

Блатова Ольга Александровна

**КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ π -КОМПЛЕКСОВ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Самарского государственного университета

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор

Серезкин Виктор Николаевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор

доктор химических наук, профессор

Бельский Виталий Константинович

Литвинов Игорь Анатольевич

Ведущая организация: Московская академия тонкой химической технологии

Защита состоится 2 апреля 2003 г. в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.218.04 при Самарском государственном университете по адресу: 443011, Самара, ул. Акад. Павлова, 1, химический факультет, аудитория 203.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СамГУ.

Автореферат разослан «27» февраля 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Л.М. Бахметьева

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы определяется прежде всего тем, что в настоящее время π -комплексы редкоземельных элементов А ($A=Sc, Y, La...Lu$) занимают важное место среди элементоорганических соединений, представляя интерес как с теоретической точки зрения в качестве объектов с особым типом координационной связи, так и в качестве прекурсоров и катализаторов в органическом синтезе. Так, присутствие π -комплексов приводит к повышению реакционной способности С–Н связей, инициирует и облегчает протекание процессов полимеризации, циклизации и гидрогенизации непредельных углеводов. За 50 лет, прошедших со времени получения первых циклопентаденильных комплексов лантаноидов, было разработано множество способов синтеза π -комплексов редкоземельных элементов и изучено кристаллическое строение более 1000 соединений, включающих атомы А [1]. Однако, несмотря на возрастающий объем исследований кристаллического и молекулярного строения π -комплексов, обобщающий кристаллохимический анализ этих соединений не проводился. Как правило, информация по кристаллической структуре π -комплекса носит описательный характер и ограничивается рассмотрением его стереохимических свойств. Во многом это обусловлено отсутствием универсальных методик кристаллохимической идентификации, анализа межмолекулярных контактов (в том числе агостических взаимодействий А...Н–С) и способности комплексных группировок к участию в таких взаимодействиях.

Целями работы являлись:

- систематический кристаллохимический анализ всех изученных в настоящее время π -комплексов редкоземельных элементов;
- исследование взаимосвязи между составом, стереохимическими свойствами π -комплексов редкоземельных элементов и особенностями реализации межмолекулярных взаимодействий в их кристаллической структуре;
- разработка системы дескрипторов и методов компьютерного кристаллохимического анализа межмолекулярных контактов с использованием молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 01-07-90092 и 01-15-99361). Автор выражает благодарность РФФИ за финансовую поддержку лицензии на использование Кембриджского банка структурных данных, активно применявшегося в данной работе.

Основными научными результатами и положениями, которые выносятся на защиту, являются:

- совокупность результатов кристаллохимического анализа 808 π -комплексов редкоземельных элементов, включающая данные по геомет-

рическим характеристикам полиэдров Вороного-Дирихле атомов А и молекулярных комплексных группировок, а также по внутри- и межмолекулярным контактам в их структуре и взаимосвязи этих данных с химическим составом соединений;

- эффект постоянства объема области действия атома А в структуре π -комплексов при заданном химическом составе ближайшего окружения независимо от координационного числа атома А и природы связанных с ним лигандов;
- эффект инвариантности объема π -лиганда относительно способа его координации и химической природы атома-комплексобразователя;
- система молекулярных дескрипторов и кристаллохимический метод определения наличия и типа межмолекулярных контактов в структуре координационных соединений, содержащих молекулярные комплексные группировки любого состава и строения.

Практическая значимость работы определяется тем, что полученные усредненные характеристики атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле могут быть использованы для определения валентного состояния атомов-комплексобразователей, а также для количественной оценки степени их экранированности лигандами и способности к образованию агостических контактов. Установленные значения дескрипторов для молекулярных лигандов позволяют предсказать химический состав стерически наиболее устойчивого комплекса. Найденные кристаллохимические закономерности, связывающие состав комплекса и параметры ассоциированных с ним полиэдров Вороного-Дирихле, могут быть использованы при проверке корректности кристаллоструктурных данных.

Апробация работы и публикации. Результаты диссертационной работы докладывались на III Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), на XXXV Международной конференции по координационной химии (г. Гейдельберг, Германия, 2002), на XIX Конгрессе и Генеральной ассамблее международного кристаллографического союза (г. Женева, Швейцария, 2002), ежегодных научных конференциях Самарского государственного университета, представлялись на II Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2000).

По теме диссертации опубликованы 6 статей в журналах «Acta Crystallographica» и «Координационная химия» и 4 тезиса докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы (106 наименований). Работа изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 34 таблицы и 44 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Первая глава представляет собой обзор литературы и состоит из двух частей. В первой части рассматриваются особенности химии и стереохимии π -комплексов редкоземельных элементов (А). Используется принятое в литературе деление π -комплексов по химической природе π -лиганда на комплексы с циклопентадиенилом, циклооктатетраеном, инденилом и ациклическими π -лигандами. Описываются основные методы синтеза π -комплексов, их химические свойства, обуславливающие их применение в органическом и элементоорганическом синтезе. Основное внимание уделено рассмотрению стереохимических особенностей π -комплексов и их взаимосвязи с химическим и лигандным составом. Отдельный раздел посвящен рассмотрению внутри- и межкомплексных невалентных контактов в кристаллической структуре π -комплексов. Помимо типичных ван-дер-ваальсовых взаимодействий охарактеризованы сравнительно недавно обнаруженные специфические *агостические* взаимодействия X–H...A (обычно X=C), в которых атом металла выступает как донор электронной плотности. Отмечается, что кристаллохимический анализ существования и прочности невалентных контактов ограничивается расчетом межатомных расстояний и их сравнением с суммой соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

Во второй части обзора литературы рассматриваются методы кристаллохимического анализа молекулярных кристаллов. Отмечается, что концепция ван-дер-ваальсовых радиусов, лежащая в основе систем молекулярных дескрипторов, традиционно используемых в кристаллохимии, имеет ряд недостатков. Во-первых, при описании упаковки многоатомных молекул понятие ван-дер-ваальсова радиуса теряет непосредственный физический смысл, переставая характеризовать объем атома вследствие существенной анизотричности его формы, так как модель сферического атома в случае гетеродесмических кристаллов становится неработоспособной. Во-вторых, методику определения величины ван-дер-ваальсова радиуса нельзя считать окончательно разработанной. Хотя в этой области достигнут заметный прогресс, способ отбора «реперных» структур и «опорных» межмолекулярных контактов в них для расчета ван-дер-ваальсовых радиусов до сих пор остается дискуссионным. В результате известно несколько систем ван-дер-ваальсовых радиусов, в которых радиусы атома одного и того же элемента могут различаться почти на 1 \AA [2].

Особое внимание в обзоре литературы уделено новым методам анализа молекулярных упаковок, опирающихся на использование атомных и молекулярных полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) [3]. Отмечается, что целый ряд характеристик полиэдра ВД атома имеет физический смысл. В частности, объем полиэдра ВД ($V_{\text{пвд}}$) характеризует размеры атомной области в конкретном кристаллическом поле; радиус сферы объема $V_{\text{пвд}}$ (R_{sd}) отвечает

эффективному кристаллохимическому радиусу атома; телесный угол Ω грани полиэдра ВД, разделяющей пару взаимодействующих атомов, пропорционален силе их взаимодействия; нормализованный безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД (G_2) позволяет оценить степень отклонения формы координационной сферы атома от идеальной сферической и охарактеризовать степень равномерности атомного окружения. Подобно атому, молекулярная группировка в кристалле может быть описана молекулярным полиэдром ВД, представляющим собой объединение полиэдров ВД всех атомов, входящих в состав молекулы. Примеры атомного и молекулярного полиэдров ВД приведены на рис.1.

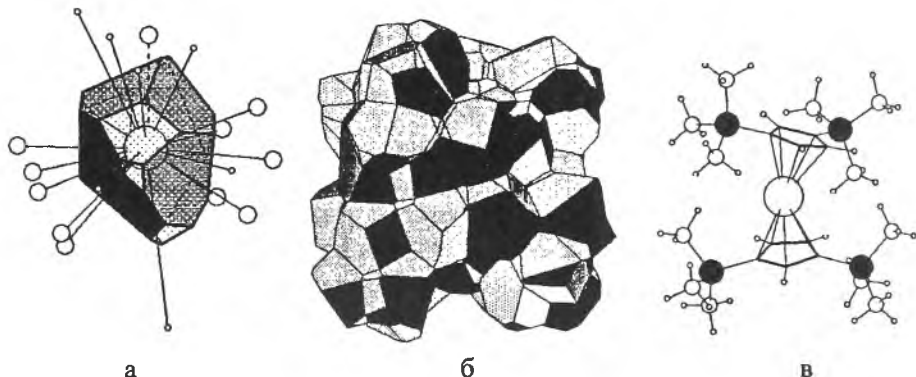


Рис.1. (а) Полиэдр ВД атома Yb и его координационная сфера в комплексе $(\mu_2-\eta^5-1,3\text{-бис(триметилсилил)циклопентадиенил})-(\eta^5-1,3\text{-бис(триметилсилил)циклопентадиенил})\text{Yb}$ [YAMNEF]. Наиболее темные грани полиэдра ВД отвечают валентным контактам между атомами Yb и атомами углерода циклопентадиенильных колец, грани серого цвета – агостическим контактам Yb...H, остальные грани – слабым невалентным взаимодействиям. (б) Молекулярный полиэдр ВД и (в) молекулярная структура комплекса [YAMNEF]¹.

Рассмотрены методы описания молекулярных упаковок с помощью молекулярных полиэдров ВД. В качестве основных кристаллохимически значимых характеристик молекулярного полиэдра ВД отмечены следующие:

- его объем и R_{sd} , характеризующие размеры молекулы в кристаллическом поле;
- сумма телесных углов Ω_i , соответствующих всем контактам между данной парой молекул, является оценкой относительной прочности межмолекулярного взаимодействия;
- число межмолекулярных контактов с $\Omega_{mol} > \epsilon$ (обычно $\epsilon = 1-1.5\%$) отвечает молекулярному координационному (или контактному) числу.

¹Здесь и далее в квадратных скобках указаны Reference Codes соединений в Кембриджской базе кристаллоструктурных данных [1].

Данный метод позволяет формализовать описание молекулярных упаковок, не требуя априорного знания ван-дер-ваальсовых радиусов атомов, а также дает возможность ввести принципиально новые молекулярные дескрипторы. Вместе с тем в настоящее время имеются лишь единичные примеры использования молекулярных полиэдров ВД для исследования одноядерных координационных соединений [4].

Вторая глава содержит описание объектов исследования, расчетных методик и компьютерных программ, в которых они реализованы, а также сводку результатов расчета основных характеристик атомных и молекулярных полиэдров ВД в изученных комплексах. Первичная кристаллоструктурная информация была взята из Кембриджской базы данных [1]. С помощью пакета структурно-топологических программ *TOPOS* [5] была создана база данных по кристаллической структуре 808 π -комплексов редкоземельных элементов ($A=Y, Sc, La-Lu$), содержащих 1064 кристаллографически независимых комплексных группировок. В выборку не включали кластеры и соединения, содержащие статистически разупорядоченные атомы и молекулы, а также структуры, для которых были локализованы не все атомы (без учета атомов водорода). Классификация наиболее детально изученных комплексов состава AC_nX_k (X – атом углерода, галогена, халькогена или пниктогена) по химической природе атомов X приведена в табл. 1.

Кристаллохимический анализ соединений проводили с помощью комплекса *TOPOS*. Определение и классификацию межатомных контактов (валентных, специфических, ван-дер-ваальсовых) проводили с использованием атомных полиэдров ВД в рамках программы *AutoCN*, входящей в состав комплекса *TOPOS*. Вместе с тем поставленные в данной работе цели исследования потребовали модификации программы *ADS*, расширения списка прикладных программ комплекса, а также разработки новой системы молекулярных дескрипторов. Ниже рассматриваются основные инструменты и концепции компьютерного анализа упаковок комплексных структурных группировок, созданные в рамках данного исследования.

Программа *HSite*. Так как во многих рассматриваемых соединениях положения атомов водорода не были определены или установлены не полностью, была разработана компьютерная программа *HSite*, предназначенная для расчета координат атомов водорода, связанных с атомами X ($X=B, C, N, O, Si, P, S, Ge, As, Se$), в зависимости от их природы, типа гибридизации, а также от расположения других атомов, непосредственно не имеющих контактов с атомами X . По сравнению с известными аналогичными программами *HSite* имеет ряд дополнительных возможностей:

1. При определении типа гибридизации атома X учитываются контакты металл- X и идентифицируется тип связей (σ - или π -) с участием атомов металла.

2. При генерации атомов водорода в группировках, имеющих вращательные степени свободы (например, в метильных заместителях циклопен-

Таблица 1

Изученные классы л-комплексов AC_nX_t и объем соответствующих выборок*

X \ A	Галогены							Халькогены					Пниктогены				
	C	F	Cl	Br	O	S	Se	Te	N	P	As	Sb					
Sc	3(3)	1(3)	-	-	3(3)	-	-	1(1)	8(8)	-	-	-					
Y	14(18)	1(1)	8(15)	-	24(38)	-	1(1)	-	15(20)	1(1)	-	-					
La	7(8)	-	1(1)	-	11(13)	-	-	-	5(5)	2(2)	-	-					
Ce	11(13)	-	4(4)	-	6(7)	1(1)	-	-	1(1)	1(1)	-	-					
Pr	2(3)	-	5(6)	1(1)	9(9)	-	-	-	3(4)	-	-	-					
Nd	17(21)	-	8(9)	2(2)	24(26)	-	-	-	2(2)	-	-	-					
Sm	36(46)	3(5)	17(24)	-	51(59)	6(9)	4(7)	3(4)	28(39)	2(2)	-	1(2)					
Eu	3(5)	-	1(2)	-	8(10)	-	-	-	-	-	-	-					
Gd	3(3)	-	2(3)	3(5)	2(3)	-	-	-	2(3)	-	-	-					
Tb	4(5)	-	-	1(3)	-	-	-	-	1(1)	-	-	-					
Dy	1(1)	-	1(1)	2(6)	6(6)	-	-	-	2(4)	-	-	-					
Ho	-	-	1(1)	-	2(2)	-	-	-	1(2)	-	-	-					
Er	3(5)	-	3(4)	2(4)	3(3)	-	-	-	5(7)	-	-	-					
Tm	1(2)	-	-	-	1(1)	-	-	-	-	-	-	-					
Yb	17(24)	1(2)	17(21)	1(1)	56(67)	3(4)	1(1)	1(1)	10(13)	-	-	-					
Lu	8(11)	-	11(13)	-	14(18)	1(1)	1(1)	-	2(2)	1(1)	1(1)	-					
Итого	135(179)	6(11)	78(104)	12(22)	220(265)	10(15)	7(10)	5(6)	85(111)	7(7)	1(1)	1(2)					

*Перед скобками указано число соединений, в скобках – число кристаллографически независимых комплексных группировок в выборке. Учтены только комплексы AC_nX_t , в которых X – атомы, принадлежащие одной и той же подгруппе Периодической системы.

тадиенильного кольца), проводится поиск оптимальной ориентации группировки в зависимости от расположения и размеров окружающих ее атомов. В свою очередь, размеры атомов окружения оцениваются по величинам их R_{sd} . При определении оптимальной ориентации принимаются во внимание эффекты отталкивания в контактах Н...Н и учитывается возможность образования водородных связей типа $O(N)-H...O(N)$.

Критерии наличия внутри- и межмолекулярных агостических контактов. Обычно наличие агостического контакта $C-H...A$ фиксируется на основе геометрического анализа структуры по наличию коротких расстояний $A...H$ и удлинению связей $R-C$ в группировках $R-C-H...A$. Использование полиэдров ВД позволяет уточнить и дополнить указанные критерии. В терминах разработанной методики кристаллохимического анализа заметное участие в формировании областей действия атомов А атомов водорода, образующих агостические контакты $A...H-C$, проявляется в виде следующих эффектов:

1. Указанные атомы водорода должны не только иметь достаточно короткий контакт с атомом металла, но и являться «прямыми»² соседями атомов А.

2. Контактам $A...H-C$ должны отвечать существенно ненулевые телесные углы соответствующих граней полиэдра ВД атома А ($\Omega > 3\sigma(\Omega) \approx 5\%$ от полного телесного угла 4π стерадиан).

3. Учет атомов водорода, участвующих в агостических взаимодействиях, при построении полиэдра ВД атома А существенно влияет на значения характеристик $V_{ПВД}$, R_{sd} и G_3 . В то же время в комплексах, в которых агостические контакты $A...H$ отсутствуют, атомы водорода играют незначительную роль в формировании полиэдра ВД атома-комплексообразователя.

Новая система дескрипторов для внутри- и межмолекулярных контактов. В дополнение к известным размерным характеристикам молекулярных полиэдров ВД ($V_{ПВД}$ и R_{sd}), впервые предложен ряд параметров, связанных с телесными углами лигандов и имеющих ясный физический смысл в случае молекулярных координационных соединений.

1. «Валентные» телесные углы лиганда (Ω_L^V) и комплекса (Ω_{LZ}^V), вычисляемые по формулам

$$\Omega_L^V = \sum_i \Omega(A-Z_i), \quad (1)$$

$$\Omega_{LZ}^V = \sum_i (\Omega_L)_i, \quad (2)$$

причем в формуле (1) учитываются только валентные контакты между центральным атомом А и донорными атомами Z_i лиганда L, а в формуле (2) суммирование проводится по всем лигандам, связанным с атомом А. Здесь и

²«Прямым» соседом является атом, для которого отрезок, соединяющий его с рассматриваемым атомом, пересекает общую для этих атомов грань полиэдра ВД.

далее телесные углы комплексов рассчитываются по отношению к конкретному атому-комплексообразователю; многоядерной комплексной группировке сопоставляются сразу несколько таких углов – по числу координационных центров в ней.

2. «Полные» телесные углы лиганда (Ω_L^T) и комплекса ($\Omega_{L\Sigma}^T$), вычисляемые по формулам:

$$\Omega_L^T = \sum_i \Omega(A - Z_i), \quad (3)$$

$$\Omega_{L\Sigma}^T = \sum_I (\Omega_L^T)_I, \quad (4)$$

где, в отличие от формулы (1), индекс i перечисляет *все* (в том числе и невалентные) контакты центральный атом–лиганд, даже если лиганд валентно не связан с атомом-комплексообразователем, а только экранирует его, а индекс I , как и в (2), пробегает все лиганды в комплексе, *валентно* связанные с атомом-комплексообразователем.

3. «Агостические» телесные углы лиганда (Ω_L^{ag}) и комплекса ($\Omega_{L\Sigma}^{ag}$). Значения Ω_L^{ag} и $\Omega_{L\Sigma}^{ag}$ рассчитываются по формулам, аналогичным (3) и (4) с учетом телесных углов атомных полиэдров ВД, отвечающих только агостическим контактам А...Н–С, в том числе образованным атомами водорода лигандов, непосредственно не связанных с атомом-комплексообразователем.

4. «Остаточные» телесные углы лиганда ($\delta = \Omega_L^T - \Omega_L^V$) и комплекса ($\Delta = \Omega_{L\Sigma}^T - \Omega_{L\Sigma}^V$).

Отметим, что в отличие от известного подхода Толмана [6], в котором для оценки возможности существования комплекса заданного состава используется телесный угол с вершиной в центральном атоме, охватывающий лиганд, атомы которого представлены ван-дер-ваальсовыми сферами, предлагаемый метод является более универсальным. Действительно, расчет Ω_L^V и Ω_L^T не требует априорного знания величин ван-дер-ваальсовых радиусов и может быть проведен для молекулярных лигандов, содержащих в своем составе любые атомы.

Параметры Ω_L^V , $\Omega_{L\Sigma}^V$, Ω_L^T , $\Omega_{L\Sigma}^T$, Ω_L^{ag} , $\Omega_{L\Sigma}^{ag}$, δ и Δ вместе с размерными характеристиками ($V_{\text{ПВД}}$ и R_{sd}) образуют новую систему молекулярных дескрипторов. Расчет указанных дескрипторов реализован в модифицированной программе ADS комплекса структурно-топологических программ TOPOS [5] для молекулярных соединений любой сложности на выборках любого объема.

Усредненные значения важнейших характеристик полиэдров ВД атомов А в наиболее представительных выборках, содержащих комплексы AC_n и AC_nX_k ($X=Cl$, O или N) приведены в табл.2. Значения молекулярных дескрипторов для наиболее типичных лигандов указаны в табл.3.

Таблица 2

Характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов редкоземельных элементов в изученных соединениях

Атом A	Степень окисле- ния	AC _n			AC _n Cl _k			AC _n O _k			AC _n N _k		
		KЧ*	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	KЧ*	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	KЧ*	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å	KЧ*	V _{ПВД} , Å ³	R _{сд} , Å
Sc	+3	11	13.0(7)	1.46(3)	—	—	—	12	12.0(4)	1.42(2)	7, 9, 12	12.1(8)	1.42(3)
Y	+3	9-15	14.7(8)	1.52(3)	11, 12	16.5(7)	1.58(2)	7-16	14.0(7)	1.50(3)	7-13	14.6(8)	1.51(3)
La	+3	7-16	17.5(1.5)	1.61(5)	16	18.7	1.65	8-17	17.3(7)	1.61(2)	10-17	17.6(8)	1.61(3)
Ce	+3	8-16	17.7(1.1)	1.62(3)	12	19.5(4)	1.67(1)	7-16	16.3(1.0)	1.57(3)	5	16.6	1.58
	+4	16	16.0	1.56	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Pr	+3	15, 17	16.9(1)	1.59(1)	12, 16	18.5(8)	1.64(2)	10-17	16.0(1.1)	1.56(4)	13, 14	15.6(3)	1.55(1)
Nd	+3	10-16	17.1(1.2)	1.60(4)	12, 13, 16	18.1(6)	1.63(2)	9-17	15.9(1.0)	1.56(3)	14, 16	16.4(9)	1.58(3)
	+2	10-13	17.9(1.2)	1.62(4)	11, 12	21.6(3)	1.73(1)	7-14	17.5(1.8)	1.61(5)	11, 12	19.9(5)	1.68(1)
Sm	+3	10-17	16.5(1.3)	1.58(4)	12, 13, 16	17.0(1.4)	1.59(4)	8-17	15.7(1.0)	1.55(3)	4, 8-16	15.9(1.0)	1.56(3)
	+2	10-15	18.3(1.0)	1.64(3)	12	21.7(1)	1.73(1)	9-15	18.3(1.0)	1.64(3)	—	—	—
Eu	+3	—	—	—	—	—	—	8, 11	14.0(1.3)	1.50(5)	—	—	—
Gd	+3	12, 15	17.0(1.3)	1.59(4)	12, 13	17.2(6)	1.60(2)	14-17	15.2(2)	1.54(1)	4, 13	14.5(2)	1.51(1)
Tb	+3	12-15	16.0(8)	1.56(3)	—	—	—	—	—	—	16	15.0	1.53
Dy	+3	15	17.7	1.62	12	16.6	1.58	11-16	14.4(9)	1.51(3)	8, 12, 13	14.4(4)	1.51(2)
Ho	+3	—	—	—	12	15.8	1.56	13	13.2(1)	1.47(1)	13	14.1(1)	1.50(1)
Er	+3	12-16	14.7(6)	1.52(2)	12	15.8(2)	1.56(1)	13-16	13.9(7)	1.49(2)	8, 12, 13	14.1(4)	1.50(1)
Tm	+3	15	15.2(1)	1.54(1)	—	—	—	12	13.0	1.46	—	—	—
	+2	4-16	17.5(5)	1.61(1)	11, 12	19.6(4)	1.67(1)	7-13	15.5(1.1)	1.55(4)	6, 12	16.0(6)	1.56(2)
Yb	+3	12-15	16.1(1.5)	1.56(5)	11, 12	15.7(3)	1.55(1)	8-16	13.3(6)	1.47(2)	5, 8, 12	14.0(5)	1.49(2)
Lu	+3	11-13	15.0(6)	1.50(2)	8, 12, 13	15.6(5)	1.55(2)	9-16	13.3(7)	1.47(3)	12	14.2(1)	1.50(1)

*KЧ=n+k.

Таблица 3

Характеристики некоторых лигандов в изученных соединениях

Лиганд	Тип координации	Число соединений*	Число лигандов*	$V_L, \text{Å}^3$	$R_{sd}, \text{Å}$	$\Omega_L^T, \%$	$\Omega_L^Y, \%^{**}$
C ₅ H ₅ (циклопентадиенил)	η^5	177(2)	443 (2)	101(6)	2.89(6)	30.5(2.7)	29.1(2.0)
	$\mu_2-\sigma^1, \eta^5$	1(1)	1(1)	99.9	2.88	16.5+26.3	5.1+25.5
	$\mu_2-\sigma^1, \eta^4$	4(4)	7(5)	94(2)	2.82(2)	9.7(1.8)+ 32.0(1.5)	8.1(1.0)+ 21.8(1.1)
	$\mu_2-\eta^2, \eta^5$	3(3)	3(3)	96(5)	2.84(5)	17.2(5.0)+ 28.6(4.7)	9.5(1.7)+ 23.6(4.7)
C ₆ H ₆ (бензол)	η^6	7	7	157(10)	3.35(7)	30.1(1.5)	29.5(5)
C ₆ H ₇ (метилциклопентадиенил)	η^5	33(3)	78(5)	127(9)	3.12(7)	30.3(2.1)	29.1(2.0)
	$\mu_2-\sigma^1, \eta^5$	1	1	124.7	3.10	14.3+26.9	25.7+4.9
C ₇ H ₁₁ (диметилпентадиенил)	η^5	8(2)	19(4)	165(11)	3.40(7)	34.5(1.6)	29.2(3.4)
	η^1	2(2)	2(2)	156(7)	3.34(5)	38.0(5.7)	15.2(1.3)
	η^2	1(1)	1(1)	158.0	3.35	30.5	11.3
C ₈ H ₈ (циклооктаэтраен)	$\mu_2-\eta^8, \eta^8$	6	7	146(5)	3.29(4)	43.5(5.4)	43.5(5.4)
	η^8	43	59	149(6)	3.29(4)	48.4(4.0)	48.3(3.8)
	$\mu_2-\eta^2, \eta^8$	1	1	149.8	3.30	23.8+47.9	14.2+47.9
C ₈ H ₁₁ O (метоксиэтилциклопентадиенил)	η^1, η^5	16	27	186(8)	3.54(5)	39.9(3.5)	39.0(3.1)
	η^5	9	10	185(7)	3.54(4)	27.5(1.1)	26.6(1.2)
C ₉ H ₇ (инденил)	η^5	25	63	159(5)	3.36(4)	29.0(2.0)	27.2(1.8)
	$\mu_2-\eta^2, \eta^5$	1(1)	1(1)	151.0	3.30	17.2+26.6	6.0+25.4
	η^3	1	1	155.0	3.33	28.0	21.4
C ₁₀ H ₁₅ (пентаметилциклопентадиенил)	η^5	188(11)	444(18)	227(10)	3.78(5)	33.4(2.9)	30.6(1.0)
C ₁₁ H ₂₁ Si ₂ (бис(триметилсиллил)-циклопентадиенил)	η^5	29(4)	62(5)	358(9)	4.40(4)	33.4(2.4)	31.1(1.9)
	$\mu_2-\eta^5$	1(1)	1(1)	340.5	4.33	42.2(3.5)	24.1(5.0)
	η^2	2(2)	2(2)	220.7(8)	3.75(1)	37.1(8)	13.5(1)
	$\mu_2-\eta^1, \eta^1$	1	1	256.4	3.94	21.4	21.4
C ₁₂ H ₁₇ O (2,6-диизопропилфеноксил)	$\mu_2-\sigma^1, \eta^6$	2	3	270(2)	4.01(1)	24.0(8)+ 27.3(2)	19.7(1)+ 25.7(3)
	σ^1	4(2)	4(2)	278(4)	4.05(2)	24.7(2.1)	18.9(1.5)
C ₁₃ H ₂₁ (ди(<i>m</i> -бутил)циклопентадиенил)	η^5	19(6)	35(8)	307(10)	4.19(5)	33.8(3.8)	29.0(2.2)
	η^3	1	1	306.6	4.18	32.4	14.8

*В скобках указано, в скольких случаях происходит образование агостических контактов с участием атомов водорода данного лиганда.

**Если лиганд связан с несколькими атомами-комплексообразователями разными способами, то приводятся Ω_L^T и Ω_L^Y для каждого способа координации, разделенные знаком +, в порядке возрастания частной дентатности.

Третья глава посвящена систематическому анализу особенностей строения основных классов π -комплексов, указанных в табл.1, с использованием описанных выше кристаллохимических методик и критериев.

π -Комплексы AC_n . В изученных соединениях координационные числа (КЧ) атомов А по отношению к атомам углерода изменяются в широком диапазоне от 4 до 17. Вместе с тем, полученные данные показывают, что объем полиэдров ВД атомов редкоземельных элементов практически не зависит от КЧ атома-комплексобразователя (табл.2), так как среднеквадратичные отклонения в величинах $V_{пвд}$ и R_{sd} сравнимы с типичными погрешностями структурного эксперимента. Подчеркнем, что длины связей $R(A-C)$ при этом варьируются в очень широком диапазоне. Так, например, объем полиэдров ВД атомов Sm^{III} остается постоянным вне зависимости от КЧ, хотя, значения $R(Sm^{III}-C)$ изменяются в области 2.28–3.20Å.

При анализе влияния степени окисления центрального атома на объем полиэдра ВД было обнаружено, что с увеличением степени окисления металла значения $V_{пвд}$ уменьшаются (табл.2), причем по ряду лантаноидов разность между объемами полиэдров ВД атомов (ΔV) в разных степенях окисления увеличивается. Так, для пар $Ce^{III}-Ce^{IV}$ и $Sm^{II}-Sm^{III}$ $\Delta V=1.4\text{Å}^3$, в то время как для атомов Yb^{II} и Yb^{III} $\Delta V=2.8\text{Å}^3$, что, вероятно, обусловлено более сильным влиянием эффекта лантаноидного сжатия на внутренние электронные оболочки атомов А, чем на внешние.

Галогенсодержащие π -комплексы. Эффект сохранения объема полиэдра ВД атома А в π -комплексах AC_nX_k , где $X=F, Cl$ или Br , наиболее достоверно подтверждается на самой многочисленной выборке комплексов с $X=Cl$ (табл.2). В этом случае примечательной является инвариантность размеров областей действия атомов А не только относительно КЧ, но и относительно числа атомов хлора в координационной сфере атома А.

При изменении природы координированных атомов галогенов в ряду $F-Cl-Br$ значение R_{sd} атома А несколько увеличивается (рис.2). Расширение области действия центрального атома А обусловлено уменьшением электроотрицательности лиганда и ростом объема атома галогена от F к Br (табл.4).

Халькогенсодержащие π -комплексы. Состав координационных полиэдров атомов А (в общем случае AC_nX_k , где X – халькоген) изменяется в широком интервале: при $X=O$ $n=1-15$, $k=1-6$; при $X=S$ $n=8-10$, $k=1, 2$; при $X=Se$ $n=5-10$, $k=1-6$; при $X=Te$ $n=10$, $k=1, 2$. Отметим, что в кислородсодержащих π -комплексах, в отличие от хлорсодержащих, $V_{пвд}$ центрального атома уменьшается при увеличении k (например, для атомов Sm^{III} в ряду 16.7–15.5–14.8Å³ для $k=1-3$). Этот факт, вероятно, обусловлен меньшей длиной связей $A-O$, по сравнению со связями $A-C$, в то время как межатомные расстояния $A-Cl$ и $A-C$ в комплексах близки (табл.5).

Координационные числа ($KЧ=n+k$) в халькогенсодержащих комплексах изменяются в диапазоне от 4 до 17, однако $V_{пвд}$ атома А практически не

зависит от его КЧ (табл.2). Средние расстояния между центральным атомом и лигандами в целом увеличиваются в ряду $O < C < S < Se < Te$ (табл.5).

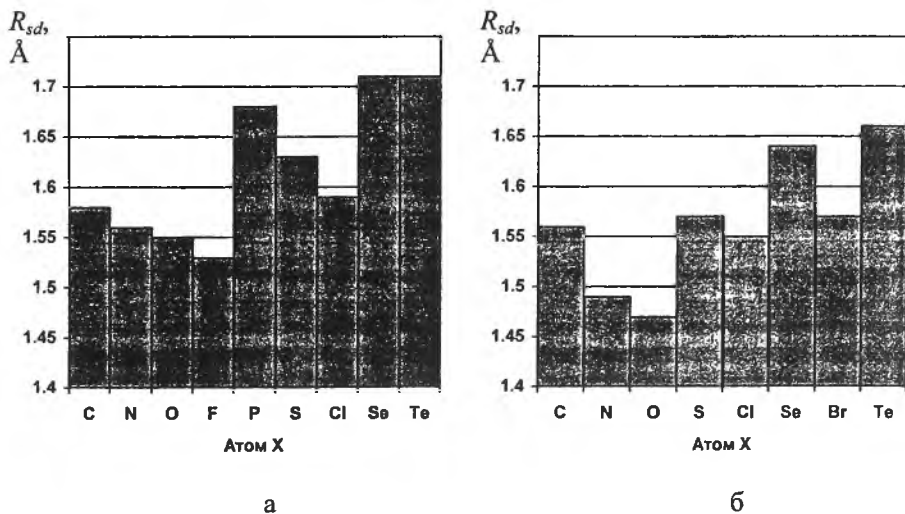


Рис.2. Изменение R_{sd} атомов Sm^{III} (а) и Yb^{III} (б) в комплексах AC_nX_k (наиболее объемные выборки, табл.1) в зависимости от природы атома X.

Таблица 4

Размеры полиэдров ВД некоторых атомов лигандов в π -комплексах

Атом*	Число соединений	Число атомов	$V_{ВД}, \text{Å}^3$	$R_{sd}, \text{Å}$
$C(sp^3, C_4)$	22	45	5.1(3)	1.07(2)
$C(sp^3, HC_3)$	3	33	4.2(2)	1.00(1)
$C(sp^3, H_2C_2)$	22	137	3.1(3)	0.90(3)
$C(sp^3, H_3C)$	68	650	2.3(2)	0.82(2)
$C(sp^2, C_3)$	73	556	7.6(4)	1.22(2)
$C(sp^2, HC_2)$	97	1354	6.4(5)	1.15(3)
$C(sp^2, H_2C)$	17	63	5.6(6)	1.10(4)
$C(sp, C_2)$	6	8	10.9(6)	1.39(4)
H(C)	232	9701	13(2)	1.44(8)
F	6	52	16(2)	1.58(6)
Cl	81	316	26(4)	1.8(1)
Br	12	35	28(5)	1.9(1)

*В скобках указан тип гибридизации атома углерода и состав ближайшего окружения атомов.

В комплексах AC_nO_k $V_{ВД}$ атомов А в среднем на 5-10% меньше, а диапазон их варьирования в ряду лантанидов больше, чем в комплексах состава AC_n . Так, $V_{ВД}(La)$ практически одинаков в обоих типах комплексов, тогда как $V_{ВД}(Lu)$ на 1.7Å^3 меньше в случае кислородсодержащих соедине-

ний. При изменении природы координированного халькогена в ряду O–S–Se–Te $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{сд}}$ центрального атома в целом увеличивается (рис.2).

Таблица 5
Расстояния между центральным атомом и донорными атомами (X) лигандов в π -комплексах

АТОМ X	$R_{\text{min}}-R_{\text{max}}$, Å	$\langle R \rangle$, Å	АТОМ X	$R_{\text{min}}-R_{\text{max}}$, Å	$\langle R \rangle$, Å
C	2.22–3.41	2.71(12)	As	2.87–3.05	2.94(10)
N	2.09–3.04	2.47(16)	Se	2.62–3.31	2.96(15)
O	1.96–3.06	2.39(16)	Br	2.76–3.14	2.89(9)
F	2.03–2.64	2.24(17)	Sb	3.16–3.20	3.19(2)
P	2.75–3.21	2.95(10)	Te	2.83–3.21	3.04(15)
S	2.64–3.05	2.81(10)	I	2.90–3.46	3.12(12)
Cl	2.46–3.28	2.77(15)			

Пниктогенсодержащие π -комплексы. Состав π -комплексов AC_nX_k (X – пниктоген) при X=N, P изменяется в достаточно широких пределах; как правило, $n=1-15$, $k=1-6$. Анализ параметров полиэдров ВД атомов А (табл.2) показал, что для данного класса соединений справедливы все основные выводы, полученные при исследовании других π -комплексов редкоземельных элементов:

1. При увеличении числа атомов X в координационной сфере атома А его объем закономерно изменяется: при X=N уменьшается, а при X=P увеличивается, что объясняется соотношениями расстояний A–X и A–C (табл.5).

2. $V_{\text{ПВД}}$ атомов А практически не зависит от их КЧ, которые изменяются от 4 до 17.

3. При переходе от La к Lu значения $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{сд}}$ атомов А, а также расстояния A–C в целом уменьшаются (рис.3), что связано с эффектом лантаноидного сжатия. Отметим, что расстояния A–C имеют приблизительно такие же значения, что и в ранее изученных комплексах.

Взаимосвязь между характеристиками полиэдров ВД атомов редкоземельных элементов, составом и строением π -комплексов. Полученные данные позволяют сформулировать ряд закономерностей, которым подчиняются характеристики полиэдров ВД атомов А в зависимости от числа и природы донорных атомов лигандов.

1. *Эффект постоянства объема.* При фиксированной природе донорных атомов $V_{\text{ПВД}}$ атома А в данном электронном состоянии не зависит от КЧ, оставаясь постоянным в пределах экспериментальной ошибки определения. Эффект постоянства объема может быть использован в кристаллохимическом анализе для решения следующих задач:

- поиск ошибок в экспериментальных данных, обусловленных неверно определенными положениями атома-комплексобразователя или донорных атомов лигандов;

- определение степени окисления атома А в спорных случаях, так как значения $V_{\text{ПВД}}$ атомов А в различных степенях окисления (для пар $\text{Ce}^{\text{III}}-\text{Ce}^{\text{IV}}$, $\text{Sm}^{\text{II}}-\text{Sm}^{\text{III}}$, $\text{Eu}^{\text{II}}-\text{Eu}^{\text{III}}$, $\text{Yb}^{\text{II}}-\text{Yb}^{\text{III}}$) существенно отличаются друг от друга (табл.2);

- определение роли атомов водорода в формировании области действия атома А. В тех случаях, когда локализация атомов водорода в рентгеноструктурном эксперименте невозможна, но они участвуют в ван-дерваальсовых или агостических контактах $\text{A}\dots\text{H}$, объем полиэдра ВД атома А, построенного без учета таких атомов, оказывается существенно завышенным.

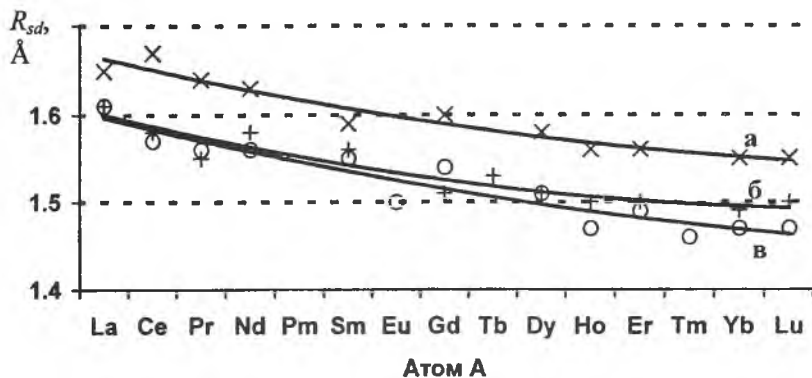


Рис.3. Изменение R_{sdb} атома А^{III} в зависимости от его природы в комплексах AC_nX_k для $\text{X}=\text{Cl}$ (а); $\text{X}=\text{N}$ (б) и $\text{X}=\text{O}$ (в). Экспериментальные точки обозначены символами "x", "+" и "o" для зависимостей (а) (б) и (в) соответственно.

2. Значения $V_{\text{ПВД}}$ атомов А зависят от размера и электроотрицательности донорных атомов лигандов. В случае однотипных по стехиометрическому составу комплексов AC_nX_k значение $V_{\text{ПВД}}$ увеличивается в ряду $\text{X}=\text{F}-\text{O}-\text{N}-\text{Cl}\approx\text{C}-\text{Br}-\text{S}-\text{P}-\text{Se}-\text{Te}$ (рис.2; для других X достоверные выводы не могут быть сделаны из-за недостатка имеющихся экспериментальных данных).

3. Параметр G_3 области действия атомов А не зависит от их природы и варьируется в пределах от 0.080 до 0.093. Малые значения G_3 свидетельствуют о высокой степени сферичности окружения атома-комплексообразователя, высокие значения обычно указывают на наличие существенной асимметрии в расположении лигандов. Так, малое значение $G_3=0.080$ имеют атомы La в структуре трис(η^5 -циклопентадиенил)-бис(пропионитрил-N)-La [FURLOT] (рис.4а), в которой каждый из них с трех сторон равномерно окружен тремя одинаковыми циклопентадиенильными лигандами, что приводит к высокой сферичности его окружения. Высоким значением $G_3=0.087$ обладают атомы Sc в комплексе (η^5 -инденил)-(октаэтилпорфирин)-Sc [LAXCOC], причем их окружение заметно асиммет-

рично: в одной части координационной сферы расположен относительно небольшой инденил, в другой – объемный октаэтилпорфирин (рис.46).

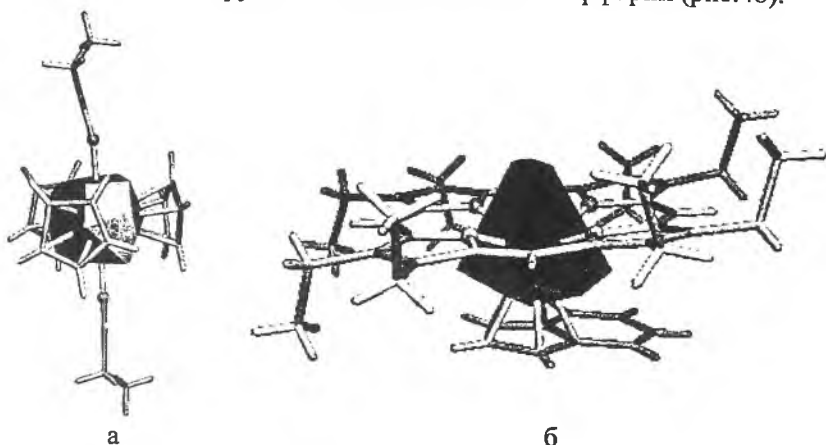


Рис.4. Полиэдры ВД (области действия) центральных атомов А и строение комплексов (а) трис(η^5 -циклопентадиенил)-бис(пропионитрил-N)-La [FURLOT] и (б) (η^5 -инденил)-(октаэтилпорфирин)-Sc [LAXCOC].

Использование характеристик молекулярных полиэдров ВД в кристаллохимическом анализе π -комплексов. Описанная выше система молекулярных дескрипторов, основанная на характеристиках молекулярных полиэдров ВД лигандов и комплексных группировок, была использована для оценки стерической стабильности π -комплексов, а также для поиска и классификации внутри- и межмолекулярных невалентных контактов.

Эффект постоянства размеров лигандов. Проведенные нами расчеты для 353 химически различных лигандов свидетельствуют о постоянстве в пределах типичной погрешности структурного эксперимента (5–6% для неводородных атомов) размеров атомов, входящих в их состав, при условии однотипности гибридизации и окружения этих атомов (табл.4). С учетом этого факта объем лиганда V_L может быть рассчитан как сумма объемов полиэдров ВД атомов Z_i , входящих в состав лиганда:

$$V_L = \sum_i V_{\text{пвд}}(Z_i). \quad (5)$$

Например, согласно (5) и по данным табл.4 $V_L(\text{C}_5\text{H}_5) = 5(6.4 + 13) = 97 \text{ \AA}^3$, что хорошо согласуется с усредненными значениями для циклопентадиенила из табл.3. Следует отметить, что объем всех π -лигандов, проявляющих различные типы координации (циклопентадиенил, метилциклопентадиенил, диметилпентадиенил и циклооктатетраен, табл.3), практически не зависит от их типа координации и природы атома-комплексобразователя.

Молекулярные дескрипторы лигандов. Из табл.3 видно, что величина Ω_L^V не зависит от размера лиганда. Например, все производные циклопентадиенила имеют одинаковый (в пределах ошибки определения) телесный угол

($\Omega_L^V \approx 30\%$), хотя их объемы варьируются от $V_L=101\text{\AA}^3$ для η^5 -циклопентадиенила до $V_L=358\text{\AA}^3$ у η^5 -бис(триметилсилил)циклопентадиенила. В то же время величина Ω_L^T с ростом числа и объема заместителей у циклопентадиенила незначительно увеличивается. При уменьшении дентатности лиганда по отношению к данному атому-комплексообразователю Ω_L^V уменьшается (например, для диметилпентадиенила – от 29.2 до 11.3% при переходе от типа координации η^5 к η^2 , табл.3).

По значениям Ω_L^V , Ω_L^T , Ω_L^{ag} и δ можно судить о способности лиганда L экранировать центральный атом и образовывать с ним невалентные, в том числе агостические контакты А...Н(L), которые наблюдаются в 185 из 808 рассмотренных комплексов. Возможны следующие варианты (рис.5а):

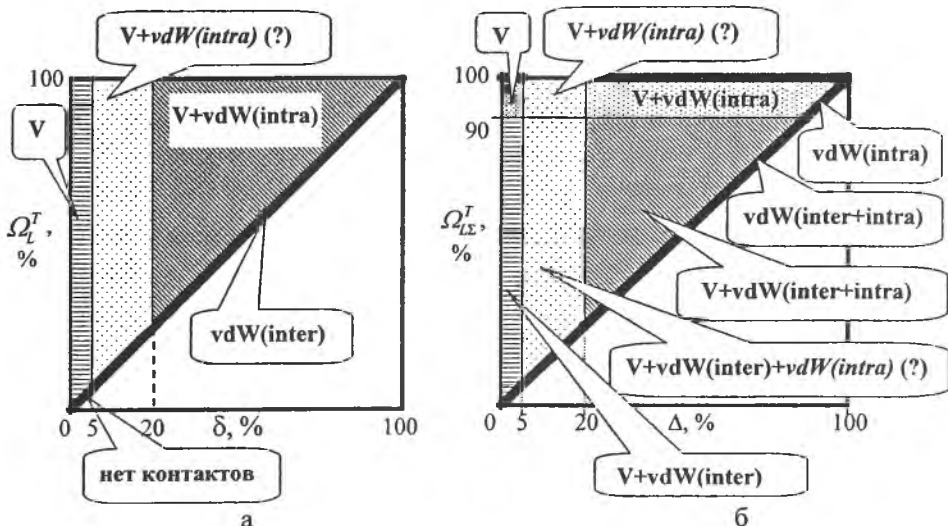


Рис.5. Области значений молекулярных дескрипторов (а) лигандов и (б) комплексов, соответствующие различным типам межатомных контактов (V – валентные, $vdW(intra)$ и $vdW(inter)$ – внутри- и межмолекулярные ван-дер-ваальсовы взаимодействия). Курсивом и знаком (?) помечены типы контактов, которые в данной области значений могут как присутствовать, так и отсутствовать.

1. $\Omega_L^V \approx \Omega_L^T$ ($\delta < 5\%$). В этом случае лиганд практически не вступает во внутрикомплексные невалентные взаимодействия с центральным атомом, следовательно агостические контакты лиганд-А отсутствуют. Например в структуре бис(η^5 -1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил)-(μ_2 -гидроксо)-Lu [YANXUG] у двух кристаллографически независимых бис(триметилсилил)циклопентадиенил-лигандов $\Omega_L^V=31.8\%$, $\Omega_L^T=33.6\%$ и $\Omega_L^V=31.7\%$, $\Omega_L^T=31.8\%$ соответственно, и эти лиганды не вступают в агостические взаи-

модействия, несмотря на наличие триметилсилильных заместителей, склонных к образованию контактов $A...H-C-Si$.

2. $\delta > 5\%$. В этом случае для экранирования центрального атома А лиганд в значительной степени использует атомы Z, не являющиеся донорными (как правило, $Z=H$), которые способны образовывать контакты $A...Z$ (в том числе агостические) по дативному механизму. В изученных комплексах 69 химически разных лигандов в 283 случаях участвуют в агостических взаимодействиях, причем для этих лигандов δ варьируется от 5 до 45%. В случае $\delta=5-10\%$ центральный атом способен образовывать агостические контакты только с одним атомом водорода (т.к. минимальный телесный угол, отвечающий одному такому контакту, равен 5%). Отметим, что в рассмотренных соединениях все 33 химических сорта лигандов, потенциально способных образовывать агостические контакты (т.е. содержащие связи C-H) и имеющие $\delta > 20\%$, образуют такие контакты (рис.5а).

3. $\Omega_L^r=0$, $\Omega_L^r > 5\%$. В этом случае лиганд участвует в межкомплексных невалентных взаимодействиях. Например, в $(\mu_2-\eta^5-L)-(\eta^5-L)-Yb$ [YAMNEF], где L – 1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил, лиганд характеризуется значениями $\Omega_L^v=32.0\%$, $\Omega_L^r=39.4\%$, $\Omega_L^{ag}=5.7\%$ и участвует в внутрикомплексном агостическом контакте, а по отношению к соседнему атому он имеет величины $\Omega_L^v=0$, $\Omega_L^r=22.1\%$, $\Omega_L^{ag}=17.9\%$ и образует межкомплексные агостические контакты (рис.6а).

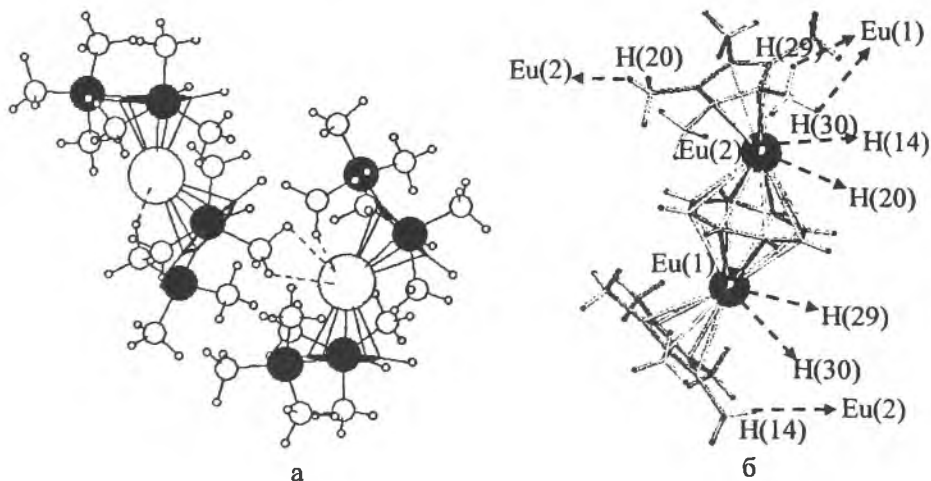


Рис.6. Строение комплексов (а) $(\mu_2-\eta^5-1,3\text{-бис(триметилсилил)циклопентадиенил})-(\eta^5-(1,3\text{-бис(триметилсилил)циклопентадиенил)})-Yb$ [YAMNEF] и (б) $(\mu_2-\eta^8-\eta^8\text{-циклооктатетраен})\text{-бис}((\eta^5\text{-пентаметилциклопентадиенил})-\text{Eu})$ [BIJMEM]. Внутри- и межкомплексные агостические контакты обозначены пунктиром. Для межкомплексных контактов стрелками показаны положения атомов соседних комплексных группировок.

Данному условию удовлетворяют 23 из рассмотренных 808 соединений. Способность участвовать в межкомплексных контактах определяется природой лиганда: чаще всего в них принимают участие производные циклопентадиенила с объемными алкильными заместителями (пентаметилциклопентадиенил (12 комплексов), метилциклопентадиенил (3 соединения), бис(триметилсилил)циклопентадиенил (2 случая).

Молекулярные дескрипторы комплексов. Интегральные характеристики $\Omega_{L\Sigma}^V$, $\Omega_{L\Sigma}^T$, $\Omega_{L\Sigma}^{ag}$ и Δ позволяют прогнозировать состав комплексных группировок и возникновение в структуре кристалла внутри- и межкомплексных агостических взаимодействий. Рассмотрим важнейшие варианты, которые могут встретиться при прогнозировании (рис.5б).

1. $\Omega_{L\Sigma}^T \approx \Omega_{L\Sigma}^V \approx 100\%$ ($\Delta < 5\%$). В этом случае степень экранирования центрального атома лигандами достаточно высокая, и агостические контакты не наблюдаются.

2. $\Omega_{L\Sigma}^T \approx \Omega_{L\Sigma}^V < 90\%$ ($\Delta < 5\%$). В таких комплексах степень экранирования атома А лигандами неполная, поэтому ненасыщенность его координационных возможностей будет компенсироваться за счет образования межкомплексных невалентных контактов. Это условие выполняется лишь для 36 из 808 изученных соединений. Так, в $(\mu_2\text{-}\eta^8\text{-}\eta^8\text{-циклооктатетраен})\text{-бис}((\eta^5\text{-пентаметилциклопентадиенил})\text{-Eu})$ (рис.6б) малые значения $\Omega_{L\Sigma}^T = 70.2\%$ и $\Omega_{L\Sigma}^V = 73.1\%$ указывают соответственно на недостаточную экранированность и валентную ненасыщенность центрального атома. В результате атомы Eu компенсируют свою ненасыщенность за счет межкомплексных агостических взаимодействий с атомами водорода пентаметилциклопентадиенила.

3. $\Omega_{L\Sigma}^T \approx 100\%$, $\Delta > 20\%$. В 103 из 109 комплексов такого типа валентная ненасыщенность центрального атома компенсируется за счет внутрикомплексных агостических контактов с лигандами. Для соединений с $5\% < \Delta < 20\%$ нельзя сделать однозначный вывод о наличии или отсутствии агостических контактов.

4. $\Omega_{L\Sigma}^T, \Omega_{L\Sigma}^V < 90\%$, $\Delta > 20\%$. В этом случае атом-комплексобразователь участвует как во внутри-, так и в межкомплексных невалентных взаимодействиях. Данное условие выполняется только в одном случае – для атома Eu(2) в $(\mu_2\text{-}\eta^5\text{-}\eta^3\text{-L})\text{-}(\mu_2\text{-}\eta^5\text{-L})\text{-бис}(\eta^5\text{-L})\text{-ди-Eu}$, где L – 1,3-бис(триметилсилил)циклопентадиенил, ($\Omega_{L\Sigma}^T[\text{Eu}(1)] = 100\%$, $\Omega_{L\Sigma}^V[\text{Eu}(1)] = 76.7\%$; $\Omega_{L\Sigma}^T[\text{Eu}(2)] = 83.6\%$, $\Omega_{L\Sigma}^V[\text{Eu}(2)] = 55.2\%$). В этом комплексе имеется четыре кристаллохимически разных лиганда L, причем, как видно из табл.6, L1 взаимодействует только с атомом Eu(2), L2 связан валентными и агостическими контактами с атомами Eu(1) и Eu(2), L3 связан валентными контактами с Eu(1), а с Eu(2) образует только агостические контакты, L4 валентно взаимодействует толь-

ко с атомом Eu(1). Отметим, что для Eu(2) $\Omega_{L\Sigma}^{ag}=36.8\%$ превышает $\Delta=28.3\%$. Этот факт связан с тем, что Eu(2) участвует в межкомплексных агостических взаимодействиях с L3.

Величины $\Omega_L^{ag}>0$ и $\Omega_{L\Sigma}^{ag}>0$ свидетельствуют о способности соответственно лиганда или атома-комплексообразователя к образованию агостических связей. Почти для всех сортов атомов А (за исключением Но, для которого в выборке было обнаружено только 8 комплексов) найдены примеры их участия в таких взаимодействиях.

Таблица 6

Характеристики лигандов, входящих в состав комплекса YAMNII

Лиганд	Связанный с ним атом Eu	Тип координации	$\Omega_L^V, \%$	$\Omega_L^T, \%$	$\Omega_L^{ag}, \%$
L1	Eu(2)	η^5	27.6	38.9	5.9
L2	Eu(1)	$\mu_2-\eta^5$	20.5	39.7	16.1
	Eu(2)	η^5	27.6	44.7	15.7
L3	Eu(1)	η^5	26.9	29.0	0
	Eu(2)	—	0	16.5	15.2
L4	Eu(1)	η^5	29.3	31.3	0

Поскольку сумма телесных углов всех лигандов в комплексе характеризует степень заполнения координационной сферы вокруг центрального атома, то средние значения Ω_L^T , приведенные в табл.3, можно использовать для оценки возможности существования того или иного комплекса. Так, если сумма Ω_L^T ($\Omega_{L\Sigma}^T$) для всех лигандов, входящих в состав комплекса, превышает 100%, то, вследствие стерических затруднений, такой комплекс будет неустойчив. Например, соединение $A(C_5H_5)_4$ существовать не может, так как в этом случае $\Omega_{L\Sigma}^T=30.5 \cdot 4=122\%$. Если значение $\Omega_{L\Sigma}^T$ значительно меньше 100%, в таком комплексе атом комплексообразователь будет стремиться образовывать дополнительные связи, что также ведет к неустойчивости комплекса. Так, в структуре кристалла не могут существовать изолированные группировки $A(C_5H_5)_2$, поскольку для них $\Omega_{L\Sigma}^T=30.5 \cdot 2=61\%$.

Список цитированной литературы

1. Cambridge structural database system. Version 5.22. Cambridge Crystallographic Data Centre. 2001.
2. Зефилов Ю.В. //Кристаллография. 1997. Т.42. № 1. С.122.
3. Fischer W., Koch E. // Z. Kristallogr. 1979. V.150. N 2. P.245.
4. Овчинников Ю.Э., Потехин К.А., Панов В.Н., Стручков Ю.Т. // Доклады РАН. 1995. Т. 340. № 1. С.62.
5. Блатов В.А., Шевченко А.П., Сереежин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т.25. № 7. С.483.
6. Tolman C.A.// J. Amer. Chem. Soc. 1970. V.92. N 10. P.2956.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведен кристаллохимический анализ 808 π -комплексов редкоземельных элементов ($A = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$). Для всех соединений рассчитаны характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов A , получены и систематизированы данные о размерах и степени искажения атомных областей действия. Для 353 химически различных лигандов рассчитаны их объемы в структуре π -комплексов, а также величины телесных углов, характеризующих их способность участвовать в валентных, невалентных и агостических взаимодействиях. Для 1064 кристаллографически независимых комплексных группировок изучена возможность образования агостических контактов $A \dots H-C$, которые найдены в 185 случаях.

2. Разработана новая система молекулярных дескрипторов, основанная на молекулярных полиэдрах Вороного-Дирихле и включающая, помимо размерных характеристик, телесные углы лигандов и интегральные телесные углы комплексных группировок. Показано, что использование молекулярных дескрипторов позволяет предсказывать существование стерических напряжений в комплексной группировке и прогнозировать ее состав, а также проводить поиск внутри- и межкомплексных невалентных взаимодействий, в том числе агостических.

3. Обнаружен эффект постоянства размеров области действия атома-комплексообразователя в π -комплексах при различных координационных числах и заданном химическом составе координационной сферы. Выяснено, что данный эффект может быть использован в кристаллохимическом анализе для поиска ошибок в экспериментальных данных, определения степени окисления атома-комплексообразователя в спорных случаях и оценки роли атомов водорода в формировании его области действия.

4. Показано, что размеры области действия атома A зависят от электроотрицательности донорных атомов лигандов. В случае однотипных по стехиометрическому составу комплексов AC_nX_d значения размерных характеристик $V_{\text{ПВД}}$ и $R_{\text{сд}}$ увеличиваются в ряду $X = \text{F-O-N-Cl} \approx \text{C-Br-S-P-Se-Te}$.

5. Установлено, что объем π -лиганда не зависит от его типа координации и химической природы атома-комплексообразователя и может быть рассчитан как сумма объемов полиэдров Вороного-Дирихле всех атомов, входящих в состав π -лиганда.

6. Обнаружено, что степень искажения геометрии π -комплекса, оцениваемая по значению второго момента инерции полиэдра Вороного-Дирихле атома-комплексообразователя, не зависит от природы атома A , а определяется особенностями химического состава его первой координационной сферы.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Анализ строения π -комплексов лантаноидов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле. // В кн. «III Национальная кристаллохимическая конференция», Черногоровка, 22-26 мая 2000 г. Тез. докл., С.121.

2. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Анализ π -комплексов лантаноидов с помощью полиэдров Вороного-Дирихле. // Коорд. химия. 2000. Т.26. № 12. С.903-912.

3. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. Study of rare-earth π -complexes by means of Voronoi-Dirichlet polyhedra (Исследование комплексов редкоземельных элементов при помощи полиэдров Вороного-Дирихле). // Acta Cryst. 2001. V.B57. N 3. P.261-270.

4. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Система дескрипторов для межмолекулярных контактов. // В кн. «III Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов», Москва, 21-25 мая 2001 г. Тез. докл., С.50.

5. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Кристаллохимический анализ галогенсодержащих π -комплексов редкоземельных элементов. // Коорд. химия. 2001. Т.27. № 9. С.689-697.

6. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. A new set of molecular descriptors (Новый набор молекулярных дескрипторов). // Acta Cryst. 2002. V.B58. N 2. P. 219-226.

7. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Кристаллохимический анализ халькогенсодержащих π -комплексов редкоземельных элементов и система дескрипторов для межмолекулярных контактов. // Коорд. химия. 2002. Т.28. № 7. С.544-555.

8. Blatov V.A., Blatova O.A. A new set of molecular descriptors for coordination compounds (Новый набор молекулярных дескрипторов для координационных соединений). // In book: XXXVth International Conference on Coordination Chemistry, Heidelberg, Germany, July 21-26, 2002. P.124.

9. Blatova O.A., Blatov V.A., Serezhkin V.N. A new set of molecular descriptors (Новый набор молекулярных дескрипторов). // In book: XIX Congress and general assembly of the International union of crystallography, Geneva, Switzerland, August 6-15, 2002. V.1. P.130.

10. Блатова О.А., Блатов В.А., Сerezhкин В.Н. Анализ π -комплексов редкоземельных элементов, содержащих атомы N, P, As. // Коорд. химия. 2003. Т.29. № 1. С.41-48.