

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 548.31

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ  $AlC_n$  В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2019 г. М. О. Карасев<sup>1</sup>, \*, И. Н. Карасева<sup>1</sup>, Д. В. Пушкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,  
Россия, 443086 Самара, Московское шоссе, 34

\*E-mail: maxkarasev@inbox.ru

Поступила в редакцию 12.12.2018 г.

После доработки 12.12.2018 г.

Принята к публикации 17.12.2018 г.

С помощью метода пересекающихся секторов и полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД) проведен кристаллохимический анализ соединений, структура которых содержит координационные полиэдры  $AlC_n$ . Установлено, что атомы алюминия в углеродном окружении проявляют координационные числа (КЧ) 1–7 и 10, при этом наиболее характерным КЧ атома алюминия является 4. Установлено существование единой линейной зависимости телесных углов граней ПВД, соответствующих валентным и невалентным контактам Al–C, от соответствующих межъядерных расстояний. Показано, что длина химических связей Al–C изменяется в диапазоне 1.90–2.77 Å, однако объем ПВД атома алюминия практически не зависит от его КЧ и составляет 11.4(7) Å<sup>3</sup>. Предложены критерии оценки существования кластерной связи Al–Al в структуре алюминийорганических соединений, а также проанализированы агостические взаимодействия Al···H–C.

**Ключевые слова:** полиэдры Вороного–Дирихле, кристаллохимический анализ, алюминий, кластеры, агостические взаимодействия

DOI: 10.1134/S0044457X19070092

ВВЕДЕНИЕ

Алюминийорганические соединения имеют широкое применение в органическом синтезе благодаря высокой регио- и стереоселективности карбо- и гидроалюминирования [1]. Алюминий-содержащие металлоорганические каркасы используются в качестве катализаторов при синтезе спиртов и карбонильных соединений [2]. К настоящему времени установлена структура более 7500 соединений, одновременно содержащих атомы алюминия и углерода [3]. Несмотря на это, кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своем составе координационные полиэдры (КП)  $AlC_n$ , не проводился. Настоящая работа предпринята с целью установления основных закономерностей стереохимии алюминия в кристаллах, содержащих КП  $AlC_n$ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллохимический анализ проводили с помощью комплекса структурно-топологических программ TOPOS [4]. Во внимание принимались лишь те структуры, которые удовлетворяли следующим критериям: структура решена с ненулевым фактором неустойчивости  $R \leq 0.1$ , в ней определены координаты всех атомов, включая атомы водорода, а также отсутствует статистиче-

ское разупорядочение каких-либо атомов. С учетом указанных критериев объектами анализа, проводившегося с помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ПВД), явились 224 структуры, содержащие 348 кристаллографически неэквивалентных атомов Al(III), 13 атомов Al(II) и 21 атом Al(I). Следует отметить, что нехарактерные для алюминия низшие степени окисления представлены исключительно кластерами, содержащими связи Al–Al. Полный перечень всех изученных соединений можно получить у авторов по адресу: maxkarasev@inbox.ru.

Как известно [5], ПВД атома является выпуклый многогранник, образованный в результате пересечения плоскостей, проходящих перпендикулярно через середины отрезков, соединяющих данный атом со всем его окружением. В общем случае состав ПВД некоторого атома А можно представить в виде  $Ax_iZ_j$ , где X – атомы, химически связанные с атомом А,  $i$  – его координационное число, Z – атомы, ПВД которых имеют общие грани с ПВД атома А, но не образующие с последним химических связей,  $j$  – количество атомов Z. Сумма  $(i + j)$  определяет число граней ( $N_f$ ) ПВД атома А. В качестве примера рассмотрим ПВД атома алюминия в структуре  $Na[AlMe_4]\{CUVMAN\}$  [6] (рис. 1б, табл. 1). Здесь и далее в фигурных скобках, стоящих за формулой соеди-

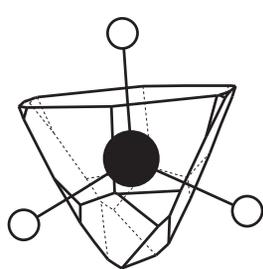
**Таблица 1.** Анализ координации атомов алюминия в некоторых структурах

Характеристики ПВД атома Al*			Величина перекрытия ( $\text{\AA}^3$ ) двух сфер атомов Al и X с радиусами**				Тип перекрытия Al–X
атомы окружения X	$d(Al-X)$ , $\text{\AA}$	$\Omega(Al-X)$ , %	$r_s \times r_s$	$r_s \times R_{сд}$	$R_{сд} \times r_s$	$R_{сд} \times R_{сд}$	
Na[Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] {CUVMAH} [6]							
Центральный атом – Al(1) с КЧ = 4							
C(2) × 2	1.991	16.56	0	0.0589	0.0105	0.1658	П <sub>3</sub>
C(1) × 2	2.023	15.75	0	0.0443	0.0041	0.1409	П <sub>3</sub>
#H(3) × 2	2.381	4.57	0	0.1494	0	0.3316	П <sub>0</sub>
#H(1) × 2	2.426	4.80	0	0.1728	0	0.3693	П <sub>0</sub>
#H(4) × 4	2.583	2.09	0	0.0089	0	0.0785	П <sub>0</sub>
#H(2) × 4	2.605	1.94	0	0.0008	0	0.0454	П <sub>0</sub>
Na(1)	3.356	0.53	0	0	0	0	П <sub>0</sub>
[AlMe(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )(μ-Me)] <sub>2</sub> {MURQUL} [28]							
Центральный атом – Al(1) с КЧ = 4 + 1							
C(16)	1.934	15.81	0.0004	0.4654	0	0.3635	П <sub>3</sub>
C(6)	1.993	19.93	0	0.6006	0.0005	0.7499	П <sub>3</sub>
C(3)	2.096	10.68	0	0.3009	0	0.2985	П <sub>2</sub>
C(3)	2.100	9.92	0	0.2850	0	0.2725	П <sub>2</sub>
H(2)	2.156	10.33	0	0.3650	0	0.5501	П <sub>2</sub>
H(4)	2.177	10.03	0	0.3132	0	0.4626	П <sub>2</sub>
#H(3)	2.377	3.41	0	0.1997	0	0.5460	П <sub>0</sub>
#H(5)	2.448	3.54	0	0.2712	0	1.0223	П <sub>0</sub>
#H(11)	2.490	2.64	0	0.2281	0	0.9684	П <sub>0</sub>
#H(8)	2.571	2.20	0	0.1229	0	0.7061	П <sub>0</sub>
#H(8)	2.573	2.03	0	0.1143	0	0.6669	П <sub>0</sub>
Al(1)	2.593	5.49	0	0.0408	0.0408	0.3101	П <sub>3</sub>
#F(3)	3.097	2.21	0	0	0	0.1086	П <sub>0</sub>
#F(1)	3.237	1.21	0	0	0	0.1923	П <sub>0</sub>
#F(1)	3.620	0.51	0	0	0	0.0313	П <sub>0</sub>
#F(9)	3.889	0.04	0	0	0	0.0029	П <sub>0</sub>

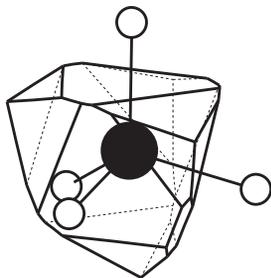
\*  $d(Al-X)$  – расстояния между атомами,  $\Omega(Al-X)$  – телесный угол, выраженный в процентах от  $4\pi$  стерадиан, под которым общая грань ПВД атомов Al и X видна из ядра любого из них. Число симметрично равных контактов Al–X указано как ( $\times n$ ). Символом # отмечены атомы Z, для которых отрезок Al...Z не пересекает соответствующую ему грань ПВД и представляющие собой неосновные или не прямые соседи [22].

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

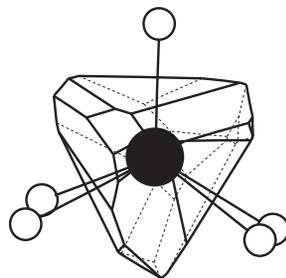
**Рис. 1.** Полиэдры Вороного–Дирихле атомов алюминия в структурах Al(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(C≡CPh) {SOMCAZ} (а), Na[Al(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] {CUVMAH} (б), Al(Cp)<sub>3</sub> {RIVNUF} (атом Al(1)) (в), Al(Np)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>-C = CH-Ph) {ANAJUV} (г), Al(Cp)<sub>3</sub> {RIVNUF} (атом Al(2)) (д), [Al(Me<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] {AXUVAQ} (е), Al(CpMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> {RIVPAN} (ж), [BMe(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>][Al(CpMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> {YAQDUP} (з), (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>AlAl(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) {GUHWIP} (и), Al<sub>2</sub>Me<sub>3</sub>(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> {QEMWIO} (к), Al<sub>8</sub>Me<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>6</sub> {QENPAU} (атом Al(3)) (л), Al<sub>8</sub>Me<sub>8</sub>(CH<sub>2</sub>Ph)<sub>6</sub> (м) (атом Al(1)) {QENPAU}, (AlEt)<sub>7</sub>(CCH<sub>2</sub>Ph)<sub>4</sub>(C≡C-Ph)H {CUGJET} (н), [Li(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Me<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][Al<sub>2</sub>(CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>8</sub>Br]·2C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> {WEZRAU} (о), [Li((Me<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>][Al<sub>2</sub>((C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>CHSiMe<sub>3</sub>))] {LEDYAU} (п), [Al<sub>4</sub>(C(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]·2Me<sub>2</sub>CHOH {GASDIN} (р), (CMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>AlAl(C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) {SEPWOA} (с), Al<sub>4</sub>(CpMe<sub>4</sub>)<sub>4</sub> {SIXGUC} (т). Символом Np обозначен неопентил-радикал C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, а символом Cp – циклопентадиенил-анион. Показаны только атомы, образующие химические связи с атомами Al. Черные кружки – атомы алюминия, белые – атомы углерода.



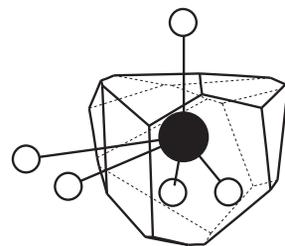
(а)



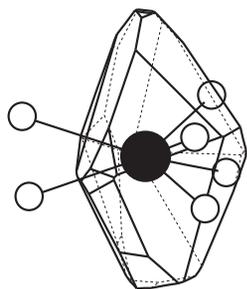
(б)



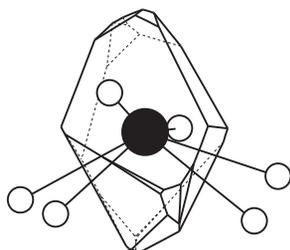
(в)



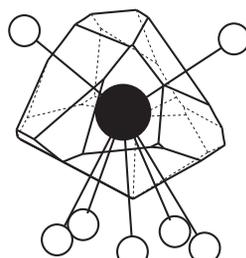
(г)



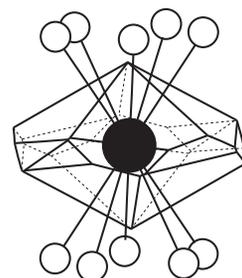
(д)



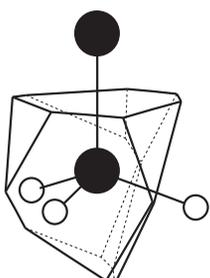
(е)



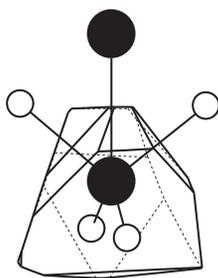
(ж)



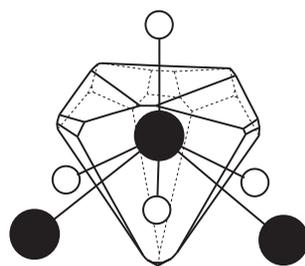
(з)



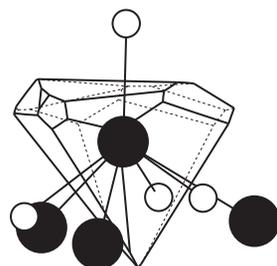
(и)



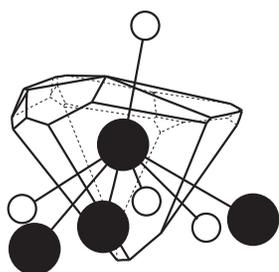
(к)



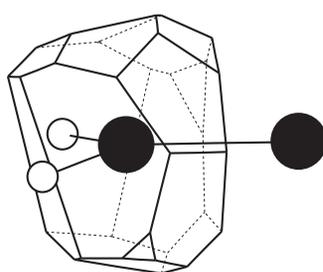
(л)



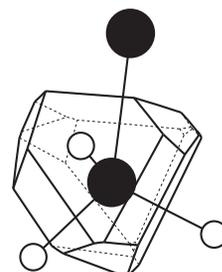
(м)



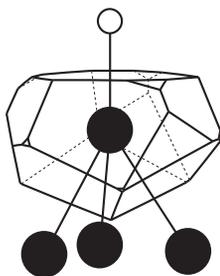
(н)



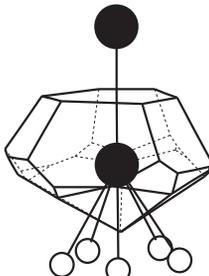
(о)



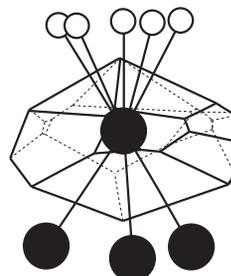
(п)



(р)



(с)



(т)

нения, указан буквенный код, под которым кристаллоструктурные и библиографические данные для вещества зарегистрированы в базе данных [3]. В структуре  $Na[AlMe_4]$  атом алюминия имеет КЧ = 4, образуя химические связи с атомами углерода, длина которых лежит в диапазоне 1.991–2.023 Å. Однако помимо четырех сравнительно коротких связей атом алюминия образует 13 дополнительных более длинных невалентных контактов с атомами водорода ( $d(Al \cdots H) = 2.381\text{--}2.605$  Å) и атомом натрия ( $d(Al \cdots Na) = 3.356$  Å). Таким образом, ПВД атома Al(1) в обсуждаемой структуре имеет 17 граней.

Для определения КЧ атомов алюминия был использован метод пересекающихся секторов [7], который однозначно и точно позволяет разделить все парные взаимодействия на сильные, соответствующие химическим связям (A–X), и слабые невалентные ( $A \cdots Z$ ) контакты. Согласно [7], типы пересечений  $\Pi_0$  и  $\Pi_1$  следует интерпретировать как невалентные взаимодействия  $A \cdots Z$ , химическим связям A–X отвечают типы перекрываний  $\Pi_2$ ,  $\Pi_3$  и  $\Pi_4$ . Примеры расчета КЧ атомов Al по методу [7] представлены в табл. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно полученным данным, по отношению к атомам углерода атомы Al(III) в структурах кристаллов проявляют КЧ 3–7 и 10, атомы Al(II) – 2 и 3, атомы Al(I) – 1 и 5 (табл. 2). Следует отметить, что атомы алюминия, находящиеся в низших, нехарактерных степенях окисления, а также 28 атомов Al(III) с КЧ = 3 и 4 образуют 1, 2 или 3 дополнительные связи Al–Al. Состав КП таких атомов можно охарактеризовать формулой  $AlC_nAl_m$ , поэтому условимся далее записывать КЧ атомов алюминия, входящих в состав подобных кластеров, в виде суммы ( $n + m$ ), например, КЧ атома алюминия, входящего в состав комплекса  $AlC_4Al_2$ , равно 4 + 2.

Для определения формы КП атомов алюминия с КЧ > 3 использовали метод поиска изоморфизма графов реберных сеток соответствующих ПВД [8, 9]. При отнесении КП к определенному геометрическому типу в соответствии с [8, 9] рассматривали “упрощенные” ПВД, число граней которых совпадает с КЧ атомов алюминия, рассчитанным по методу пересекающихся секторов [7]. В обсуждаемых соединениях “упрощенные” ПВД атомов алюминия относятся к 10 различным комбинаторно-топологическим типам (КТТ).

На долю КП  $AlC_3Al_m$  ( $m = 0$  и 1) приходится 12.6% от рассматриваемой выборки (табл. 2). Атомы алюминия, входящие в состав комплексов  $AlC_3$ , имеют КП в виде тригональной пирамиды (рис. 1а). Атом алюминия выходит из плоскости, образованной тремя координированными атома-

ми углерода, на величину  $\delta = 0\text{--}0.45$  Å. Единственным примером комплекса, содержащего атом алюминия с  $\delta = 0$ , является структура (фенилэтинил)-бис(бис(триметилсилил)метил)алюминия  $Al(CH(SiMe_3)_2)(C \equiv CPh)$  {SOMCAZ} [10], в которой атомы Al(1) занимают позиции с сайт-симметрией  $C_2$ . В случае оставшегося 41 комплекса  $AlC_3$  атомы алюминия имеют сайт-симметрию  $C_1$  (39 комплексов) и  $C_3$  (2 комплекса). Подобное окружение атомов алюминия наблюдается и в случае реализации КП состава  $AlC_2Al$  (рис. 1о).

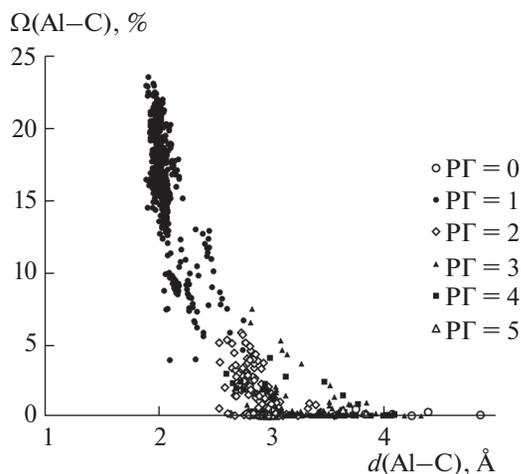
Как видно из табл. 2, атомы Al(III) чаще всего координируют 4 атома углерода, образуя КП состава  $AlC_4Al_m$  ( $m = 0\text{--}3$ ), на долю которых приходится 73.0% от исследованной выборки. Отметим, что координация четырех атомов углерода характерна исключительно для атомов Al(III) и не наблюдается для Al(II) и Al(I). Атомы алюминия, образующие тетраэдрические комплексы  $AlC_4$ , занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$  (256 комплексов),  $C_2$ ,  $C_3$  и  $C_{2v}$  (по одному комплексу). КП атомов алюминия, входящих в комплексные группировки  $AlC_4Al_m$  ( $m = 1\text{--}3$ ), можно описать в виде образованных атомами углерода тетраэдров, на поворотных осях  $C_2$  которых располагаются дополнительные атомы алюминия (рис. 1к, 1л, 1м). Атомы Al в обсуждаемых комплексах  $AlC_4Al_m$  ( $m = 1\text{--}3$ ) занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$  (27 комплексов) и  $C_s$  (1 комплекс). Отметим, что тетраэдрическое строение имеют также комплексы алюминия с КЧ = 3+1 и 1+3 (сайт-симметрия позиций  $C_1$ ), в которых одна или три вершины тетраэдра заняты атомами Al (рис. 1и, 1р).

Пента- и гексакоординированные состояния атомов алюминия реализуются за счет координации  $\pi$ -лигандов. Так, в структуре циклопентадиенида алюминия  $Al(Cp)_3$  {RIVNUF} [11] атомы Al(1) координируют два  $\eta^2$ - и один  $\eta^1$ -циклопентадиенид-ион, реализуя КЧ = 5, в то время как атомы Al(2) координируют три  $\eta^2$ -циклопентадиенид-иона, увеличивая тем самым свое КЧ до 6 (рис. 1в, 1д). Атомы Al в комплексах  $AlC_5$  и  $AlC_6$  занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$ . Координация  $\eta^5$ -циклопентадиенид-аниона осуществляется в комплексах  $AlC_7$ ,  $AlC_{10}$  и в кластерах  $AlC_5Al_m$  ( $m = 1$  или 5), изображенных на рис. 1ж, 1з. Например, гептакоординированный атом алюминия в структуре 1,2,4-триметилциклопентадиенида алюминия  $Al(1,2,4-Me_3Cp)$  {RIVPAN} [11] координирует один  $\eta^5$ - и два  $\eta^1$ -1,2,4-триметилциклопентадиенид-аниона, образуя координационный полиэдр в виде пентагональной пирамиды с расщепленной вершиной (рис. 1ж). КП  $AlC_{10}$  наблюдаются в “сэндвичевых” структурах, в которых атомы Al координируют два  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенид-иона, располагающихся в затор-

Таблица 2. Характеристики ПВД атомов алюминия в окружении атомов углерода\*

Степень окисления	КЧ	КП	КГТ ПВД	ТТВ ПВД	Число атомов Al	$N_f$	$N_{nb}$	$V_{ПВД}, \text{Å}^3$	$R_{Сд}, \text{Å}$	$G_3$	$D_A, \text{Å}$	Рис. ПВД**
III	3	Треугольник	—	—	42	21(4)	6	12.7(6)	1.448(22)	0.089(2)	0.07(5)	1a
	4	Тетраэдр	3 <sup>4</sup>	{3/4}	259	20(4)	4	11.2(4)	1.387(18)	0.0087(1)	0.05(3)	1б
	5	Прямоугольная пирамида	3 <sup>2</sup> 4 <sup>3</sup>	{3/6}	2	25(1)	4	12.1(1)	1.423(3)	0.090(1)	0.06(3)	1в
		Одношапочный тетраэдр	3 <sup>2</sup> 4 <sup>3</sup>	{3/6}	4	18(4)	2.6	12.2(9)	1.427(36)	0.087(1)	0.05(2)	1г
	6	Искаженный октаэдр	4 <sup>6</sup>	{3/8}	1	23	2.8	13.3	1.471	0.091	0.05	1д
		Искаженная тригональная призма	3 <sup>2</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/8}	1	29	3.8	12.7	1.446	0.092	0.02	1е
	7	Одношапочная пентагональная пирамида	3 <sup>1</sup> 4 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup>	{3/10}	1	21	2	12.0	1.421	0.087	0.062	1ж
			3 <sup>2</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>2</sup> 6	{3/10}	2	23(1)	2.3	12.5(1)	1.441(1)	0.091(1)	0.14(6)	
	10	Пентагональная антипризма	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup>	{3/16}	8	22(3)	1.2	10.91(7)	1.379(3)	0.090(1)	0.01(1)	1з
	Все				320	20(4)	—	11.4(7)	1.397(29)	0.087(2)	0.05(3)	
II	3 + 1	Тетраэдр	3 <sup>4</sup>	{3/4}	2	21(14)	4.3	13.5(5)	1.477(18)	0.088(3)	0.13(5)	1и
	4 + 1	Искаженная тригональная бипирамида	3 <sup>2</sup> 4 <sup>3</sup>	{3/6}	16	19(3)	2.8	11.3(6)	1.393(26)	0.089(1)	0.07(5)	1к
	4 + 2	Искаженная пентагональная пирамида	3 <sup>2</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/8}	2	21(1)	2.5	12.1(6)	1.422(24)	0.089(1)	0.06(5)	1л
	4 + 3	Трехшапочный тетраэдр	3 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>1</sup>	{3/10}	6	19(2)	1.7	11.9(4)	1.417(14)	0.089(1)	0.09(4)	1м
I	2 + 1	Треугольник	—	—	9	19(3)	5.3	15.9(9)	1.561(32)	0.088(2)	0.24(5)	1о
	3 + 1	Тетраэдр	3 <sup>4</sup>	{3/4}	4	19(1)	3.8	14.2(4)	1.502(13)	0.089(1)	0.24(6)	1п
	1 + 3	Тетраэдр	3 <sup>4</sup>	{3/4}	4	20(1)	4	18.5(1)	1.639(4)	0.084(1)	0.07(1)	1р
I	5 + 1	Пентагональная пирамида	3 <sup>2</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>2</sup>	{3/8}	2	24(3)	3	18.1(1.5)	1.628(44)	0.090(3)	0.29(6)	1с
	5 + 3	Призма	4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup>	{3/12}	15	21(1)	1.6	18.8(5)	1.649(16)	0.090(1)	0.18(2)	1т

\* КЧ — координационное число; КП — координационный полиэдр; КГТ — комбинационно-топологический тип упрощенного ПВД, дуального КП (строчные числа указывают число вершин у грани, надстрочные — общее число граней); ТТВ — топологический тип вершин ПВД (первая цифра указывает ранг вершины, вторая — число вершин);  $N_f$  — 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. \*\* Номер рисунка с изображением соответствующего ПВД.



**Рис. 2.** Зависимость телесных углов  $\Omega$  (% от  $4\pi$  стерадиан) 2193 граней ПВД 348 атомов Al от межатомных расстояний Al–C и рангов, соответствующих этим граням.

моженной конформации по отношению друг к другу. Гептакоординированные атомы алюминия, а также атомы алюминия, входящие в кластеры  $AlC_5Al_m$  ( $m = 1$  или  $5$ ), занимают позиции с сайт-симметрией  $C_1$ , в то время как декакоординированные –  $C_1$  и  $C_i$  (по 4 комплекса на каждый тип сайт-симметрии).

В табл. 3 приведена краткая характеристика всех валентных и невалентных взаимодействий между атомами алюминия 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 атома алюминия или углерода, от соответствующих расстояний Al–C и Al...C (рис. 2). Точки на графике (рис. 2) образуют непрерывную последовательность, так что на основании значений  $\Omega(Al-C)$  и  $d(Al-C)$  невозможно разделить валентные и невалентные контакты. В структуре 224 исследованных соединений ПВД всех сортов атомов алюминия в сумме образуют 7670 граней. Проведенный анализ показал, что химическим взаимодействиям Al–X отвечают 1652 грани, в том числе 1534 типа Al–C и 118 типа Al–Al. Роль атомов Z, образующих невалентные контакты с атомами Al, чаще всего играют атомы H, C и F, образуя 4856, 659 и 149 граней соответственно. Химическим связям Al–C и Al–Al отвечают грани с рангом грани (РГ) РГ = 1. Под рангом грани понимается минимальное число химических связей в структуре вещества, соединяющих два атома, ПВД которых имеют общую грань [12]. Нулевой ранг грани характеризует межмолекулярные взаимодействия. В обсуждаемой выборке ранг гра-

ней ПВД атомов Al изменяется в диапазоне от 0 до 12, за исключением РГ = 11. Химические связи Al–C в обсуждаемых соединениях лежат в диапазоне 1.90–2.77 Å, а телесные углы, отвечающие этим граням, располагаются в области от 23.4 до 3.9%. Дополнительный анализ показал, что длина связи Al–C не зависит от гибридного состояния атома углерода и составляет в среднем 2.04(9) Å. Отметим, что средняя длина связи углерод–углерод фрагмента Al–C–C закономерно изменяется в зависимости от гибридизации атома C. Так, в ряду Al–C–C, Al–C=C и Al–C≡C средние величины  $d(C-C)$  принимают значения 1.49(6), 1.36(6) и 1.20(1) Å соответственно. В то же время химическим контактам Al–Al отвечает диапазон длин связей 2.56–2.85 Å и телесных углов 16.3–2.9%.

Независимо от КЧ и степени окисления атомов алюминия, а также от формы и симметрии их ПВД валентные и невалентные взаимодействия между атомами Al и C описываются единой линейной зависимостью значений телесных углов граней ПВД от соответствующих межатомных расстояний (рис. 2):

$$\Omega(Al-C) = 42.00(33) - 13.04(13)d(Al-C) \quad (1)$$

с коэффициентом корреляции  $\rho = -0.899$  для 2193 граней Al–C. Как известно, наличие подобной линейной зависимости является критерием существования ближнего порядка, обусловленного химическим взаимодействием между атомами, и дает основание полагать, что взаимодействия Al–C в структуре изученных кристаллов подчиняются общей закономерности, не зависящей от валентного состояния атомов Al. Как следует из рис. 2, реализующиеся в структурах кристаллов значения  $d(Al-C)$  образуют практически непрерывную область в диапазоне 1.90–4.86 Å, при этом с ростом межатомного расстояния значения  $\Omega(Al-C)$  уменьшаются от  $\sim 2\%$  практически до нуля.

Согласно данным табл. 3, в рассмотренных соединениях длина связи Al–C в КП  $AlC_n$  изменяется более чем на 0.8 Å, однако такая вариация межатомного расстояния Al–C практически не сказывается на величине объема ПВД атома Al, который в пределах  $3\sigma(V_{ПВД})$  является константой, практически не зависящей от значения КЧ. Напротив, изменение степени окисления атома Al неминуемо сказывается на величине  $V_{ПВД}$ . Как видно из табл. 2, уменьшение степени окисления атома Al сопровождается закономерным увеличением  $V_{ПВД}$  атома алюминия, средние значения которого составляют 11.4(7), 15.4(1.2) и 18.7(6) Å<sup>3</sup> для атомов Al(III), Al(II) и Al(I) соответственно. Факт постоянства величин  $V_{ПВД}$  и  $R_{СД}$  в пределах одной и той же степени окисления атома Al свидетельствует в пользу модели атома как “мягкой”, обладающей способностью легко деформиро-

Таблица 3. Характеристики взаимодействия Al–E и Al...E (E = C или Al) в структуре аллюминийорганических соединений

Степень окисления	КЧ атомов Al	Связи Al–C				Невалентные контакты Al...C				Связи Al–Al				Невалентные контакты Al...Al						
		число связей	$d(\text{Al}-\text{C}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}-\text{C}), \%$	число контактов	$d(\text{Al}\cdots\text{C}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}\cdots\text{C}), \%$	число связей	$d(\text{Al}-\text{Al}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}-\text{Al}), \%$	число контактов	$d(\text{Al}\cdots\text{Al}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}\cdots\text{Al}), \%$	число связей	$d(\text{Al}-\text{Al}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}-\text{Al}), \%$	число контактов	$d(\text{Al}\cdots\text{Al}), \text{Å}$	диапазон $\Omega(\text{Al}\cdots\text{Al}), \%$	
III	3	42	1.90–2.05	1.97(2)	14.4–23.4	166	2.61–4.10	3.11(32)	<7.4	–	–	–	7	2.94–3.38	3.20(19)	<2.0	–	–	–	
	4	252	1.90–2.46	2.03(6)	3.9–22.8	353	2.60–4.34	3.02(27)	<5.8	–	–	–	33	2.81–3.46	3.16(20)	<3.5	–	–	–	
	5	6	1.94–2.77	2.20(28)	4.9–21.1	28	2.55–4.00	3.08(42)	<5.1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	6	2	1.94–2.62	2.26(25)	7.4–20.8	22	2.63–4.86	3.38(61)	<2.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	7	3	21	1.97–2.41	2.22(14)	5.5–18.8	8	2.70–3.08	2.88(13)	<3.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	10	8	80	2.11–2.18	2.15(12)	8.5–9.7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Все	320	1305	1.90–2.77	2.04(9)	3.9–23.4	563	2.55–4.86	3.05(32)	<7.4	–	–	–	40	2.81–3.46	3.17(20)	<3.5	–	–	–
	3+1	2	6	1.98–2.04	2.01(2)	18.1–22.5	9	2.91–2.99	2.96(3)	<0.1	2	2.59–2.69	2.64(7)	12.8–16.3	–	–	–	–	–	–
	4+1	16	64	1.92–2.27	2.04(8)	8.3–21.6	29	2.69–4.26	3.03(33)	<1.3	16	2.57–2.78	2.64(6)	4.1–5.9	5	2.67–3.10	2.85(18)	<3.6	–	–
	4+2	2	8	1.94–2.44	2.08(16)	12.9–18.6	8	2.95–3.95	3.43(43)	<3.3	4	2.59–2.85	2.71(13)	2.9–5.2	3	2.85–3.75	3.15(52)	<2.8	–	–
4+3	8	32	1.93–2.38	2.07(10)	13.3–18.5	26	2.96–4.01	3.50(37)	<2.4	24	2.58–2.85	2.64(9)	2.9–5.6	1	–	–	–	–	–	
II	Все	28	110	1.92–2.44	2.05(9)	8.3–22.5	72	2.69–4.26	3.23(41)	<3.3	46	2.57–2.85	2.64(7)	2.9–16.3	9	2.67–3.75	2.96(34)	<3.6	–	–
	2+1	9	18	1.98–2.05	2.01(2)	15.5–20.1	15	2.39–3.52	3.15(30)	<7.6	9	2.56–2.75	2.65(5)	12.3–16.3	–	–	–	–	–	–
	3+1	4	12	1.97–2.32	2.08(10)	7.8–19.5	5	2.79–3.57	3.19(34)	<3.1	4	2.56–2.75	2.65(8)	12.3–14.4	–	–	–	–	–	–
	Все	13	30	1.97–2.32	2.04(7)	7.8–20.1	20	2.39–3.57	3.16(3)	<7.6	13	2.56–2.75	2.65(6)	12.3–16.3	–	–	–	–	–	–
	1+3	4	4	2.02–2.03	2.03(1)	21.0–21.3	–	–	–	–	12	2.73–2.75	2.74(1)	11.0–11.9	–	–	–	–	–	–
	5+1	2	10	2.16–2.22	2.20(2)	8.8–9.6	4	3.63–3.91	3.77(12)	<1.6	2	2.59–2.69	2.64(7)	12.8–16.3	–	–	–	–	–	–
I	5+3	15	75	2.28–2.38	2.33(2)	7.1–9.0	–	–	–	45	2.63–2.78	2.74(4)	12.5–13.3	–	–	–	–	–	–	–
	Все	21	89	2.02–2.38	2.30(8)	7.1–21.3	4	3.63–3.91	3.77(12)	<1.6	59	2.59–2.78	2.74(4)	11.0–16.3	–	–	–	–	–	–

ваться сферы [13–15], объем которой фиксирован и зависит исключительно от степени окисления атома Al и химической природы атомов, непосредственно связанных с ним. Как было отмечено выше, в случае 28 атомов Al(III) метод пересекающихся секторов выявил помимо химических связей Al–C связи Al–Al. Из табл. 2 видно, что, несмотря на наличие таких дополнительных связей Al–Al, характеристики ПВД атомов алюминия в КП  $AlC_nAl_m$  в пределах погрешности совпадают с характеристиками ПВД атомов Al, установленных для КП состава  $AlC_n$ .

Нецентросимметричность окружения атомов алюминия можно охарактеризовать, используя величину вектора смещения ядра атома из центра тяжести его ПВД ( $D_A$ ) [14]. Из приведенных в табл. 2 данных видно, что величина  $D_A$  в подавляющем большинстве случаев равна нулю в пределах  $2\sigma(D_A)$ . В пределах утроенной погрешности ненулевые значения параметр  $D_A$  принимает только в случае субвалентных соединений алюминия, что, по всей видимости, вызвано наличием дополнительной связи Al–Al. В то же время комплексы Al(III) имеют ненулевое среднее значение  $D_A$  только в случае КП  $AlC_4Al_3$ , что, вероятно, обусловлено образованием атомами Al многоцентровых двухэлектронных связей [16, 17]. В случае комплексов  $AlC_nAl_m$  ( $m = 0–3$ ) величина вектора  $D_A$  лежит в диапазоне  $0–0.333 \text{ \AA}$ . Нулевые значения  $D_A$  наблюдаются для четырех комплексов  $AlC_{10}$ , в которых атомы Al имеет сайт-симметрию  $C_i$ , координируют два  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенид-аниона в  $[BMe(C_6F_5)_3][Al(CpMe_5)_2] \cdot CH_2Cl_2$  {YAQDUP} [18] и  $[Al(CpMe_5)_2][AlCpMe_5Cl_3]$  {HASPOG} [19]. Максимальное значение  $D_A = 0.333 \text{ \AA}$  имеет атом  $Al^{+}(2)$  в структуре  $(C_6F_5)_3AlAl(C_5(CH_3)_5)$  [20], подробно обсуждаемой ниже.

Помимо вектора  $D_A$  искажение ПВД описывается величиной второго момента инерции ( $G_3$ ) — безразмерного параметра, характеризующего степень сферичности полиэдра [21]. Для комплексов  $AlC_nAl_m$  ( $m = 0–3$ ) величина  $G_3$  изменяется в диапазоне  $0.0844–0.0925$ , что, согласно [21], соответствует образованию преимущественно ковалентных связей.

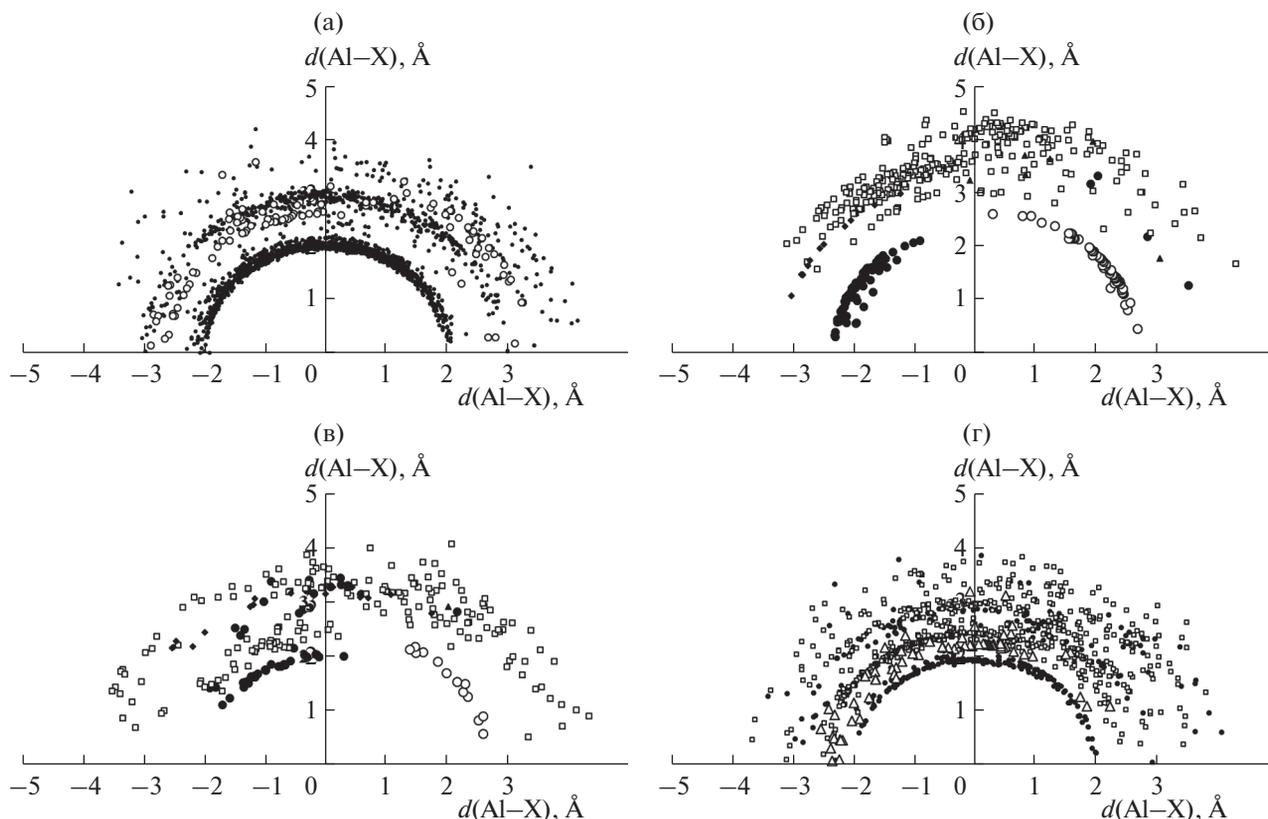
Наглядно охарактеризовать особенность окружения атомов алюминия в исследованных структурах позволяет ( $r, \varphi$ )-распределение [14], график которого для ПВД атомов Al представлен на рис. 3. На приведенных графиках ядра всех атомов Al расположены в полюсе (точка 0) полярной системы координат. Вектор  $D_A$  совмещен с полярной осью абсцисс, а в случае  $D_A = 0$  с полярной осью совмещена ось  $z$  кристаллографической системы координат. В результате центр тяжести каждого

ПВД лежит на горизонтальной оси справа от точки 0 или совпадает с ней. Каждой грани ПВД соответствует точка, положение которой однозначно определяется полярным радиусом  $r$ , равным по величине соответствующему межъядерному расстоянию, и полярным углом  $\varphi$  (угол между векторами  $D_A$  и  $r$ ).

Независимо от степени окисления атомов Al на ( $r, \varphi$ )-распределении наблюдаются две контактные кривые, соответствующие двум координационным сферам атомов алюминия. На рис. 3а изображено ( $r, \varphi$ )-распределение для контактов Al–C и Al–Al в комплексах  $Al^{III}C_nAl_m$  ( $m = 0–3$ ). Первая координационная сфера атомов  $Al^{3+}$  включает в себя валентные взаимодействия Al–C и Al–Al, которым соответствуют контактные кривые с радиусами  $\sim 2.03(7)$  и  $2.64(7) \text{ \AA}$  соответственно. Вторая координационная сфера представляет собой невалентные взаимодействия Al/C и Al/Al, которым отвечают контактные кривые с радиусами  $\sim 3.08(33)$  и  $3.24(19) \text{ \AA}$  соответственно.

Несколько иной вид имеет ( $r, \varphi$ )-распределение для комплексов  $Al^{2+}$  и  $Al^{+}$ , изображенное на рис. 3б и 3в соответственно. В данном случае контактные кривые, отвечающие взаимодействиям Al–C и Al–Al, представлены дугами. При этом точки, характеризующие контакты Al–C, располагаются преимущественно при значениях угла  $\varphi > 90^\circ$ , в то время как точки, характеризующие контакты Al–Al, лежат при значениях угла  $\varphi < 90^\circ$ . Данное обстоятельство можно объяснить исходя из направленности ковалентных связей Al–X ( $X = C, Al$ ), обратившись к рис. 1с, на котором видно, что КП субвалентных атомов алюминия характеризуются асимметрией в расположении лигандов. Например, в комплексе  $(C_6F_5)_3AlAl(C_5Me_5)$  {GUNWIP} [20] атом  $Al^{+}(2)$  с одной стороны окружен атомами C-донорного лиганда ( $\eta^5-C_5Me_5$ ), а с диаметрально противоположной стороны — атомом  $Al^{3+}(1)$ . В комплексах  $Al^{2+}$  радиус C-координационной сферы равен  $\sim 2.04(7) \text{ \AA}$ , а Al-координационной сферы —  $\sim 2.65(6) \text{ \AA}$ . В случае комплексов одновалентного алюминия первая контактная кривая располагается на более удаленном расстоянии ( $2.30(8) \text{ \AA}$ ), чем для комплексов  $Al^{3+}$  и  $Al^{2+}$ . Вторая координационная сфера на рис. 3в характеризует кластерные связи Al–Al и имеет радиус  $\sim 2.74(4) \text{ \AA}$ .

На ( $r, \varphi$ )-распределении для атомов  $Al^{2+}$  и  $Al^{+}$  (рис. 3б и 3в) наблюдается четко выраженный диффузный слой, за существование которого преимущественно отвечают внутримолекулярные контакты Al/H и Al/Si, PГ которых изменяется от 2 до 7 в случае атомов  $Al^{2+}$  и от 2 до 5 для атомов  $Al^{+}$ . Следует отметить, что на рис. 3в практически полностью отсутствуют точки, соответ-



**Рис. 3.** Распределение ( $r$ ,  $\varphi$ ) для ПВД атомов Al, входящих в состав 348 комплексов  $\text{Al}^{\text{III}}\text{C}_n\text{Al}_m$  (а), 13 комплексов  $\text{Al}^{\text{II}}\text{C}_n\text{Al}$  (б), 21 комплекса  $\text{Al}^{\text{I}}\text{C}_n\text{Al}_m$  (в), 51 комплекса, в которых проявляются агостические взаимодействия  $\text{Al}\cdots\text{H}-\text{C}$  (г). Во всех случаях черные кружки отвечают атомам C, белые кружки – атомам Al, белые квадраты – атомам H, черные ромбы – атомам Si, черные треугольники – атомам Bг (б) и F (в), белыми треугольниками обозначены атомы H, участвующие в агостических взаимодействиях  $\text{Al}\cdots\text{H}-\text{C}$ .

ствующие невалентным взаимодействиям Al/C, что связано со строением кластерных группировок, представленных в случае атомов  $\text{Al}^+$  тетраэдрами  $\text{Al}_4$ , полностью экранированными от невалентных взаимодействий Al/C атомами лигандов, в роли которых выступают объемные группировки –  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенид-анионы и *трис*(триметилсилил)метил-анионы. Как видно из данных табл. 3, только в случае комплексов  $\text{AlC}_5\text{Al}$  ПВД атомов  $\text{Al}^+$  имеют грани, отвечающие невалентным взаимодействиям Al/C. Данный факт связан исключительно с особенностями строения соединений. Комплексы  $\text{AlC}_3\text{Al}$  не образуют компактных тетраэдрических кластеров, как в случае других производных  $\text{Al}^+$ , в результате чего ПВД атомов  $\text{Al}^+$  приобретают грани, соответствующие невалентным взаимодействиям Al/C.

Интересной особенностью координационно ненасыщенных металлов в структурах кристаллов является возможность существования агостических взаимодействий  $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$ . В работах [7, 22] приведены критерии существования агостических взаимодействий, согласно которым подоб-

ные взаимодействия между атомом металла и атомом водорода, связанного с атомом углерода, реализуются если: атомы водорода имеют достаточно короткий контакт с атомом металла и являются прямыми соседями; контактам  $\text{M}\cdots\text{H}-\text{C}$  отвечают существенно ненулевые телесные углы  $\Omega > 5\%$ ; значения характеристик ПВД атомов M, участвующих в агостических взаимодействиях, рассчитанных с учетом и без учета атомов водорода, существенно изменяются. В изученной выборке наблюдается значительное количество “прямых” контактов Al–H (893 из 4856), которые могут соответствовать агостическим взаимодействиям  $\text{Al}\cdots\text{H}-\text{C}$ , обусловленным ненасыщенностью валентных возможностей атомов алюминия. Среди основных граней типа Al–H встречаются 64 грани, которым соответствуют типы пересечения  $\text{P}_2$ . Эти грани, согласно [7, 22], необходимо интерпретировать как агостические взаимодействия  $\text{Al}\cdots\text{H}-\text{C}$ , соответствующие внутри- ( $\text{PГ} = 2-6, 8$  и  $9$ ) и межмолекулярным контактам ( $\text{PГ} = 0$ ), которые можно охарактеризовать значениями  $d(\text{Al}-\text{H}) = 2.06-2.70 \text{ \AA}$  и  $\Omega(\text{Al}-\text{H}) = 5.3-15.4\%$ . В обсуждаемой выборке присутствуют 32

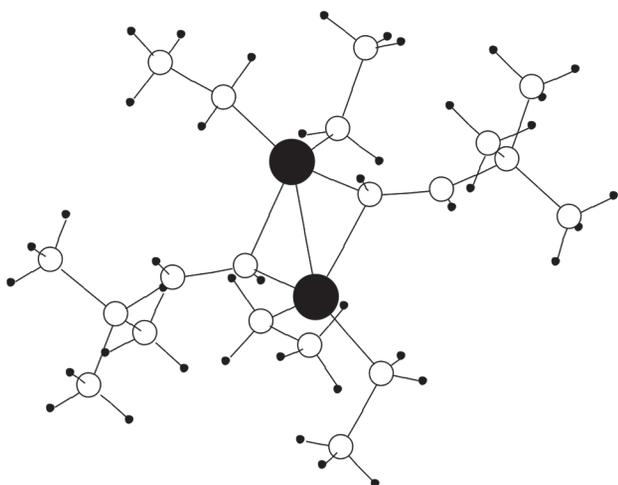


Рис. 4. Молекула бис( $\mu$ -*t*-бутилэтилиден)-тетраэтил-диалюминия  $Al_2Et_4(\mu-t-Bu-CH=CH)_2$ . Большие черные кружки – атомы алюминия, белые – атомы углерода, маленькие черные кружки – атомы водорода.

структуры, содержащие 51 атом алюминия, которые образуют агостические взаимодействия с атомами водорода. Последние входят в состав группировок, содержащих как  $sp^3$ - (метильные и метиленовые группировки), так и  $sp^2$ -гибридные атомы углерода (фенильные, винильные и аллильные фрагменты). Примером может служить структура соединения ( $\mu_4$ -карбидо)( $\mu$ -триизопропилфосфинимид- $N,N'$ )( $\mu$ -метил)( $\eta^5$ -инденил)гексаметилтри-алюминий-титан ( $Al_3TiCMe_7(NP(i-Pr)_3)(C_9H_7)$ ) {QORTOG} [23], в которой между атомами H(46) метильной группировки и Al(2) реализуется агостическое взаимодействие с характеристиками  $d(Al-H) = 2.21 \text{ \AA}$ ,  $\Omega(Al-H) = 15.4\%$ .

На рис. 3г представлено ( $r$ ,  $\phi$ )-распределение для контактов атомов алюминия, участвующих в агостических взаимодействиях  $Al \cdots H-C$ . Из рис. 3г видно, что подавляющая часть атомов H, вовлеченная в реализацию контактов  $Al \cdots H-C$ , располагается между полуокружностями, отвечающими взаимодействиям  $Al-C$  и  $Al/H$ . Радиус контактной кривой, отвечающей агостическим взаимодействиям  $Al \cdots H$ , составляет  $\sim 2.36(21) \text{ \AA}$ .

Приведенные в табл. 3 данные свидетельствуют о неравнозначности связей  $Al-Al$ , образованных атомами алюминия в различных степенях окисления. Например, комплексы  $Al^{3+}C_3Al$ , входящие в состав двух структур, представлены биядерными кластерами ( $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенил)-трис(пентафторфенил)диалюминий ( $C_6F_5)_3AlAl(C_5Me_5)$  {GUNWIP} [20] и ( $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенил)-три-*t*-бутилдиалюминий ( $CMe_3)_3AlAl(C_5Me_5)$  {SEPWOA} [24]. Кластерная связь в обсуждаемых структурах представляет собой двухэлектронную двухцентровую

связь ( $2e2c$ -связь), образованную за счет неподеленной электронной пары атома Al(I) и вакантной орбитали атома Al(III) [20, 24]. Помимо кластерной связи атомы Al(III) в соединении  $(CMe_3)_3AlAl(C_5Me_5)$  образуют три связи с атомами углерода трех трет-бутильных групп, в то время как в  $(C_6F_5)_3AlAl(C_5Me_5)$  такие связи реализуются с атомами углерода трех пентафторфенильных групп. В обеих структурах атом Al(I) образует связь с  $\eta^5$ -пентаметилциклопентадиенид-анионом. Телесные углы, отвечающие взаимодействиям  $Al-Al$  в комплексах  $AlC_3Al$ , лежат в диапазоне 12.8–16.3%. В то же время связям в комплексах  $AlC_4Al_m$  ( $m = 1-3$ ), включающим в свой состав исключительно атомы  $Al^{3+}$ , отвечают довольно низкие величины телесного угла, лежащего в диапазоне 2.9–5.9%, тогда как в комплексах, содержащих субвалентный атом алюминия, значениям  $\Omega(Al-Al)$  соответствует диапазон 11.0–16.3%.

Комплексы  $AlC_4Al_m$ , где  $m = 2$  или 3, входят в состав двух структур –  $(AlMe)_8(CCH_2Ph)_5(C\equiv C-Ph)$  [16] {QENPAU} и  $(AlEt)_7(CCH_2Ph)_4(C\equiv C-Ph)H$  [17] {CUGJET}. В первой структуре атомы алюминия образуют кубический кластер  $Al_8$ , в то время как во второй структуре кластер  $Al_7$  можно представить в виде одношапочной треугольной призмы. Образование кластеров  $Al_8$  и  $Al_7$  объясняется авторами [16, 17] возникновением многоцентровых двухэлектронных связей, подобных связям  $V-V$  в молекулах бороводородов.

В то же время вопрос о существовании кластерных связей  $A-A$ , где  $A = Al^{3+}$ , в биядерных комплексах остается открытым. Согласно [1], биядерные комплексы  $Al^{3+}$  можно описать двумя способами, используя два типа связывания. Первый вариант предполагает наличие в обсуждаемых соединениях двух  $2e3c$ -связей, реализующихся между атомами алюминия и мостиковыми атомами углерода. В таком случае кластерная связь  $Al-Al$  отсутствует. Второй вариант связывания подразумевает комбинацию одной  $2e2c$ -связи  $Al-Al$  и одной  $2e4c$ -связи между атомами входящих в состав 1,3-диалюминациклобутанового фрагмента.

Согласно методу пересекающихся секторов [7], комплексам  $AlC_4Al$  отвечают биядерные кластеры, в которых каждый атом Al образует четыре связи с атомами углерода, при этом две связи являются концевыми и две – мостиковыми. В целом, в таком кластере два атома алюминия координируют шесть атомов углерода. На рис. 4 представлен пример такого биядерного кластера. В структуре бис( $\mu$ -*t*-бутилэтилиден)тетраэтилдиалюминия [25] {UNICAQ} атомы Al образуют кластерную связь  $Al-Al$  и координируют два *t*-бутилэтилиденильных монодентатных мостиковых лиганда (тип координации  $M^2$ ) и четыре этильных

Таблица 4. Некоторые характеристики комплексов Al(III)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>\*

RefCode	Атомы Al	$d(\text{Al}-\text{Al})$ , Å	$d(\text{Al}-\text{C})$ , Å	$\angle\text{CAIC}$ , град	$\angle\text{AlCAI}$ , град	$\Omega(\text{Al}-\text{Al})$ , %	Мостиковый лиганд	Тип перекр. Al-Al
BOFNOA	Al(1)	2.669	2.042	97.7	81.7 75.6	4.1	CH <sub>2</sub>	П <sub>3</sub>
			2.180					
	Al(2)		2.039	98.0				
			2.174					
DIHLAI	Al(1)	2.784	2.045	99.8	80.2	4.1	Cp	П <sub>3</sub>
EMALIN	Al(1)	2.664	2.167	102.8	77.2	4.6	Ph	П <sub>3</sub>
MOVZAZ	Al(2)	2.627	2.016	102.2	79.2 74.9	5.4	CH <sub>3</sub>	П <sub>3</sub>
			2.219					
	Al(3)		2.104	103.6				
			2.095					
MURQUL	Al(1)	2.593	2.096	103.6	76.4	5.5	CH <sub>3</sub>	П <sub>3</sub>
	Al(2)	2.587	2.098	104.2	75.8	5.9	CH <sub>3</sub>	П <sub>3</sub>
QACLUD	Al(1)	2.641	2.135	103.3	76.7	5.4	Ph-CH=C-SiMe <sub>3</sub>	П <sub>3</sub>
QEMWIO	Al(1)	2.572	2.145	101.5	75.3 75.3	5.8	CH <sub>3</sub>	П <sub>3</sub>
			2.127					
	Al(2)		2.067	105.7				
			2.083					
TPHNAL10	Al(1)	2.701	2.178	103.5	76.5	5.1	Ph	П <sub>3</sub>
UHICAQ	Al(1)	2.663	2.104	101.6	78.5 78.3	4.5	CH <sub>2</sub>	П <sub>3</sub>
			2.104					
	Al(2)		2.105	101.2				
			2.117					
BOCYAT	Al(1)	2.818	2.129	98.1	81.9	2.7	Tol	П <sub>1</sub>
FIMHIU	Al(1)	2.845	2.037	93.1	86.9	1.2	C≡C	П <sub>1</sub>
HALWEX	Al(1)	3.030	2.224	88.3	91.7	—	C≡C-Ph	—
HEWDAP	Al(1)	2.833	2.031	99.5	80.6	3.1	CH <sub>2</sub>	П <sub>1</sub>
QEWZUO	Al(2)	2.807	2.449	89.2	79.8 84.2	3.4	Cp	П <sub>1</sub>
			2.019					
	Al(3)		2.042	97.0				
			2.164					
RAQXIR	Al(2)	2.906	1.995	80.5	72.7 88.8	3.2	Cp	П <sub>1</sub>
			2.777					
	Al(3)		2.155	97.7				
			2.015					
VAHJIZ	Al(1)	2.879	2.032	90.7	87.3 87.2	1.1	C≡C	П <sub>1</sub>
			2.129					
	Al(2)		2.141	90.2				
			2.040					
VUJJUG	Al(2)	2.845	2.539	87.6	76.0 84.9	3.1	Cp	П <sub>1</sub>
			2.018					
	Al(3)		2.037	97.2				
			2.192					

\*  $d(\text{Al}-\text{Al})$  – расстояние между атомами алюминия,  $\angle\text{CAIC}$  – угол между мостиковыми атомами углерода и атомом алюминия,  $\angle\text{AlCAI}$  – угол между атомами алюминия и мостиковым атомом углерода,  $\Omega(\text{Al}-\text{Al})$  – телесный угол общей грани ПВД двух атомов алюминия, Cp – циклопентадиенил, Ph – фенил, Tol – толил, КХФ – кристаллохимическая формула.

радикала, являющихся монодентатными концевыми лигандами (тип координации  $M^1$ ). Обозначение типов координации дано в соответствии с [26]. Согласно [26], такому комплексу соответствует кристаллохимическая формула (КХФ)

$A_2M_2^2M_4^1$ , где  $A = Al$ . Поскольку в подобных кластерах атомы алюминия координируют лишь С-донорные лиганды, условимся далее обозначать такие комплексы формулой  $Al_2C_6$ .

На основании кристаллохимического анализа было установлено, что из 18 комплексов  $Al(III)_2C_6$ , в состав 17 входят атомы Al, ПВД которых имеют общую грань, отвечающую контактам Al–Al (табл. 4). Из 17 указанных контактов Al–Al лишь 10 характеризуются типом перекрытия  $\Pi_3$  [22], что следует рассматривать как существование химического взаимодействия между атомами алюминия. Согласно данным табл. 4, наличие или отсутствие химической связи между атомами Al(III) определяется геометрическими характеристиками четырехчленного цикла  $Al_2^{III}C_2$ . Согласно полученным данным, кластерная связь образуется между атомами алюминия, если расстояния  $d(Al–Al)$  и  $d(Al–C)$  не превышают 2.78 и 2.22 Å соответственно. При этом величины валентных углов  $\angle CAIC$  лежат в диапазоне  $97.7^\circ–105.7^\circ$ ,  $\angle AICAl$  – в диапазоне  $74.9^\circ–81.7^\circ$ . Отклонение значений угла  $\angle CAIC$  в меньшую или угла  $\angle AICAl$  в большую сторону приводит к росту расстояния  $d(Al–Al)$  и, соответственно, к невозможности образования кластера. Так, в случае структуры бис( $\mu_2$ -фенилэтинилен)-тетраметилдиалюминия  $Al_2Me_4(C\equiv CC_6H_5)_2$  [27] {HALWEX} значения параметров  $d(Al–Al) = 3.03$  Å,  $\angle CAIC = 88.3^\circ$  и  $\angle AICAl = 91.7^\circ$  приводят к отсутствию общей грани ПВД у двух атомов Al, входящих в состав одного комплекса. Величина  $\Omega(Al–Al)$  в кластерах  $Al_2C_6$  лежит в диапазоне 4.1–5.9%. На наш взгляд, рассматриваемые в [1] модели электронного строения комплексов  $Al_2^{III}C_6$ , следует использовать не как комбинацию, а как два самостоятельных способа описания кластерных и некластерных структур  $Al_2^{III}C_6$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода разбиения кристаллического пространства с помощью ПВД атомов позволяет выявлять абсолютно все контакты между атомами в структурах кристаллов, а не только наиболее значимые, что, в частности, дало возможность охарактеризовать кластерные связи Al–Al, не характерные для трехвалентного атома алюминия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 746 с. [Elschenbroich C. Organometallics. Teubner Verlag, 2008.]
2. Aguirre-Diaz L.M., Reinares-Fisac D., Iglesias M. et al. // Coord. Chem. Rev. 2017. V. 335. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.003>
3. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2017).
4. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Russ. J. Coord. Chem. 1999. T. 25. № 7. С. 453. [Блатов В.А., Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 7. С. 483.]
5. Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденмоб В.Л. Современная кристаллография в 4-х томах. Т. 1. М.: Наука, 1979. С. 161.
6. Medley J.H., Fronczek F.R., Ahmad N. et al. // J. Crystallogr. Spectrosc. Res. 1985. V. 15. № 2. P. 99.
7. 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., Серезжин В.Н. // Коорд. химия. 2000. Т. 26. № 12. С. 903.]
8. Wolf R., Hoppe R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1985. V. 528. № 9. P. 129. <https://doi.org/10.1002/zaac.19855280914>
9. Блатов В.А., Серезжин В.Н. // Коорд. химия. 1997. Т. 23. № 3. С. 192.
10. Uhl W., Er E., Hübner O., Himmel H.J. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2008. V. 634. № 12. P. 2133. <https://doi.org/10.1002/zaac.200800156>
11. Fisher J.D., Budzelaar P.H.M., Shapiro P.J. et al. // Organometallics. 1997. V. 16. № 5. P. 871. <https://doi.org/10.1021/om9610049>
12. Shevchenko A.P., Serezhkin V.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2004. V. 78. № 10. P. 1598. [Шевченко А.П., Серезжин В.Н. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. № 10. С. 1817.]
13. Серезжин В.Н., Блатов В.А., Шевченко А.П. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163.
14. Serezhkin V.N., Byslaev Yu.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 1997. V. 42. № 7. P. 1064. [Серезжин В.Н., Буслаев Ю.А. // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1180.]
15. Серезжин В.Н., Серезжина Л.Б. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 3. С. 182.
16. Gorden J.D., Macdonald C.L.B., Cowley A.H. // Chem. Commun. 2001. V. 37 № 1. P. 75. <https://doi.org/10.1039/B007341P>
17. Schulz S., Kuczkowski A., Schuchmann D. et al. // Organometallics. 2006. V. 25. № 22. P. 5487. <https://doi.org/10.1021/om060676o>
18. Burns C.T., Shapiro P.J., Budzelaar P.H.M. et al. // Organometallics. 2000. V. 19. № 17. P. 3361. <https://doi.org/10.1021/om000173x>
19. Dohmeier C., Schnöckel H., Schneider U. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 1993. V. 32. № 11. P. 1655. <https://doi.org/10.1002/anie.199316551>
20. Блатов В.А., Польшкин В.А., Серезжин В.Н. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 3. С. 457.

21. *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. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. С. 2036.]
22. *Kickham J.E., Guerin F., Stewart J.C. et al.* // Organometallics. 2001. V. 20. № 6. P. 1175. <https://doi.org/10.1021/om001047w>
23. *Uhl W., Breher F.* // Organometallics. 2000. V. 19. № 22. P. 4536. <https://doi.org/10.1021/om000244s>
24. *Uhl W., Breher F., Lützen A., Saak W.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. № 2. P. 406.
25. *Uhl W., Er E., Hepp A. et al.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2009. V. 2009. № 22. P. 3307. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900264>
26. *Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al.* // Acta Crystallogr. 2009. V. 65B. № 1. P. 45. <https://doi.org/10.1107/S0108768108038846>
27. *Uhl W., Breher F., Haddadpour S. et al.* // Z. Anorg. Allg. Chem. 2004. V. 630. № 15. P. 1839. <https://doi.org/10.1002/zaac.200400150>
28. *Hair G.S., Cowley A.H., Gorden J.D. et al.* // Chem. Commun. 2003. № 3. P. 424. <https://doi.org/10.1039/B210024J>