are particularly important because they make a significant contribution to the field of study aimed at designing compounds having desirable properties.

The purpose of this thesis was to indicate factors affecting the crystal structure and the boron coordination sphere in boronic acid derivatives. The basis of the study constituted the data of deposited in the CSD compounds and data obtained for the new crystal structures. A comprehensive analysis of the studied group of compounds was carried out starting from the analysis of the molecular geometry using the Bond-Valence Vector Model (BVVM)³. The model provides information on spatial arrangement of ligands around the coordination centre and identification of the directions of deformation of the coordination sphere. It should be emphasised that the innovative use of BVVM for the analysis of boronic acid derivatives was associated with the determination of the bond-valence parameters for B–O and B–C bond. The obtained bond-valence parameters based on [BO₃], [BO₄], [BC₃], [BC₄] homoleptic fragments have been published⁴ and, subsequently, they have been included in a commonly used online list of the BV parameters collected by Brown⁵. What is more, the B–C bond has not been parameterised before. The determined parameters were applied to BVVM calculations considering compounds comprising heteroleptic fragments [CBO₂]. The BVV model made it possible to identify the characteristic for different groups of boronic acids derivatives direction of distortions, connected with the boronic group deformations. The groups of boronic acids, boroxines, cyclic/acyclic esters, and cyclic/acyclic hemiesters have been elucidated. Two dominant effects have been found to be decisive for the boron coordination sphere deformations, i.e. the ring size effect and conformational effect.

Furthermore, the X-ray structure analysis of one-component homologous series of new phenylboronic acid derivatives which represent the above-mentioned groups was carried out. Intermolecular interactions, both strong and weaker ones, were analyzed and described by the use of the Hirshfeld surface analysis⁶, graph theory⁷, and supramolecular synthons approach⁸. The influence of subtle effects such as the formation of intramolecular hydrogen bonds⁹ or the diversity of substituents, on the deformation of the boron coordination sphere and the tendency to supramolecular synthons formation was verified. A negligible impact of these effects on the magnitude of strains in boron coordination sphere was found. However, subtle changes at molecular level were identified to strongly affect supramolecular structures. Consistency in occurrence of particular synthons has been verified together with simultaneous reference to characteristic for particular groups of boronic acids derivatives motives.

Corresponding with current trends of crystal engineering, new co-crystals of boronic acids with caffeine and urea have been obtained and characterised. The role of the second component in the formation of supramolecular synthons and structures of co-crystals has been thoroughly described. It is worth emphasizing that crystal structures of the obtained co-crystals have many unique structural features, such as the simultaneous presence of two boronic acid molecules with different conformations in the asymmetric part of the unit cell. The BVVM calculations allowed to verify the correctness of the proton position assignment and, consequently, B(OH)₂ group conformation. Additionally, it was shown that the presence of the second component does not significantly alter the character of the distortions in the boronic acid molecules in comparison to mono-component crystals.

A conducted comprehensive structural analysis has allowed to systematise the factors influencing the molecular structure of investigated group of compounds (derivatives of boronic acids) and to show the characteristic structural motives observed in homologous series of one- or two-component systems. The obtained results may be used in future to search for correlation between "structure and chemical or/and biological properties" and to design compounds with a strictly defined structure of supramolecular synthons and, consequently, to understand the crystallisation mechanisms.

-
1. a) Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388. b) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171–179.
 2. Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D., Eds.; *Structure Correlations*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1994; Vol. 1.
 3. Zachara, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9760–9767.
 4. Czerwińska, K.; Madura, I. D.; Zachara, J. *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 241–248.
 5. Brown, I. D. <http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>; posted 03 November 2016.
 6. Spackman, M.A.; Jayatilaka, D. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
 7. Etter, M.C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
 8. Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2321.
 9. Adamczyk-Woźniak, A.; Czerwińska, K.; Madura, I.D.; Matuszewska, A.; Sporyżyński, A.; Żubrowska-Zembrzuska, A. *New J.Chem.* **2015**, *39*, 4308–4315.

Mgr inż. Karolina Kopczyńska
Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny
e-mail: kkopczynska@ch.pw.edu.pl
Tel.: +48 602-11-61-61
Promotor: dr hab. inż. Izabela Madura

Analiza czynników wpływających na strukturę krystaliczną i budowę sfery koordynacyjnej boru w pochodnych kwasów boronowych

Streszczenie

W krystalograficznej bazie danych Cambridge Structural Database (CSD)¹ dostępnych jest już prawie jeden milion struktur krystalicznych związków organicznych i metaloorganicznych. Stwarza to możliwość wykorzystania metod strukturalnej analizy korelacyjnej² do określania tendencji zmian w obszarze związków o podobnej budowie. Niemniej jednak ciągle brakuje prostych modeli i narzędzi umożliwiających taką analizę struktur, która pozwoliłaby na szybkie uzyskanie jak największej ilości przydatnych informacji z danych pochodzących z badań eksperymentalnych. Wyniki uzyskane w ten sposób są szczególnie ważne, gdyż stanowią wkład do badań ukierunkowanych na projektowanie związków o pożądanym właściwościach.

Celem niniejszej pracy było wskazanie efektów wpływających na strukturę krystaliczną oraz sferę koordynacyjną boru w pochodnych kwasów boronowych. Podstawę badań stanowiły dane związków zdeponowanych w bazie CSD oraz uzyskane dla nowych struktur krystalicznych. Stosując Wektorowy Model Walencyjności Wiązań (WMWW)³ przeprowadzono kompleksową analizę badanej grupy związków, zaczynając od analizy geometrii cząsteczki. Model umożliwia analizę przestrzennego rozmieszczenia ligandów wokół centrum koordynacji oraz identyfikację kierunków deformacji sfery koordynacyjnej. Należy podkreślić, że nowatorskie zastosowanie WMWW do analizy pochodnych kwasów boronowych wiązało się z wyznaczeniem parametrów walencyjności dla wiązania B–O oraz B–C. Otrzymane w oparciu o struktury homoleptycznych fragmentów, odpowiednio [BO₃]³ i [BO₄] oraz [BC₃] i [BC₄], parametry walencyjności zostały opublikowane⁴, a następnie zamieszczone w powszechnie używanej liście parametrów walencyjności sporządzonej przez Brown'a⁵. Warty podkreślenia jest fakt, iż wiązanie B–C nie było dotychczas przez nikogo parametryzowane. Uzyskane parametry zastosowano do analizy związków posiadających heteroleptyczny fragment strukturalny [CBO₂]. Analiza za pomocą WMWW pozwoliła na zidentyfikowanie charakterystycznego dla różnych grup pochodnych kwasów boronowych kierunku naprężeń, związanego z deformacją sfery koordynacyjnej boru. Wyróżniono grupy: kwasów boronowych, cyklicznych oraz acyklicznych estrów i hemiestrów kwasów boronowych, oraz boroksyn. Zdefiniowano dwa główne efekty, wielkości pierścienia oraz efekt konformacyjny, jako decydujące o kierunku deformacji sfery koordynacyjnej boru.

Następnie przeprowadzono badania rentgenostrukturalne jednoskładnikowych, homologicznych serii nowych pochodnych kwasów fenylboronowych, które reprezentują wymienione powyżej grupy. Oddziaływania międzycząsteczkowe, zarówno te mocne, jak i te słabsze, analizowano oraz charakteryzowano przy użyciu powierzchni Hirshfelda⁶, teorii grafów⁷ oraz syntonów supramolekularnych⁸. Zweryfikowano wpływ subtelnych efektów takich jak tworzenie wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego⁹, czy też zmienność podstawników na deformację sfery koordynacyjnej boru oraz tendencje w powstawaniu syntonów supramolekularnych. Wykazano znikomy wpływ wspomnianych efektów na naprężenia w sferze koordynacyjnej boru. Natomiast wskazano kluczową rolę subtelnych zmian, na poziomie cząsteczkowym, w tworzeniu struktur supramolekularnych. Zdefiniowano podobieństwa i różnice między występującymi syntonami supramolekularnymi wraz z odnoszeniem się do charakterystycznych dla danych grup motywów.

Wpisując się w najnowsze trendy w inżynierii krystalicznej, otrzymano i scharakteryzowano strukturalnie nowe ko-kryształy kwasów boronowych z kofeiną oraz z mocznikiem. Przedstawiono dokładnie rolę drugiego komponentu w tworzeniu syntonów i struktur supramolekularnych analizowanych ko-kryształów. Warty podkreślenia jest fakt, iż struktury krystaliczne otrzymanych ko-kryształów charakteryzują się wieloma unikatowymi, strukturalnymi cechami, między innymi jednoczesnym występowaniem dwóch cząsteczek kwasu boronowego, o różnych konformacjach, w asymetrycznej części komórki elementarnej. Obliczenia Wektorowym Modelem Walencyjności Wiązań pozwoliły zweryfikować prawidłowość określenia pozycji protonów, a tym samym konformacji grupy B(OH)₂. Dodatkowo wykazano, iż obecność drugiego komponentu nie zmienia istotnie charakteru naprężeń w cząsteczkach kwasów boronowych w porównaniu do kryształów jednoskładnikowych.

Przeprowadzona kompleksowa analiza strukturalna pozwoliła na usystematyzowanie czynników wpływających na budowę cząsteczkową badanej grupy związków (pochodnych kwasów boronowych) oraz wskazanie charakterystycznych motywów strukturalnych, obserwowanych w homologicznych seriach jedno- lub dwuskładnikowych układów. Otrzymane wyniki mogą w przyszłości posłużyć do poszukiwania korelacji “struktura, a właściwości chemiczne lub biologiczne” oraz do projektowania związków o ściśle zdefiniowanej strukturze syntonów supramolekularnych, a w konsekwencji do poznania mechanizmów krystalizacji.

-
1. a) Allen, F. H. *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380–388. b) Groom, C. R.; Bruno, I. J.; Lightfoot, M. P.; Ward, S. C. *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 171–179.
 2. Bürgi, H. B.; Dunitz, J. D., Eds.; *Structure Correlations*; VCH Verlagsgesellschaft: Weinheim, 1994; Vol. 1.
 3. Zachara, J. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9760–9767.
 4. Czerwińska, K.; Madura, I. D.; Zachara, J. *Acta Crystallogr.* **2016**, *B72*, 241–248.
 5. Brown, I. D. <http://www.iucr.org/resources/data/datasets/bond-valence-parameters>; posted 03 November 2016.
 6. Spackman, M.A.; Jayatilaka, D. *CrystEngComm* **2009**, *11*, 19–32.
 7. Etter, M.C. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 120–126.
 8. Desiraju, G. R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2311–2321.
 9. Adamczyk-Woźniak, A.; Czerwińska, K.; Madura, I.D.; Matuszewska, A.; Sporzyński, A.; Żubrowska-Zembrzuska, A. *New J.Chem.* **2015**, *39*, 4308–4315.