

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ  $MC_n$  ( $M = Ga, In, Tl$ )  
В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2021 г. М. О. Карасев<sup>a</sup>, \*, И. Н. Карасева<sup>b</sup>, Д. В. Пушкин<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
Московское шоссе, 34, Самара, 443086 Россия

<sup>b</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 20.05.2021 г.

Принята к публикации 21.05.2021 г.

С помощью метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного–Дирихле проведен кристаллохимический анализ соединений галлия, индия и таллия, в структуре которых содержатся координационные полиэдры  $MC_n$  ( $M = Ga, In, Tl$ ). Установлено, что атомы металлов в углеродном окружении проявляют координационные числа 1–7, 9, 10, 12 и 18. Рассмотрено влияние координационного числа, степени окисления и химической природы атомов Ga, In, Tl на основные характеристики полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД). Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, отвечающих валентным и невалентным контактам M–C ( $M = Ga, In, Tl$ ), от соответствующих межъядерных расстояний. Дана количественная оценка стереоэффекта неподеленной пары электронов атомов M(I) ( $M = Ga, In, Tl$ ), проявляющегося, в частности, в смещении ядер атомов M(I) из центров тяжести их ПВД (0.03–0.52 Å) и асимметрии координационной сферы. Проанализированы агостические взаимодействия  $M \cdots H-C$  ( $M = Ga, In, Tl$ ).

**Ключевые слова:** полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, галлий, индий, таллий, агостические взаимодействия, стереоэффект неподеленной электронной пары

DOI: 10.31857/S0044457X21110118

ВВЕДЕНИЕ

Металлоорганические соединения галлия, индия и таллия находят широкое применение в современном органическом синтезе. Так, галлийорганические соединения используются для создания полимерных галлофлуоренов, применяющихся для изготовления различных оптоэлектронных материалов [1]. Производные индия используются в качестве допирующих агентов в производстве полупроводников, в то время как таллийорганические соединения представляют исключительный интерес для органической химии, поскольку открывают пути к синтезу различных производных бензола, трудно синтезируемых косвенными путями [2], а также позволяют получать кетимины различного строения [3, 4].

К настоящему времени в базах данных [5, 6] присутствуют сведения о строении более 8000 соединений, в состав которых одновременно входят атомы металлов подгруппы галлия и атомы углерода. Несмотря на это кристаллохимический анализ соединений, включающих координационные

полиэдры (КП)  $MC_n$  ( $M = Ga, In, Tl$ ) не проводился.

Настоящая работа имеет целью установление особенностей стереохимии галлия, индия и таллия в кристаллах, структура которых включает КП  $MC_n$  ( $M = Ga, In, Tl$ ), и продолжает цикл работ, посвященных изучению стереохимии элементов главных подгрупп в углеродном окружении [7–9].

МЕТОДИКА КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКОГО  
АНАЛИЗА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллохимический анализ проводили с использованием компьютерного пакета TOPOS [10], с помощью которого выполняли расчет основных характеристик полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) [11]. К структурам предъявляли требования, аналогичные приведенным в работах [7–9]. Объектами кристаллохимического анализа являлись 109, 39 и 15 соединений, в состав которых входили 161, 48 и 20 кристаллографически разных атомов Ga, In и Tl.

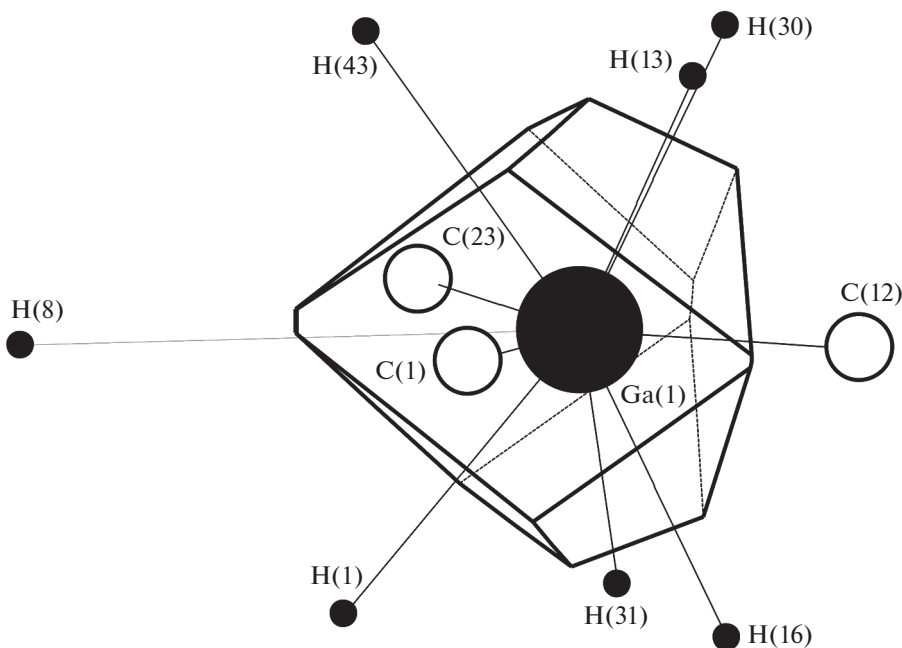


Рис. 1. Полиэдр Вороного–Дирихле атома галлия в структуре  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$  {XODLUX} [12].

На рис. 1 приведен ПВД атома Ga(1) в структуре  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$  {XODLUX} [12] (табл. 1). Запись в фигурных скобках обозначает код, под которым кристаллоструктурные данные для обсуждаемого вещества зарегистрированы в базах данных [5, 6]. В обсуждаемой структуре атом Ga(1) образует три химические связи Ga–C ( $d(\text{Ga}–\text{C}) = 1.974–1.986 \text{ \AA}$  (табл. 1)), а также семь невалентных контактов с атомами водорода ( $d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 2.539–3.969 \text{ \AA}$ ). При этом шесть контактов Ga $\cdots$ H являются прямыми и им соответствует диапазон длин  $d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 2.539–2.585 \text{ \AA}$ , в то время как один невалентный контакт Ga $\cdots$ H, которому отвечает расстояние  $d(\text{Ga}\cdots\text{H}) = 3.969 \text{ \AA}$ , является непрямым. Отметим, что, согласно [13], под непрямыми контактами подразумевают контакты, для которых отрезок Ga $\cdots$ Z не пересекает соответствующую грань ПВД. Таким образом, ПВД атома Ga(1) в структуре  $\text{Ga}(\text{C}_6\text{Me}_5)_3$  {XODLUX} [12] образован 10 гранями (рис. 1).

Координационные числа атомов галлия, индия и таллия устанавливали с помощью метода пересекающихся секторов [14]. В табл. 1 представлены примеры расчета КЧ по методу [14].

#### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КП $\text{M}(\text{III})\text{C}_n$

Согласно методу пересекающихся секторов [14], в структурах кристаллов реализуются комплексы, состав которых отвечает общей формуле  $\text{MC}_n$ , где  $n = 3–6$  для атомов Ga(III), 3–5 для атомов In(III) и 2, 3, 5 для атомов Tl(III) (табл. 2).

КЧ = 2 проявляется исключительно для атомов Tl, содержащихся в структуре  $[\text{TlC}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3)_2]\text{TlCl}_4 \cdot 2\text{CHCl}_3$  {ZELCAW} [15]. Атомы Tl(1) координируют два углеводородных радикала, валентный угол СТС близок к линейному и равняется  $177.4^\circ$ .

Все три элемента подгруппы галлия образуют трехкоординированные комплексы  $\text{MC}_3$ , на долю которых приходится 42.2 (Ga(III)), 25 (In(III)) и 50% (Tl(III)) от соответствующей выборки. КП комплексов  $\text{MC}_3$  является треугольник, в центре которого расположен атом металла, способный выходить из плоскости, образованной тремя атомами углерода, на величину  $\delta$ , лежащую в диапазоне  $0.01–0.28 \text{ \AA}$ . При этом КП в виде плоского треугольника ( $\delta = 0$ ) наблюдается только для двух структур:  $\text{GaC}_{42}\text{H}_{47}$  {RUPJUH} [16] и  $\text{GaPh}_3$  {TRHEGA10} [17], в которых атомы Ga расположены на поворотных осях второго порядка (позиционная симметрия  $\text{C}_2$ ). Комплекс  $\text{GaC}_3$  ( $\delta = 0.054 \text{ \AA}$ ), характеризующийся сайт-симметрией  $\text{C}_3$ , представлен единичным случаем и содержится в структуре  $\text{GaC}_{27}\text{H}_{33}$  {FAVWAA} [18]. Остальные 73 комплекса  $\text{MC}_3$  ( $\text{M} = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Тетракоординированное состояние  $\text{MC}_4$  наблюдается лишь для атомов галлия и индия. На долю комплексов  $\text{MC}_4$  приходится 53.9 ( $\text{M} = \text{Ga}$ ) и 72.5% ( $\text{M} = \text{In}$ ) от соответствующей выборки, содержащей трехвалентные металлы. КП металлов в таких комплексах является искаженный тетраэдр. Подавляющее большинство комплек-

**Таблица 1.** Анализ координации атомов галлия, индия и таллия в некоторых структурах

Характеристики ПВД атома М*			Величина перекрытия ( $\text{Å}^3$ ) двух сфер атомов М и Х с радиусами**				Тип перекрытия М-Х***
атомы окружения Х	$r(\text{M-X}), \text{Å}$	$\Omega(\text{M-X}), \%$	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{\text{сд}}$	$R_{\text{сд}} \times r_s$	$R_{\text{сд}} \times R_{\text{сд}}$	
Ga(C <sub>6</sub> Me <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> {XODLUX} [15]							
Центральный атом – Ga(1) с КЧ = 3							
C(1)	1.974	17.70	0.0009	0.6311	0	0.5362	П <sub>3</sub>
C(12)	1.984	17.72	0.0004	0.6231	0	0.5397	П <sub>3</sub>
C(23)	1.986	17.88	0.0003	0.6313	0	0.5594	П <sub>3</sub>
H(13)	2.539	8.11	0	0.06	0	0.1664	П <sub>2</sub>
H(16)	2.565	7.75	0	0.0495	0	0.1605	П <sub>2</sub>
H(31)	2.575	7.84	0	0.0453	0	0.1567	П <sub>2</sub>
H(30)	2.578	7.46	0	0.04	0	0.1395	П <sub>2</sub>
H(43)	2.581	7.59	0	0.0436	0	0.1568	П <sub>2</sub>
H(1)	2.585	7.94	0	0.047	0	0.1759	П <sub>2</sub>
#H(8)	3.969	0.02	0	0	0	0.0011	П <sub>0</sub>
InCp* {DURREN} [32]							
Центральный атом – In(1) с КЧ = 5 + 4							
C(4)	2.581	7.09	0	0.5289	0	0.4457	П <sub>2</sub>
C(5)	2.585	7.31	0	0.5535	0	0.5005	П <sub>2</sub>
C(3)	2.586	7.27	0	0.5414	0	0.4785	П <sub>2</sub>
C(1)	2.612	6.30	0	0.4248	0	0.3179	П <sub>2</sub>
C(2)	2.613	6.93	0	0.5206	0	0.4957	П <sub>2</sub>
H(12)	3.221	10.79	0	0.0699	0	0.557	П <sub>2</sub>
#H(2)	3.461	2.73	0	0	0	0.25	П <sub>0</sub>
#H(8)	3.545	3.32	0	0.0224	0	1.2158	П <sub>0</sub>
#H(12)	3.551	3.53	0	0	0	0.5415	П <sub>0</sub>
#H(5)	3.641	1.40	0	0	0	0.215	П <sub>0</sub>
H(12)	3.662	6.00	0	0	0	0.2359	П <sub>1</sub>
#H(1)	3.663	0.82	0	0	0	0.3579	П <sub>0</sub>
#H(13)	3.68	1.25	0	0	0	0.2781	П <sub>0</sub>
#H(10)	3.733	0.73	0	0	0	0.0938	П <sub>0</sub>
#H(14)	3.808	0.19	0	0	0	0.8987	П <sub>0</sub>
#H(7)	3.824	0.39	0	0	0	0.9692	П <sub>0</sub>
H(13)	3.843	2.15	0	0	0	0.0843	П <sub>1</sub>
H(7)	3.902	3.38	0	0	0	0.146	П <sub>1</sub>
H(14)	3.94	1.55	0	0	0	0.059	П <sub>1</sub>
In(1)×2	3.943	6.23	0	0	0	0.367	П <sub>1</sub>
In(1)×2	3.963	6.94	0	0	0	0.4872	П <sub>1</sub>
#H(8)	4.47	0.52	0	0	0	0.2562	П <sub>0</sub>

Таблица 1. Окончание

Характеристики ПВД атома М*			Величина перекрытия ( $\text{Å}^3$ ) двух сфер атомов М и Х с радиусами**				Тип перекрытия М-Х***
атомы окружения Х	$r(\text{M-X}), \text{Å}$	$\Omega(\text{M-X}), \%$	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{\text{CD}}$	$R_{\text{CD}} \times r_s$	$R_{\text{CD}} \times R_{\text{CD}}$	
Тl(Cp(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) {GIRBIS} [48]							
Центральный атом – Тl(1) с КЧ = 10							
C(22)	2.938	5.49	0	0.8475	0	0.1973	П <sub>2</sub>
C(1)	2.971	6.43	0	0.9902	0	0.3975	П <sub>2</sub>
C(17)	2.972	5.46	0	0.9007	0	0.297	П <sub>2</sub>
C(11)	2.985	5.45	0	0.9501	0	0.3743	П <sub>2</sub>
C(21)	2.989	5.40	0	0.9519	0	0.3829	П <sub>2</sub>
C(10)	3.004	4.94	0	0.7451	0	0.1831	П <sub>2</sub>
C(16)	3.005	4.99	0	0.8414	0	0.2821	П <sub>2</sub>
C(5)	3.034	5.39	0	0.8288	0	0.314	П <sub>2</sub>
C(12)	3.04	5.21	0	0.9268	0	0.4472	П <sub>2</sub>
C(6)	3.128	4.89	0	0.9557	0	0.6913	П <sub>2</sub>
H(45)	3.341	5.43	0	0.3348	0	0.1477	П <sub>2</sub>
#H(42)	3.36	1.82	0	0.6368	0	0.7252	П <sub>0</sub>
#H(20)	3.369	1.96	0	0.6262	0	0.7265	П <sub>0</sub>
H(33)	3.419	6.16	0	0.3067	0	0.2131	П <sub>2</sub>
H(5)	3.443	6.65	0	0.3019	0	0.2423	П <sub>2</sub>
#H(41)	3.443	0.52	0	0.6352	0	0.9836	П <sub>0</sub>
H(55)	3.499	5.57	0	0.2536	0	0.2436	П <sub>2</sub>
H(43)	3.504	4.80	0	0.311	0	0.3734	П <sub>2</sub>
#H(10)	3.567	0.02	0	0.7095	0	1.7124	П <sub>0</sub>
H(44)	3.607	2.91	0	0.1416	0	0.1777	П <sub>2</sub>
H(53)	3.644	3.74	0	0.1183	0	0.1773	П <sub>2</sub>
H(54)	3.695	2.27	0	0.0526	0	0.0777	П <sub>2</sub>
H(29)	4.024	1.59	0	0	0	0.0251	П <sub>1</sub>
H(22)	4.075	1.35	0	0	0	0.0261	П <sub>1</sub>
H(18)	4.096	1.43	0	0	0	0.0279	П <sub>1</sub>
#H(4)	4.127	0.01	0	0	0	0.0822	П <sub>0</sub>
#H(38)	4.364	0.03	0	0	0	0.0004	П <sub>0</sub>
#H(11)	4.631	0.09	0	0	0	0.005	П <sub>0</sub>

\*  $r(\text{M-X})$  – расстояния между атомами,  $\Omega(\text{M-X})$  – телесный угол, выраженный в процентах от  $4\pi$  стерадиан, под которым общая грань ПВД атомов М и Х видна из ядра любого из них. Число симметрично равных контактов М-Х указано как ( $\times n$ ). Символом # отмечены атомы Z, для которых отрезок М•••Z не пересекает соответствующую ему грань ПВД и которые представляют собой неосновные или непрямые соседи [13].

\*\* Во всех случаях первым указан радиус сферы атома М, а вторым – атома Х. Нулевое значение указывает на отсутствие пересечения соответствующих сфер.

\*\*\* В соответствии с [10], типы пересечения П<sub>0</sub> и П<sub>1</sub> следует интерпретировать как невалентные взаимодействия М••Х, в то время как химическим связям М-Х соответствуют типы перекрытия П<sub>2</sub>, П<sub>3</sub> и П<sub>4</sub>.

**Таблица 2.** Характеристики ПВД атомов галлия, индия и таллия в окружении атомов углерода\*

Атом М	С.О.	КЧ	Число атомов	$N_f$	$N_{nb}$	$V_{ПВД}, \text{Å}^3$	$R_{СД}, \text{Å}$	$G_3$	$D_A, \text{Å}$
Ga	III	3	65	22(5)	6.3	12.9(1.2)	1.454(45)	0.088(2)	0.07(4)
		4	83	20(5)	4	11.9(7)	1.417(28)	0.088(2)	0.05(4)
		5	5	21(2)	3.2	12.4(8)	1.435(30)	0.88(3)	0.06(4)
		6	1	23	2.8	13.8	1.489	0.087	0.17
		Все	148	21(5)	—	12.4(1.1)	1.434(40)	0.088(2)	0.06(4)
	I	1	1	18	17	20.5	1.698	0.084	0.20
		5	1	23	3.6	26.8	1.857	0.090	0.52
		12	4	27(1)	1.3	23.6(5)	1.780(12)	0.0815(4)	0.17(2)
		18	1	31	0.7	20.6	1.701	0.082	0.03
		Все	7	27(5)	—	23.2(2.2)	1.768(55)	0.083(3)	0.20(15)
In	III	3	10	22(5)	6.3	15.1(1.3)	1.531(42)	0.086(1)	0.05(3)
		4	29	21(3)	4.3	14.8(5)	1.524(17)	0.086(2)	0.05(4)
		5	1	11	1.2	14.2	1.503	0.089	0.01
		Все	40	21(4)	—	14.9(7)	1.525(25)	0.086(2)	0.05(4)
	I	1	1	26	7.7	29.1	1.909	0.085	0.37
		2	1	22	10	21.7	1.730	0.082	0.03
		5	2	27(4)	4.4	26.5(2.9)	1.848(67)	0.085(2)	0.35(8)
		10	4	29(3)	1.9	25.5(9)	1.825(21)	0.083(1)	0.26(3)
		Все	8	27(3)	—	25.7(2.4)	1.829(57)	0.084(1)	0.26(11)
	Tl	III	2	1	29	13.5	20.9	1.710	0.088
3			2	18(5)	5	15.4(3)	1.545(9)	0.085(1)	0.06(1)
5			1	11	1.2	15.0	1.530	0.089	0.01
Все			4	19(8)	—	16.7(2.8)	1.582(85)	0.087(2)	0.04(2)
I		1	1	25	7.3	29.0	1.906	0.084	0.32
		6	1	21	2.5	25.6	1.828	0.082	0.22
		7	1	23	2.3	24.7	1.807	0.082	0.16
		9	1	23	1.6	21.0	1.713	0.081	0.07
		10	12	30(2)	2	25.3(1.1)	1.820(27)	0.082(1)	0.16(7)
		Все	16	28(4)	—	25.2(1.8)	1.818(42)	0.082(1)	0.17(8)

\* С.О. — степень окисления; КЧ — координационное число;  $N_f$  — среднее число граней ПВД;  $N_{nb}$  — среднее число невалентных контактов, приходящихся на одну химическую связь;  $V_{ПВД}$  — объем ПВД;  $R_{СД}$  — радиус сферы, объем которой равен объему ПВД;  $G_3$  — безразмерная величина второго момента инерции ПВД;  $D_A$  — смещение ядра атома металла из геометрического центра тяжести его ПВД.

сов занимает низкосимметричные позиции в структурах кристаллов — 76 комплексов  $GaC_4$  и 26 комплексов  $InC_4$  имеют сайт-симметрию  $C_1$ . Тетракоординированные атомы галлия и индия с позиционной симметрией  $C_2$  представлены четырьмя примерами и встречаются в структурах  $[Sm(Cp^*)_2][GaEt_2(MeC_5H_3N)]$  {RIKQEI} [19],  $[Ga(bpy)_2(CN)_2][Ga(CN)_4] \cdot bpy$  {MEDBIJ} [20],  $InMe_2(CN)$  {JUWPOG} [21] и  $[Sm(Cp^*)_2][InEt_2(MeC_5H_3N)]$  {RIKQAF} [19]. Сайт-симметрия  $C_s$  встречается у четырех ком-

плексов  $GaC_4$  и у одного комплекса  $InC_4$  в структурах  $(GaMe_2)_2Fe_2C_{20}H_{18}$  {VIDBUF} [22],  $GaMe_3(t-Bu_2Im)$  {FABYOZ} [23],  $Ca[GaMe_4]_2$  (Ga(1) и Ga(2)) {BESREZ} [24] и  $InMe_3(t-Bu_2Im)$  {FABYUF} [23]. В изученной выборке встречается единственная структура  $(PPh_4)[Ga(CN)_4]$  {MEDBAB} [20]), включающая в свой состав КП  $GaC_4$ , обладающий позиционной симметрией  $S_4$ .

Комплексы  $MC_5$  известны для всех трех металлов подгруппы галлия, находящихся в степени окисления +3, однако КЧ = 5 является для них крайне нехарактерным. Все пять комплексов

$\text{GaC}_5$  содержат  $\pi$ -лиганды, связанные с атомами галлия за счет  $\pi$ -электронной плотности ароматической системы. Например, структура  $\text{GaMe}_2\text{Cp}$  {DMGACP} [25] содержит атомы галлия, координирующие два метильных радикала и два циклопентадиенид-аниона. Связь с последним осуществляется за счет  $\pi$ -электронной плотности ароматической системы — три из пяти атомов углерода Cp-цикла участвуют в связывании двух атомов галлия, в результате чего структура  $\text{GaMe}_2\text{Cp}$  построена на основе бесконечных цепей. КП атомов галлия в комплексах  $\text{GaC}_5$  можно представить в виде сильно искаженных квадратных пирамид. Все пять комплексов  $\text{GaC}_5$  характеризуются позиционной симметрией  $C_1$ . Для индия и таллия пентакоординированное состояние представлено единственным примером, представляющим собой изоструктурные  $(\text{PPh}_4)_2[\text{M}(\text{CN})_5]$ , где  $\text{M} = \text{In}$  {MEDCEG} [20] и  $\text{Tl}$  {MEDCAC} [20]. В структурах обсуждаемых соединений атомы индия и таллия образуют КП в виде тригональных бипирамид, характеризующихся неравноценностью длин связей между атомами металла и экваториальными или аксиальными атомами углерода:  $d(\text{In}-\text{C}_{\text{экв}}) = 2.200\text{--}2.204 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{In}-\text{C}_{\text{акс}}) = 2.342 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Tl}-\text{C}_{\text{экв}}) = 2.205\text{--}2.212 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Tl}-\text{C}_{\text{акс}}) = 2.462 \text{ \AA}$ . КП  $\text{MC}_5$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$ ) характеризуются сайт-симметрией  $C_2$ .

Гексакоординированное состояние в рассматриваемой выборке встречается лишь в случае одного комплекса галлия. В структуре тетрахлоороалюмината пентаметилциклопентадиенида галлия(III)  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$  {CIZHEZ} [26] атом галлия образует химические связи с двумя ароматическими пентаметилциклопентадиенид-анионами. При этом один из  $\text{C}_5\text{Me}_5$ -лигандов образует связь за счет сопряженных  $\pi$ -электронов, реализуя  $\eta^5$ -тип координации, а другой — за счет  $\sigma$ -связывания. В результате лишь один из пентаметилциклопентадиенид-анионов является ароматическим лигандом. КП галлия в структуре  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$  имеет вид искаженной пентагональной пирамиды. Дополнительным фактором, вызывающим искажение КП, является электростатическое взаимодействие между катионом  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]^+$  и анионом  $[\text{AlCl}_4]^-$ , в результате которого атом галлия образует слабые невалентные контакты  $\text{Ga}\cdots\text{Cl}$ , характеризующиеся расстояниями  $3.00\text{--}3.16 \text{ \AA}$ . Атомы галлия в структуре  $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2][\text{AlCl}_4]$  обладают позиционной сайт-симметрией  $C_1$ .

### ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ КП $\text{M}(\text{I})\text{C}_n$

В соответствии с методом пересекающихся секторов [14], по отношению к атомам углерода атомы одновалентных металлов подгруппы гал-

лия в структурах кристаллов образуют комплексы состава  $\text{MC}_n$ , для которых  $n = 1, 5, 12$  и  $18$  в случае  $\text{Ga}(\text{I})$ ,  $1, 2, 5$  и  $10$  для атомов  $\text{In}(\text{I})$  и  $1, 6, 7, 9$  и  $10$  для атомов  $\text{Tl}(\text{I})$  (табл. 2).

Наибольшее число кристаллических структур, содержащих атомы  $\text{M}(\text{I})$ , наблюдается в случае таллия — 44% от исследованной выборки, содержащей одновалентные металлы.

Все три металла —  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$  и  $\text{Tl}$  — способны образовывать соединения, в которых они проявляют  $\text{KЧ} = 1$ . Такое столь необычное  $\text{KЧ}$  атомов  $\text{Ga}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Tl}$  наблюдается в структурах 3,5-диизопропил-2,6-бис(2,6-диизопропилфенил)фенилгаллия {RUCXIX} [27], 2,6-бис(2,4,6-триизопропилфенил)фенилидах индия {NOBHUH} [28] и таллия {NOSTAQ} [29]. В указанных соединениях атомы  $\text{M}$  выполняют роль одновалентных заместителей в бензольном ядре. Атомы металлов занимают позиции с симметрией  $C_2$  ( $\text{Ga}$ ),  $C_1$  ( $\text{In}$ ) и  $C_s$  ( $\text{Tl}$ ).

Двухкоординированное состояние для одновалентных производных обсуждаемых металлов наблюдается лишь для индия и представлено всего одной структурой. Атомы  $\text{In}$  в  $[\text{In}(\text{Im}(i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2)[\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4]$  {XIGYOD} [30] координируют две молекулы замещенного по атомам азота имидазола, в результате чего образуется КП состава  $\text{InC}_2$ . Валентный угол  $\text{ClInC}$  равен  $120.4^\circ$ . Позиции, которые занимают атомы индия в  $[\text{In}(\text{Im}(i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2)[\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4]$ , характеризуются симметрией  $C_1$ .

Пентакоординированное состояние наблюдается для атомов галлия и индия. В изоструктурных  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенидах  $\text{MCp}^*$  ( $\text{M} = \text{Ga}$  или  $\text{In}$ ), кристаллизующихся в тригональной сингонии, атомы металлов координируют по одному  $\eta^5$ -ароматическому лиганду, образуя полусэндвичевые комплексы. Под полусэндвичевыми комплексами понимают металлоорганические соединения, в которых атомы металлов связаны с одним ароматическим лигандом посредством  $\pi$ -электронного облака [2]. Интересной особенностью структур  $\text{MCp}^*$  ( $\text{M} = \text{Ga}$  {РАНВЕН} [31] или  $\text{In}$  {DURREN} [32]) является образование октаэдрических псевдокластеров — шесть молекул  $\text{MCp}^*$  ориентируются атомами металла по отношению друг к другу, образуя сильно искаженный октаэдр. В результате ПВД каждого атома металла в  $\text{MCp}^*$  имеет четыре грани, отвечающие слабым взаимодействиям  $\text{M}\cdots\text{M}$ . Расстояния между атомами металлов в псевдокластере, ПВД которых имеют общие грани, равны  $4.073\text{--}4.173 \text{ \AA}$  в случае галлия и  $3.943\text{--}3.963 \text{ \AA}$  в случае индия (табл. 1). Заметим, что в базе данных [6] присутствует аналогичное производное таллия  $\text{TlCp}^*$  {FEXDUH} [33], однако вследствие статистической разупорядоченности пентаметилциклопентадиенид-анионов оно не вошло в исследованную выборку.

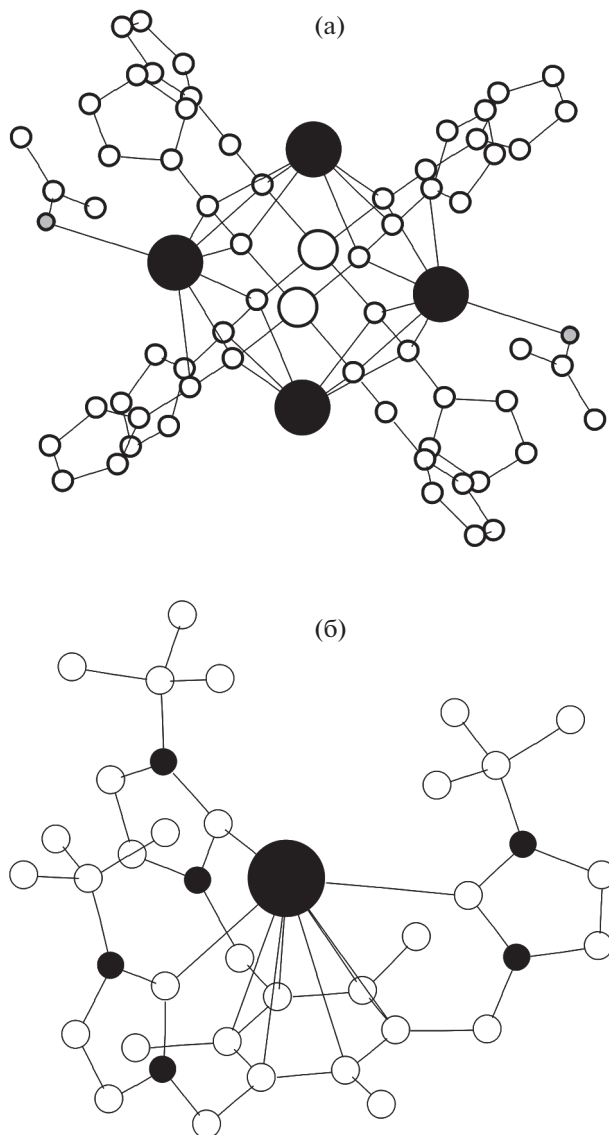
Для индия, помимо  $\text{InCr}^*$ , известна еще одна структура, в которой он проявляет  $\text{КЧ} = 5$ . В структуре  $\text{In}(\text{C}_5\text{Bn}_5) \{\text{VAKMAV}\}$  [34] атом металла координирует  $\eta^5$ -ароматическую систему полностью замещенного циклопентадиенид-аниона. В структуре  $\text{In}(\text{C}_5\text{Bn}_5)$  наблюдаются специфические взаимодействия между атомами индия ( $d(\text{In}\cdots\text{In}) = 3.632 \text{ \AA}$ ), входящими в состав двух соседних комплексов. Такому взаимодействию, согласно [13], отвечает тип перекрывания  $\text{P}_1$ . Пентакоординированные атомы галлия и индия характеризуются позиционной сайт-симметрией  $\text{C}_1$ .

Координация шести, семи или девяти атомов углерода наблюдается исключительно для атомов  $\text{Tl(I)}$ , причем все они представлены единичными случаями. Структура  $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{FeCp}_2)_4]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 2\text{CHCl}_3 \{\text{EWUHEK}\}$  [35] представляет собой островной шестиядерный комплекс, в котором каждый атом платины координирует четыре ацетиленовых фрагмента посредством  $\sigma$ -связи, а четыре атома  $\text{Tl}$  взаимодействуют с  $\pi$ -электронной плотностью тройной связи  $\text{C}\equiv\text{C}$ . При этом структура содержит два кристаллографических сорта атомов  $\text{Tl}$ , связанных с шестью атомами  $\text{C}$  ацетиленового фрагмента. Атомы  $\text{Tl(1)}$  образуют КП  $\text{TlC}_6$  (рис. 2а), в то время как атомы  $\text{Tl(2)}$  помимо шести атомов  $\text{C}$  координируют атом кислорода молекул ацетона, увеличивая тем самым свое  $\text{КЧ}$  до 7.

Атомы  $\text{Tl}$ , входящие в состав КП  $\text{TlC}_7$ , содержатся в структуре  $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{CO} \{\text{HECGEC}\}$  [36], в которой они координируют семь атомов углерода четырех ацетиленовых фрагментов.

Координация девяти атомов углерода атомами таллия наблюдается в структуре  $[\text{TlC}_6\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{Im}-t\text{-Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{TGF} \{\text{LULZUN}\}$  [37]. В обсуждаемой структуре атомы  $\text{Tl}$  образуют связи двух типов за счет одновременного  $\sigma$ - и  $\pi$ -связывания с ароматическим лигандом. Атомы  $\text{Tl}$  образуют три  $\sigma$ -связи с атомами углерода трех имидазольных систем. Углы  $\text{CTlC}$  лежат в диапазоне  $109.7^\circ - 124.0^\circ$ . Помимо  $\sigma$ -связывания атомы  $\text{Tl}$  координируют бензольное ядро, проявляющее по отношению к атому металла  $\eta^6$ -координацию (рис. 2б). Атомы таллия в структуре  $[\text{TlC}_6\text{Me}_3(\text{CH}_2\text{Im}-t\text{-Bu})_3]\text{CF}_3\text{SO}_3 \cdot 2\text{TGF} \{\text{LULZUN}\}$  [37] характеризуются позиционной симметрией  $\text{C}_1$ .

Координационные полиэдры состава  $\text{MC}_{10}$  встречаются только для атомов индия и таллия, причем для  $\text{Tl(I)}$   $\text{КЧ} 10$  является наиболее характерным. Все 16 комплексов  $\text{MC}_{10}$  (4 для  $\text{In}$  и 12 для  $\text{Tl}$ ) образованы за счет  $\eta^5$ -координации ароматических циклопентадиенид-анионов атомом металла. Атомы индия в структуре  $\text{InCrMe}_4 \{\text{JUDJEX}\}$  [38] занимают позиции с сайт-симметрией  $\text{C}_s$ , в то



**Рис. 2.** Фрагменты структур  $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{FeCp}_2)_4]_2 \cdot 2\text{Me}_2\text{CO} \cdot 2\text{CHCl}_3$  (а) и  $\text{Tl}_4[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Me})_4]_2 \cdot 4\text{Me}_2\text{CO}$  (б). Черным большим кружком обозначен атом таллия, черными маленькими кружками – атомы азота, белыми большими кружками – атомы платины, белыми маленькими кружками – атомы углерода, серыми кружками – атомы кислорода. Для упрощения рисунка атомы водорода не показаны.

время как оставшиеся 15 КП  $\text{MC}_{10}$  ( $\text{M} = \text{In}, \text{Tl}$ ) характеризуются позиционной симметрией  $\text{C}_1$ .

В изученной выборке три структуры содержат в своем составе атомы галлия с  $\text{КЧ} = 12$ . Комплексы  $\text{GaC}_{12}$  в структурах  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{Et}_6)(\text{PhMe})][\text{GaCl}_4] \cdot 1/2\text{C}_6\text{Et}_6 \{\text{SARKEB}\}$  [39],  $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2)[\text{Al}_2\text{F}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_6] \{\text{VUWRAN}\}$  [40] и  $[\text{Ga}(\text{PhMe})_2][\text{Al}((\text{CF}_3)_3\text{CO})_4] \{\text{VUWROV}\}$  [40] образованы путем координации двух молекул замещенного бензола, проявляющих по отношению к ато-

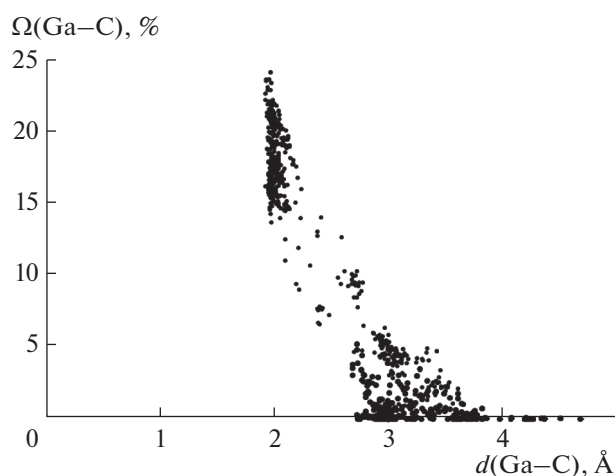


Рис. 3. Зависимость телесных углов  $\Omega$  (выраженных в % от  $4\pi$  стерадиан) граней ПВД атомов Ga от межатомных расстояний Ga–C, соответствующих этим граням.

мам галлия  $\eta^6$ -координацию и располагающихся под углом  $38.8^\circ$ – $54.6^\circ$  по отношению друг к другу. Атомы Ga в комплексах  $\text{GaC}_{12}$  располагаются в общих позициях в структурах кристаллов.

Координация 18 атомов углерода наблюдается в единственной структуре  $[\text{GaC}_{24}\text{H}_{24}][\text{GaBr}_4]\{\text{FIGKOV}\}$  [41], в которой атомы Ga(2) координируют три бензольных ядра (2.2.2)парациклофановой системы. Атомы Ga(2) занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$ .

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПВД АТОМОВ ГАЛЛИЯ, ИНДИЯ И ТАЛЛИЯ

В структуре 157 исследованных соединений ПВД всех сортов атомов галлия, индия и таллия в сумме образуют 4795 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям M–C (M = Ga, In, Tl) отвечает 951 грань. Роль атомов Z, образующих невалентные контакты  $M \cdots Z$ , чаще всего играют H, C и F (2889, 726 и 70 граней соответственно). В табл. 3 приведена краткая характеристика всех валентных и невалентных взаимодействий между атомами M (M = Ga, In, Tl) и углерода. Наглядно охарактеризовать такие взаимодействия позволяет график зависимости телесных углов ( $\Omega$ ), выраженных в процентах от полного телесного угла  $4\pi$  стерадиан, под которыми грани ПВД “видны” из ядер атомов обсуждаемых металлов или углерода, от соответствующих межъядерных расстояний M–C и  $M \cdots C$  (M = Ga, In, Tl). В качестве примера на рис. 3 представлена зависимость  $\Omega(d)$  для атомов Ga. В случае In и Tl подобные зависимости имеют практически аналогичный вид. Как видно из рис. 3, невозможно однозначно разделить валентные и

невалентные контакты M–C только на основании межатомных расстояний и телесных углов. Длины химических связей M–C лежат в диапазоне 1.93–3.53 Å (для атомов Ga), 2.12–3.17 Å (для атомов In) и 2.13–3.30 Å (для атомов Tl) (табл. 3).

Независимо от КЧ и степени окисления атомов Ga, In и Tl, а также от формы и симметрии их ПВД валентные и невалентные взаимодействия между атомами M (M = Ga, In, Tl) и C описываются единичными линейными зависимостями значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний:

$$\Omega(\text{Ga} - \text{C}) = 42.42(50) - 12.890(19)d(\text{Ga} - \text{C}), \quad (1)$$

$$\Omega(\text{In} - \text{C}) = 37.00(79) - 10.19(27)d(\text{In} - \text{C}), \quad (2)$$

$$\Omega(\text{Tl} - \text{C}) = 29.90(1.17) - 7.84(37)d(\text{Tl} - \text{C}) \quad (3)$$

с коэффициентами корреляции  $\rho = -0.895$  (для 1179 граней Ga–C),  $-0.893$  (для 354 граней In–C) и  $-0.835$  (для 194 граней Tl–C). Согласно [42], существование таких линейных зависимостей является критерием существования ближнего порядка, обусловленного химическим взаимодействием между атомами, и дает основание полагать, что взаимодействия M–C (M = Ga, In, Tl) в структурах изученных кристаллов подчиняются общей закономерности, не зависящей от валентного состояния атомов металлов подгруппы галлия.

Интересной особенностью координационно-ненасыщенных металлов в структурах кристаллов является возможность существования агостических взаимодействий  $M \cdots \text{H} - \text{C}$ , критерии существования которых представлены в работах [10, 13]. В изученной выборке наблюдается значительное количество “прямых” контактов  $\text{Ga} \cdots \text{H}$  (436 из 2036),  $\text{In} \cdots \text{H}$  (205 из 656) и  $\text{Tl} \cdots \text{H}$  (163 из 326), которые могут отвечать агостическим взаимодействиям  $M \cdots \text{H} - \text{C}$  (M = Ga, In, Tl), обусловленным ненасыщенностью валентных возможностей атомов галлия и его аналогов. Среди основных граней типа  $M \cdots \text{H}$  (M = Ga, In, Tl) встречаются грани, которым соответствуют типы пересечения  $\text{P}_2$ . Следует отметить, что данные грани, в соответствии с [10, 13], следует интерпретировать как агостические взаимодействия  $M \cdots \text{H} - \text{C}$  (M = Ga, In, Tl), соответствующие внутри- и межмолекулярным контактам. В обсуждаемой выборке агостические взаимодействия с атомами водорода присутствуют в 21 структуре, содержащей 32 атома атома галлия, в 7 структурах, в состав которых входят 7 атомов индия, и в 3 структурах, включающих 3 атома таллия. Атомы водорода, участвующие во взаимодействиях  $M \cdots \text{H} - \text{C}$  (M = Ga, In, Tl), входят в состав группировок, содержащих как  $sp^3$ - (метильные и метиленовые группировки), так и  $sp^2$ -гибридные атомы углерода (фенильные и винильные фрагменты). Агостические взаимодействия в изученных



Таблица 3. Характеристики взаимодействий М—С и М...М (М = Ga, In, Tl) в структурах кристаллов

Атом М	С.О.	КЧ	Число атомов М	Связи М—С			Невалентные контакты М...С			Невалентные контакты М...М						
				число связей	d(М—С), Å		диапазон Ω(М—С), %	число контактов	d(М...С), Å		диапазон Ω(М...С), %	число контактов	d(М...М), Å		диапазон Ω(М...М), %	
				диапазон	среднее		диапазон	среднее		диапазон	среднее	диапазон	среднее		диапазон	среднее
Ga	III	3	65	1.93–2.06	1.98(2)	15.2–23.8	2.72–4.68	3.14(36)	<6.5	34	3.04–4.63	3.26(32)	<2.8			
		4	83	1.93–2.78	2.07(17)	6.6–24.3	2.69–4.26	3.04(27)	<5.3	21	2.88–4.41	3.26(35)	<3.4			
		5	5	1.96–2.87	2.26(35)	2.5–22.3	2.73–4.24	3.24(46)	<4.0	5	3.04–3.51	3.29(23)	<2.5			
		6	1	2.00–2.40	2.21(16)	6.6–18.4	2.77–3.59	3.14(42)	<2.7	—	—	—	—			
		Все	154	1.93–2.87	2.05(16)	2.5–24.3	2.69–4.68	3.11(34)	<6.5	60	2.88–4.63	3.26(32)	<3.4			
In	III	1	1	—	2.03	20.8	3.13–3.75	3.45(28)	<4.9	—	—	—	—			
		5	1	2.38–2.42	2.40(2)	7.7–7.9	—	—	—	4	4.07–4.17	4.12(6)	<5.4			
		12	4	2.86–3.53	3.04(17)	2.4–6.0	—	—	—	—	—	—	—			
		18	1	2.91–3.08	2.99(5)	3.8–5.9	—	—	—	—	—	—	—			
		Все	7	72	2.03–3.53	2.97(24)	2.4–20.8	3.13–3.75	3.45(28)	<4.9	4	4.07–4.17	4.12(6)	<5.4		
Tl	III	3	10	2.11–2.23	2.17(3)	14.1–20.9	2.95–4.08	3.25(29)	<4.9	1	—	3.67	<0.3			
		4	29	2.12–2.85	2.26(12)	8.3–21.3	2.78–4.37	3.30(38)	<5.6	3	3.30–3.58	3.39(16)	<0.8			
		5	1	2.20–2.34	2.28(8)	16.9–20.4	—	—	—	—	—	—	—			
		Все	40	151	2.11–2.85	2.24(11)	8.3–21.3	2.78–4.37	3.29(36)	<5.6	4	3.30–3.67	3.46(19)	<0.8		
		I	1	1	—	2.26	19.1	3.29–4.51	3.89	<4.6	—	—	—	—		
2	1		2.49–2.51	2.50(1)	16.9–14.3	3.46–4.06	3.75(25)	<2.4	—	—	—	—				
5	2		2.58–2.72	2.63(5)	5.7–7.3	3.48–4.41	3.74(24)	<3.9	5	3.63–3.96	3.89(14)	<7.7				
10	4		2.73–3.17	2.94(12)	3.9–6.6	3.93–4.49	4.18(29)	<0.1	3	3.98–3.99	3.99(1)	<5.2				
Все	8		53	2.26–3.17	2.85(19)	3.9–19.1	3.29–4.51	3.84(35)	<4.6	8	3.63–3.99	3.93(12)	<7.7			
I	2	1	2.12–2.13	2.13(1)	20.0–20.9	2.96–4.45	3.66(44)	<6.2	—	—	—	—				
	3	2	2.17–2.22	2.20(2)	14.9–16.7	—	—	—	—	—	—	—				
	5	1	2.20–2.46	2.31(14)	16.0–20.8	—	—	—	—	—	—	—				
	Все	4	13	2.13–2.46	2.23(11)	14.9–20.9	2.96–4.45	3.66(44)	<6.2	—	—	—	—			
	I	1	1	2.34	—	18.4	3.35–4.44	3.84(42)	<4.3	—	—	—	—			
6		1	2.84–3.19	3.00(12)	5.6–10.6	3.19–3.88	3.51(33)	<4.9	—	—	—	—				
7		1	2.90–3.11	3.00(9)	4.9–9.9	3.19–4.13	3.76(40)	<4.7	—	—	—	—				
9		1	2.89–3.30	3.14(15)	2.5–11.2	—	—	—	—	—	—	—				
10		12	2.71–3.23	2.99(10)	3.5–6.8.	3.75–4.39	4.03(26)	<1.0	1	4.60	—	<0.5				
Все	16	143	2.34–3.30	3.00(13)	2.5–18.4	3.19–4.44	3.87(36)	<4.9	1	4.60	—	<0.5				

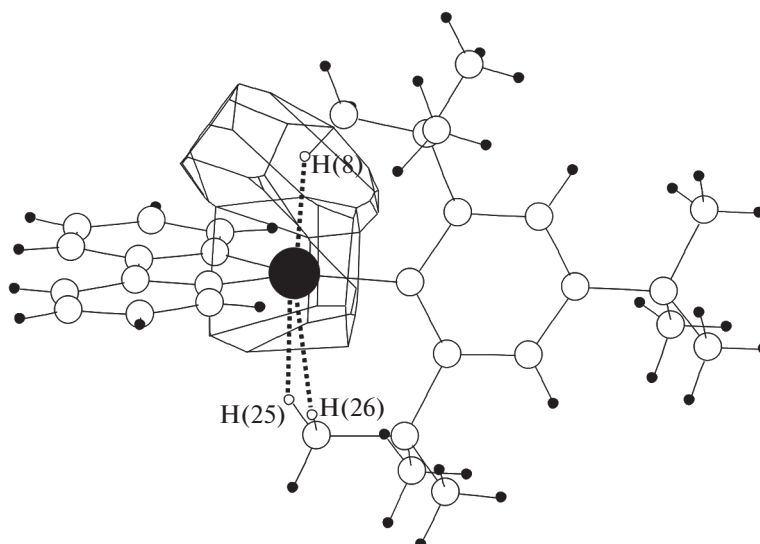


Рис. 4. Молекула  $C_{30}H_{37}Ga$  {ZAWGUZ} [43]. Большой черный кружок – атом галлия, белые большие кружки – атомы углерода, маленькие черные кружки – атомы водорода, маленькие белые кружки – атомы водорода, образующие агостические взаимодействия  $Ga \cdots H-C$  (обозначены пунктирными линиями).

структурах характеризуются следующими параметрами:  $d(Ga \cdots H) = 2.00-2.81 \text{ \AA}$ ,  $\Omega(Ga \cdots H) = 5.2-17.5\%$ ;  $d(In \cdots H) = 2.55-3.03 \text{ \AA}$ ,  $\Omega(In \cdots H) = 5.4-10.9\%$ ;  $d(Tl \cdots H) = 2.68-3.36 \text{ \AA}$ ,  $\Omega(Tl \cdots H) = 6.8-8.7\%$ . Из приведенных значений  $d(M \cdots H)$  видно, что движение по группе сверху вниз сопровождается закономерным увеличением межатомных расстояний, что связано с увеличением радиуса атома  $M$  ( $M = Ga, In, Tl$ ) при переходе от галлия к таллию. Поскольку значения межатомных расстояний и телесных углов являются количественной мерой силы взаимодействия двух атомов, ПВД которых имеют общую грань, можно сделать вывод, что наиболее прочная связь типа  $M \cdots H-C$  наблюдается в случае  $M = Ga$  в структуре  $C_{30}H_{37}Ga$  {ZAWGUZ} [43], показанной на рис. 4. В обсуждаемой структуре атомы  $Ga(1)$  и атом  $H(8)$  метильной группировки образуют агостическое взаимодействие с характеристиками  $d(Ga \cdots H) = 2.00 \text{ \AA}$ ,  $\Omega(Ga \cdots H) = 17.5\%$ . Помимо атома  $H(8)$  в агостических взаимодействиях с атомами галлия в структуре  $C_{30}H_{37}Ga$  {ZAWGUZ} [43] принимают участие атомы  $H(25)$  и  $H(26)$ .

Согласно данным табл. 3, в рассмотренных соединениях длина связи  $M-C$  в КП  $MC_n$  ( $M = Ga, In, Tl$ ) изменяется более чем на  $0.7 \text{ \AA}$ , однако такая вариация межатомного расстояния  $M-C$  практически не сказывается на величине объема ПВД атомов  $M$ , который в пределах  $3\sigma(V_{ПВД})$  является постоянной величиной, практически не зависящей от значения КЧ. Напротив, изменение степени окисления атома металла неминуемо сказывается на величине  $V_{ПВД}$ . Как видно из табл. 2, уменьшение степени окисления атома  $M$

сопровождается закономерным увеличением  $V_{ПВД}$  атомов галлия, индия и таллия. Факт постоянства величин  $V_{ПВД}$  и  $R_{СД}$  в пределах одной и той же степени окисления атомов галлия и его аналогов свидетельствует в пользу модели атома как “мягкой”, обладающей способностью легко деформироваться сферы [44–46], объем которой фиксирован и зависит исключительно от степени окисления атома  $M$  и химической природы атомов, непосредственно связанных с ним.

В соответствии с ранее полученными данными о характеристиках ПВД атомов бора и алюминия, находящихся в углеродном окружении [8, 9],  $V_{ПВД}$  центрального атома в комплексах  $M(III)C_n$  ( $M = B, Al, Ga, In, Tl$ ) монотонно увеличивается, принимая значения  $7.3(7)$ ,  $11.4(7)$ ,  $12.4(1.1)$ ,  $14.8(7)$  и  $16.7(2.8) \text{ \AA}^3$  для атомов  $B, Al, Ga, In$  и  $Tl$  соответственно.

Нецентросимметричность окружения атомов элементов подгруппы галлия можно охарактеризовать, используя величину вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД ( $D_A$ ) [45]. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что величина  $D_A$  для большинства атомов  $M(III)$  равна нулю в пределах  $2\sigma(D_A)$ , в то время как для атомов  $M(I)$   $D_A \geq 0$ , что вызвано наличием неподеленной электронной пары (*E-пара*). В то же время среди трехвалентных производных лишь комплекс  $Ga(III)C_6$  имеет довольно высокое значение  $D_A = 0.17 \text{ \AA}$ . Гексакоординированное состояние  $Ga(III)$  представлено структурой  $[Ga(C_5Me_5)_2][AlCl_4]$  {CIZHEZ} [26], строение которого подробно обсуждалось выше. Столь высокое значение  $D_A$  ( $0.17 \text{ \AA}$ )

обусловлено строением комплекса, а именно сильным искажением ПВД атома галлия, вызванным различным способом координации двух анионов одной химической природы – пентаметилциклопентадиенид-анионов, и наличием двух дополнительных невалентных контактов Ga...Cl. Как отмечалось выше, наличие *E*-пары в случае одновалентных соединений элементов подгруппы галлия приводит к асимметрии в распределении электронной плотности в области ядер атомов галлия и его аналогов, что легко можно определить по ненулевым значениям величины  $D_A$ .

В изученной выборке присутствуют комплексы одновалентных металлов, ПВД которых характеризуются очень низкими значениями  $D_A$ . Аномально низкое значение  $D_A$  для атомов M(I) реализуется в комплексах GaC<sub>18</sub>, InC<sub>2</sub> и TlC<sub>9</sub> (0.03, 0.03 и 0.07 Å соответственно (табл. 2)). Авторами [30] с помощью квантово-механических расчетов продемонстрировано, что комплексы MC<sub>2</sub> (M = Ga(I) и In(I)), образованные путем координации атомами металлов лигандов карбеновой природы, реализуются за счет перекрывания *sp*<sup>2</sup>-гибридной орбитали атомов углерода и негибридной *p*-орбитали атомов галлия или индия. *E*-пара атома Ga(I) или In(I), согласно [30], располагается на *s*-орбитали, участвующей в перекрывании с  $\pi$ -орбиталями имидазольного фрагмента. Данное предположение подтверждается в рамках проведенного нами кристаллохимического анализа. Расположение *E*-пары на *s*-орбитали и ее участие в делокализации по ароматической системе объясняют столь аномально низкое значение вектора  $D_A = 0.03$  Å для ПВД атома In(I) в структуре [In(Im(*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)] [Al((CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO)<sub>4</sub>] {XIGYOD} [30], хотя величина  $D_A$  для других комплексов In(I)C<sub>*n*</sub> (*n* = 1, 5 и 10) лежит в диапазоне 0.21–0.40 Å. Отметим, что аналогичный комплекс Ga(I)C<sub>2</sub> в изученную выборку не попал, поскольку содержит статистически разупорядоченные трифторметильные группы.

На наш взгляд, низкие значения величины  $D_A$  в случае GaC<sub>18</sub> и TlC<sub>9</sub> могут быть связаны с аналогичными комплексам MC<sub>2</sub> (M = Ga, In) особенностями электронного строения. Отсутствие стереохимической активности *E*-пары у GaC<sub>18</sub> и TlC<sub>9</sub>, по всей видимости, вызвано ее расположением на сферически симметричной *s*-орбитали атома металла.

Помимо вектора  $D_A$  искажение ПВД описывается величиной второго момента инерции ( $G_3$ ) – безразмерного параметра, характеризующего степень сферичности полиэдра [47] (табл. 2). Для комплексов GaC<sub>*n*</sub> величина  $G_3$  изменяется в диапазоне 0.081–0.098, комплексы InC<sub>*n*</sub> характеризуются параметром  $G_3$  в интервале 0.082–0.092, а для комплексов TlC<sub>*n*</sub> значения  $G_3$  укладываются в

диапазон 0.081–0.089. Согласно [47], на основании величины  $G_3$  связи M–C (M = Ga, In, Tl) следует рассматривать преимущественно как ковалентные ( $G_3 > 0.082$ ).

Дополнительный анализ показал, что средняя длина углерод–углеродной связи фрагмента M–C–C не зависит от химической природы атома M и закономерно изменяется в зависимости от гибридизации атома C. Так, в ряду M–C–C, M–C=C и M–C≡C средние величины  $d(C–C)$  принимают значения 1.51(6), 1.39(3) и 1.21(1) Å соответственно. Указанные значения  $d(C–C)$  в пределах погрешности совпадают с длинами связей C–C в структурах соединений, содержащих КП AlC<sub>*n*</sub> [9]. Данный факт, на наш взгляд, можно объяснить исходя из предположения о несущественном перекрывании  $\pi$ -орбиталей этиленового и ацетиленового фрагментов с вакантными орбиталями металлов 13-й группы, поэтому взаимодействия между ионами Tl(I) и кратными C≡C-связями в структурах типа Tl<sub>4</sub>[Pt(C≡C–FeCp<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 2Me<sub>2</sub>CO · 2CHCl<sub>3</sub> {EWUHEK} [35] и Tl<sub>4</sub>[Pt(C≡C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me)<sub>4</sub>]<sub>2</sub> · 4Me<sub>2</sub>CO {HECGEC} [36] следует рассматривать преимущественно как ионные. На это обстоятельство также указывает низкое значение  $G_3 = 0.0816$  ПВД атомов Tl в указанных выше комплексах.

С учетом данных о характеристиках ПВД атомов бора и алюминия, входящих в состав комплексов BC<sub>*n*</sub> и AlC<sub>*n*</sub> [8, 9], максимальное значение параметра  $G_3$  для обсуждаемых элементов 13-й группы имеют комплексы BC<sub>*n*</sub>, для которых  $G_3 = 0.094(3)$ . ПВД атомов алюминия и его аналогов, образующих КП M(III)C<sub>*n*</sub>, характеризуются одинаковой в пределах погрешности величиной параметра  $G_3$ , значения которого равны 0.087(2), 0.088(2), 0.086(2) и 0.087(2) для Al, Ga, In и Tl соответственно.

Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов подгруппы галлия в исследованных структурах позволяет (*d*,  $\phi$ )-распределение [45]. В качестве примера на рис. 5 представлен график (*d*,  $\phi$ )-распределения для ПВД атомов Ga(III) и In(I). Отметим, что аналогичный вид имеют графики (*d*,  $\phi$ )-распределения для ПВД атомов In(III), Tl(III), Ga(I) и Tl(I).

Атомы элементов подгруппы галлия в степени окисления +3 на (*d*,  $\phi$ )-распределении имеют две контактные кривые, отвечающие двум координационным сферам атомов металлов. В качестве примера рассмотрим (*d*,  $\phi$ )-распределение для контактов Ga–C в комплексах Ga(III)C<sub>*n*</sub>, изображенное на рис. 5а. Первая координационная сфера атомов Ga(III) включает в себя валентные взаимодействия Ga–C, которым соответствует контактная кривая с радиусом ~2.01(5) Å. Вторая координационная сфера представляет собой не-

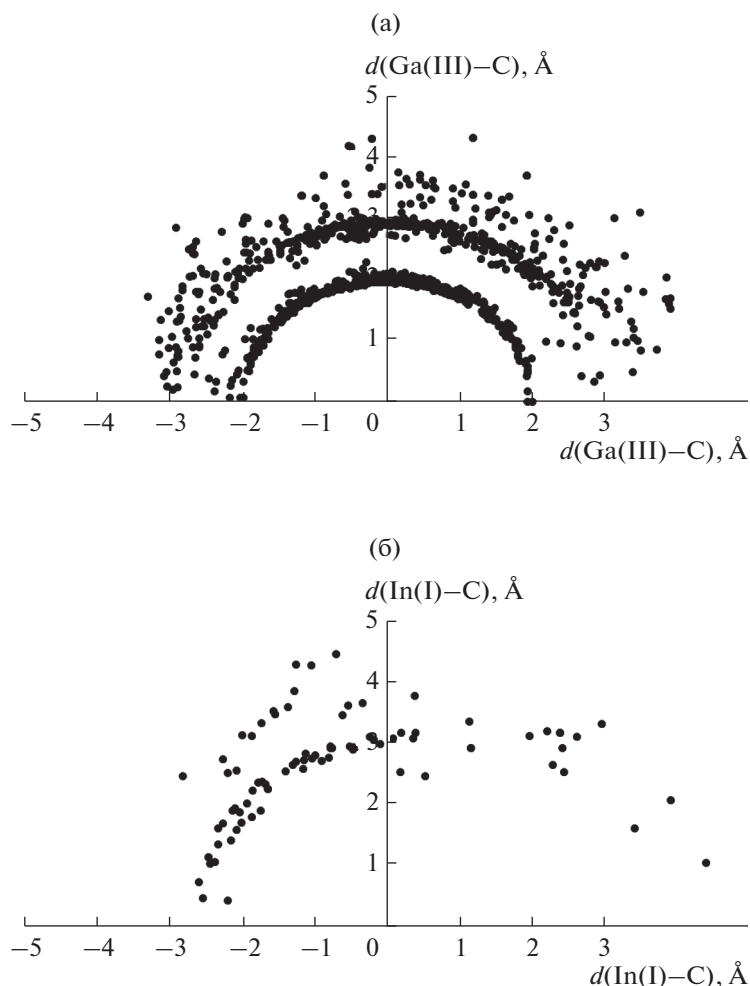


Рис. 5. Распределение ( $d$ ,  $\phi$ ) для ПВД атомов Ga, входящих в состав 148 комплексов  $\text{Ga(III)}C_n$  (а), и атомов In, входящих в состав 8 комплексов  $\text{In(I)}C_n$  (б).

валентные взаимодействия Ga/C, которым отвечает контактная кривая с радиусом  $\sim 3.09(34)$  Å.

Несколько иной вид имеет ( $d$ ,  $\phi$ )-распределение для комплексов одновалентных металлов подгруппы галлия. В данном случае отчетливо удается различить контактные кривые, отвечающие сильным взаимодействиям M–C ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ). При этом диффузный слой второй координационной сферы практически отсутствует. Следует отметить, что в случае одновалентных Ga, In, Tl первая координационная сфера искажена наличием стереоактивной неподеленной электронной пары, что отчетливо видно на ( $d$ ,  $\phi$ )-распределении для ПВД атомов In(I) (рис. 5б). В данном случае контактные кривые для атомов одновалентных металлов подгруппы галлия в первом приближении можно рассматривать как образующие эллипса, а первые координационные сферы одновалентных атомов галлия и его аналогов — как эллипсоиды вращения, длинная ось которых совпадает с направлением вектора

$D_A$ . Такая асимметрия контактной кривой для атомов M(I) ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ) обусловлена анизотропией валентно-силового поля в области ядер атомов M(I) ( $M = \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ ), вызванной стереохимической активностью  $E$ -пары.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10250).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matsumoto T., Tanaka K., Chujo Y.* // *Macromolecules*. 2015. V. 48. № 5. P. 1343. <https://doi.org/10.1021/ma502592c>

2. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с.
3. Fernandez E.J., Laguna A., Lopez-de-Luzuriaga J.M. et al. // *Organometallics*. 2006. V. 25. № 7. P. 1689. <https://doi.org/10.1021/om051030j>
4. Fernandez E.J., Garau A., Laguna A. // *Organometallics*. 2010. V. 29. № 713. P. 2951. <https://doi.org/10.1021/om100188f>
5. Inorganic crystal structure database. Gmelin-institut für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe. 2019.
6. Cambridge Structural Database System. Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2019).
7. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 3. P. 324. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 3. С. 307.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618030105>
8. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63. № 8. P. 1032. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 8. С. 996.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618080107>
9. Karasev M.O., Karaseva I.N., Pushkin D.V. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. № 7. P. 870. [Карасев М.О., Карасева И.Н., Пушкин Д.В. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 714.] <https://doi.org/10.1134/S003602361907009X>
10. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 1999. V. 25. № 7. P. 453. [Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезкин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
11. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб В.Л. Современная кристаллография в четырех томах. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
12. Vohs J.K., Downs L.E., Barfield M.E. et al. // *Polyhedron*. 2002. V. 21. № 5–6. P. 531. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)01034-8](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)01034-8)
13. Serezhkin V.N., Mikhailov Yu.N., Byslaev Yu.A. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. № 12. P. 1871. [Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.]
14. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Coord. Chem.* 2000. V. 26. № 12. P. 847. [Блатова О.А., Блатов В.А., Серезкин В.Н. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
15. Ahmad S.U., Beckmann J. // *Organometallics*. 2009. V. 28. № 24. P. 6893. <https://doi.org/10.1021/om9007967>
16. Crittendon R.C., Li X.W., Su J., Robinson G.H. // *Organometallics*. 1997. V. 16. № 11. P. 2443. <https://doi.org/10.1021/om970110n>
17. Malone J.F., McDonald W.S. // *J. Chem. Soc. A*. 1970. V. 1970. P. 3362. <https://doi.org/10.1039/J19700003362>
18. Beachley O.T., Churchill M.R., Pazik J.C., Ziller J.W. // *Organometallics*. 1986. V. 5. № 9. P. 1814. <https://doi.org/10.1021/om00140a010>
19. Zeckert K. // *Organometallics*. 2013. V. 32. № 5. P. 1387. <https://doi.org/10.1021/om301032x>
20. Haiges R., Deokar P., Vasiliu M. et al. // *Chem. Eur. J.* 2017. V. 23. № 38. P. 9054. <https://doi.org/10.1002/chem.201700611>
21. Blank J., Hausen H.D., Weidlein J. // *J. Organomet. Chem.* 1993. V. 444. № 1–2. P. C4. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(93\)83082-7](https://doi.org/10.1016/0022-328X(93)83082-7)
22. Lee B., Pennington W.T., Laske J.A., Robinson G.H. // *Organometallics*. 1990. V. 9. № 11. P. 2864. <https://doi.org/10.1021/om00161a007>
23. Schnee G., Faza O.N., Specklin D. et al. // *Chem. Eur. J.* 2015. V. 21. № 49. P. 17959. <https://doi.org/10.1002/chem.201503000>
24. Wolf B.M., Stuhl C., Maichle-Mossmar C., Anwender R. // *J. Am. Chem. Soc.* 2018. V. 140. № 6. P. 2373. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b12984>
25. Mertz K., Zettler F., Hausen H.D., Weidlein J. // *J. Organomet. Chem.* 1976. V. 122. № 2. P. 159. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)80608-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)80608-7)
26. Macdonald C.L.B., Gorden J.D., Voigt A. et al. // *Dalton Trans.* 2008. V. 37. № 9. P. 1161. <https://doi.org/10.1039/B716220K>
27. Zhu Z., Fischer R.C., Ellis B.D. et al. // *Chem. Eur. J.* 2009. V. 15. № 21. P. 5263. <https://doi.org/10.1002/chem.200900201>
28. Haubrich S.T., Power P. // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120. № 9. P. 2202. <https://doi.org/10.1021/ja973479c>
29. Niemeyer M., Power P.P. // *Angew. Chem.* 1998. V. 37. № 9. P. 1277. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980518\)37:9<1277::AID-ANIE1277>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980518)37:9<1277::AID-ANIE1277>3.0.CO;2-1)
30. Higelin A., Keller S., Gohringer C. et al. // *Angew. Chem.* 2013. V. 52. № 18. P. 4941. <https://doi.org/10.1002/anie.201209757>
31. Loos D., Baum E., Ecker A. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 1997. V. 36. № 8. P. 860. <https://doi.org/10.1002/anie.199708601>
32. Beachley O.T., Churchill M.R., Fettingner J.C. et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. V. 108. № 15. P. 4666. <https://doi.org/10.1021/ja00275a077>
33. Werner H., Otto H., Kraus H.J. // *J. Organomet. Chem.* 1986. V. 315. № 3. P. C57. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(86\)80461-2](https://doi.org/10.1016/0022-328X(86)80461-2)
34. Schumann H., Janiac C., Gorlitz F. et al. // *J. Organomet. Chem.* 1989. V. 363. № 3. P. 243. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(89\)87112-8](https://doi.org/10.1016/0022-328X(89)87112-8)
35. Diez A., Fernandez J., Lalinde E. et al. // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 24. P. 11606. <https://doi.org/10.1021/ic102000s>
36. Berenguer J.R., Fornies J., Gil B., Lalinde E. // *Chem. Eur. J.* 2006. V. 12. № 3. P. 785. <https://doi.org/10.1002/chem.200500471>
37. Nakai H., Tang Y., Gantzel P., Meyer K. // *Chem. Commun.* 2003. V. 39. № 1. P. 24. <https://doi.org/10.1039/B209071F>

38. *Schumann H., Kucht H., Kucht A. et al.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1992. V. 47. № 9. P. 1241.
39. *Schmidbaur H., Nowak R., Huber B., Muller G.* // *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* 1988. V. 43. № 11. P. 1447.
40. *Slattery J.M., Higelin A., Bayer T., Krossing I.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010. V. 49. № 18. P. 3228.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201000156>
41. *Schmidbaur H., Hager R., Huber B., Muller G.* // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1987. V. 26. № 4. P. 338.  
<https://doi.org/10.1002/anie.198703381>
42. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. СПб.: Изд-во СПбГУ, 2004. 503 с.
43. *Decken A., Gabbai F.P., Cowley A.H.* // *Inorg. Chem.* 1995. V. 34. № 15. P. 3853.  
<https://doi.org/10.1021/ic00119a002>
44. *Серезжкин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П.* // *Коорд. химия.* 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
45. *Serezhkin V.N., Byslaev Yu.A.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1997. V. 42. № 7. P. 1064. [*Серезжкин В.Н., Буслаев Ю.А.* // *Журн. неорган. химии.* 1997. Т.42. № 7. С. 1180.]
46. *Серезжкин В.Н., Серезжкина Л.Б.* // *Коорд. химия.* 1999. Т. 25. № 3. С. 182.
47. *Блатов В.А., Польшкин В.А., Серезжкин В.Н.* // *Кристаллография.* 1994. Т. 39. № 3. С. 457.
48. *Harvey S., Raston C.L., Skelton B.W. et al.* // *J. Organomet. Chem.* 1987. V. 328. № 1–2. P. C1.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)99784-5](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)99784-5)