

# Донорно-акцепторные комплексы кислоты Льюиса Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с пиридином и диэтиловым эфиром.

А. С. Завгородний<sup>1</sup>, М. А. Крюкова<sup>1</sup>, А. Ю. Тимошкин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии  
Email: a.zavgorodny@spbu.ru

Впервые получены и охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов донорно-акцепторные комплексы кислоты Льюиса Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с пиридином и диэтиловым эфиром. Атом галлия в комплексах находится в тригонально-пирамидальном окружении с валентными углами, значительно отличающимися от тетраэдрических, что свидетельствует о затруднённой перестройке молекулы кислоты Льюиса из свободного состояния в геометрию донорно-акцепторного комплекса.

## ВВЕДЕНИЕ

Кислоты Льюиса играют ключевую роль во многих областях современной химии. Они широко используются в качестве катализаторов [1,2], например, в реакциях Дильса-Альдера [3], Фриделя-Крафтса [4], реакциях миграции сульфоксильной группы [5] или при энантиоселективном синтезе асимметричных соединений [6], как компоненты разделённых Льюисовских пар [7], для стабилизации реакционноспособных катионов путем образования слабо координированных анионов [8].

После публикации работы Кроссинга, посвященной кислоте Льюиса Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> [9], широкое внимание привлекли кислоты Льюиса с объёмными фторсодержащими электронакцепторными заместителями, методы дизайна которых были рассмотрены в ряде теоретических работ [10 – 14]. В последнее время был синтезирован ряд подобных кислот, например, B(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H)<sub>3</sub>, B(C<sub>6</sub>F<sub>3</sub>H<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [15] B(C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [16], B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(2-(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>) [17], Al[OC(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> [18], Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> и Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> [19].

Понимание химических свойств кислоты Льюиса включает рассмотрение не только свободной кислоты, но также её донорно-акцепторных комплексов с основаниями Льюиса. Образование таких комплексов приводит к отчетливым структурным изменениям. В 2022 г. были описаны комплексы Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с CH<sub>3</sub>CN, *t*-BuNC, ТГФ и РМез [20]. В настоящей работе рассмотрены синтез и структурные особенности донорно-акцепторных комплексов Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> с пиридином и диэтиловым эфиром, их сходства и отличия от полученных ранее донорно-акцепторных комплексов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку большая часть используемых в работе реагентов и получаемых продуктов крайне чувствительна к кислороду и влаге воздуха, все синтетические работы выполняли в инертной атмосфере сухого аргона с использованием перчаточного бокса Inertlab 2GB или линии Шленка. Продажные  $\text{GaCl}_3$  (Alfa Aesar, 99.999%),  $\text{NaNH}_2$  (Sigma Aldrich, 98%),  $n\text{BuLi}$  (Acros, 2.5M раствор в гексане),  $\text{C}_6\text{F}_6$  (TCI Chemicals, 99.0%) использовали без дополнительной очистки. Диэтиловый эфир, толуол («Вектон»), пиридин («Реахим») осушали над натрием и перегоняли в инертной атмосфере на линии Шленка, дегазировали на линии Шленка и выдерживали над активированными цеолитами марки 4 Å не менее суток. Дихлорметан («Невареактив») и  $\text{CCl}_4$  («ЭКОС-1») осушали над гидридом кальция и перегоняли в инертной атмосфере на линии Шленка, дегазировали на линии Шленка и выдерживали над активированными цеолитами марки 4 Å не менее суток.

**Внимание:  $n\text{BuLi}$  может самовоспламеняться на воздухе. Реакции, в которых образуется  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Li}$  следует проводить при температуре  $-78^\circ\text{C}$ , поскольку при более высоких температурах он взрывоопасен [21].**

Измерение спектров ЯМР проводили на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE 400 с использованием  $\text{SiMe}_4$  и  $\text{CFCl}_3$  в качестве стандартов.

В эксперименте по рентгеновской дифракции монокристаллов данные были получены с использованием дифрактометров Rigaku «XtaLAB Synergy» ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ , детектор типа HyPix-6000) и Rigaku (Oxford Diffraction) «SuperNova XtaLAB» с использованием монохроматизированного излучения дифрактометра  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\text{Cu-K}_\alpha$ ,  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$ , детектор типа HyPix-3000) при 100 К. Эмпирическая коррекция поглощения была применена в программном комплексе CrysAlisPro [22] с использованием сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Используя пакет программного обеспечения Olex2 [23], структуры были решены с помощью программы решения структур ShelXT [24] с использованием внутренней фазировки и уточнена с помощью пакета уточнения ShelXL [25] с использованием минимизации методами комбинированного поиска глобальных и локальных экстремумов и уточнена методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении. Все атомы водорода были локализованы в геометрически рассчитанные положения и были уточнены в изотропном приближении в модели «наездника».

Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджскую базу кристаллографических данных (CCDC №2389597-2389599) и может быть получен по ссылке

[www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), по электронной почте [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk) или путём обращения в Кембриджский центр кристаллографических данных (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033).

В записи формул, используемых в этой работе, мы используем два разных символа для обозначения связей между разными молекулами в соединении. Точка используется для обозначения донорно-акцепторной связи между кислотой Льюиса и основанием Льюиса, подчёркивая особенность этой связи. Астериск нами используется для обозначения включения молекул растворителя в структуру кристаллосольвата.

**Синтез соединений.** Синтез  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  проводили в три этапа по методике, описанной в литературе [19]. На первом этапе был синтезирован прекурсор  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ . На втором этапе проводили реакцию замещения водорода на литий в прекурсоре. На третьем этапе проводили взаимодействие литированного прекурсора с трихлоридом галлия с образованием целевого соединения. Схема синтеза кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  представлена на рис. 1.

**Синтез  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .** В атмосфере аргона к раствору 8.5452 г  $\text{NaNH}_2$  (219.11 ммоль, 4.5 экв.) в 100 мл ТГФ прилили 18.4 мл (36.36 г, 195.5 ммоль, 1 экв.) гексафторбензола при помощи капельной воронки при перемешивании в течение 20 минут. Раствор прокипятили с обратным холодильником в течение трех часов. После остывания раствора колбу открыли на воздух и прилили 150 мл дистиллированной воды. Затем, добавляя концентрированную соляную кислоту, довели pH раствора до 4, контролируя pH с помощью универсальной индикаторной бумаги. Раствор перенесли на делительную воронку и отделили органическую фазу от водной, трижды промыв 125 мл диэтилового эфира. Эфирный раствор осушили над безводным сульфатом натрия в течение суток, после чего отфильтровали. Растворитель удалили на роторном испарителе. Оставшийся продукт в виде красного масла перенесли в колбу Шленка и пересублимировали под вакуумом на погружной холодильник при нагревании дна колбы на масляной бане до  $90^\circ\text{C}$ . Полученный грязно-белый твердый продукт собрали в атмосфере аргона и пересублимировали вторично с образованием чистого белого вещества  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Выход  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  составил 19.5274 г (0.056 моль, 57.4%).

Раствор соединения  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  в  $\text{CDCl}_3$  был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.20$  м.д. (s, NH);  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -153.88$  м.д. (2F, m),  $\delta = -162.66$  м. д. (3F, m, m-F и p-F)).

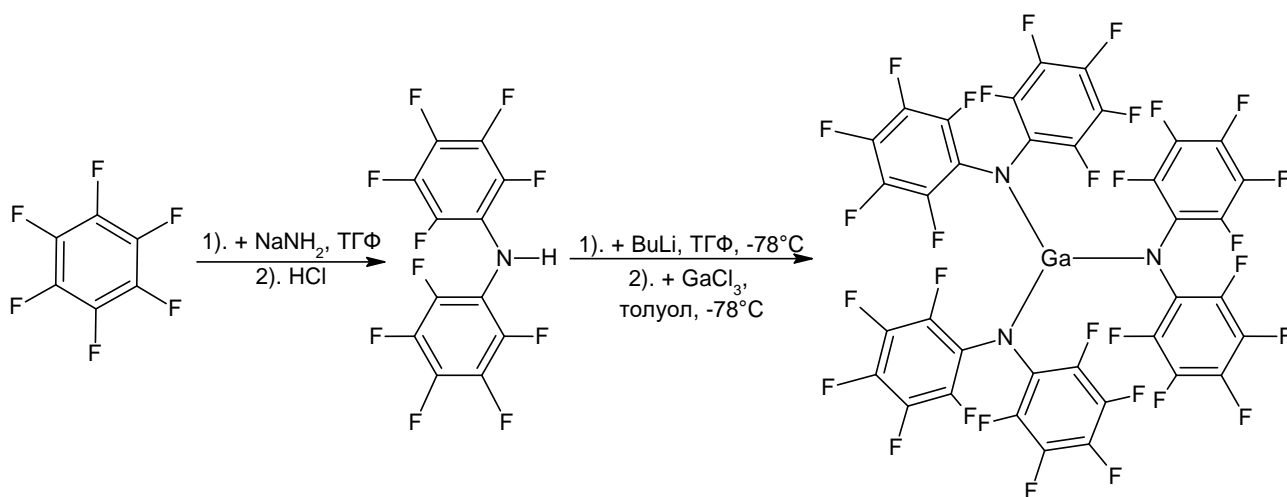


Рис. 1. Синтез кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .

**Синтез  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .** 781 мг  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (2.237 ммоль, 3 экв.) растворили в 25 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ . К раствору прилили 0.9 мл раствора  $n\text{-BuLi}$  в гексане с концентрацией 2.5 моль/л (2.25 ммоль, 3 экв.). Раствор перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение часа, после чего к нему добавили раствор 132 мг  $\text{GaCl}_3$  (0.750 ммоль, 1 экв.) в 5 мл толуола. Смесь перемешивали при охлаждении в течение часа. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, после чего в течение часа нагрели до  $80 - 90^\circ\text{C}$  и выдержали при этой температуре в течение 17 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через порошок целита в атмосфере аргона при  $70^\circ\text{C}$ . Бесцветный раствор поместили в холодильник при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . В течение нескольких дней из раствора образовались бесцветные кристаллы. Холодный раствор декантировали, кристаллы промыли двумя порциями по 10 мл холодного гексана. Выход составил 452 мг (0.406 ммоль, 54.4%). Раствор полученной кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в  $\text{CDCl}_3$  охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  (сигнал, соответствующий амину  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  отсутствовал) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -150.73$  м.д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 19.54$  Гц, o-F),  $\delta = -157.72$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 21.41$  Гц, p-F),  $\delta = -160.54$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 19.67$  Гц, m-F)).

**Синтез комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$**  проводили путём добавления избытка пиридина к раствору кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в толуоле, дихлорметане и четырёххлористом углеводе при различных режимах охлаждения раствора в течение длительного времени. Успехом завершился эксперимент, в котором к раствору 34 мг (31 мкмоль)  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в 2 мл  $\text{CCl}_4$  приливали 40 мг пиридина (506 мкмоль), после чего раствор постепенно охлаждали до  $-30^\circ\text{C}$  в течение нескольких месяцев. Образовавшиеся бесцветные кристаллы представляют из себя сольват  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py} \cdot 2\text{CCl}_4$ . Кристаллы были охарактеризованы методом

рентгеноструктурного анализа.

В других случаях образовывались аморфные или поликристаллические белые осадки, непригодные для РСА. Тем не менее, продукты взаимодействия кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с пиридином во всех трёх растворителях были растворены в  $\text{CDCl}_3$  и исследованы методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Во всех спектрах наблюдается один и тот же набор сигналов:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 8.62$  м. д. (2H, d,  $J(\text{HH}) = 5.52$  Гц, o-H(py)),  $\delta = 8.20$  м. д. (1H, t,  $J(\text{HH}) = 7.76$  Гц, p-H(py)),  $\delta = 7.65$  м. д. (2H, dd,  $J(\text{HH}) = 6.22$  Гц,  $J(\text{HH}) = 7.70$  Гц, m-H(py)),  $\delta = 5.20$  м. д. (s,  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ );  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -148.29$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 23.87$  Гц, o-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -153.90$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 11.80$  Гц,  $J(\text{FF}) = 16.89$  Гц, o-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -159.88$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 22.19$  Гц, p-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -162.64$  м. д. (3F, m, p-F и m-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -162.95$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 23.59$  Гц, m-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ ). Сигналы в спектрах принадлежат комплексу  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  (они заметно отличаются от сигналов как свободной кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , так и свободного пиридина) и  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  – продукту его гидролиза (как и исходная кислота, комплекс чрезвычайно чувствителен к влаге). Соотношение интенсивностей сигналов комплекса и продуктов его гидролиза меняется от спектра к спектру и зависит от внешних факторов – герметичности ЯМР-ампулы и времени нахождения её вне инертной атмосферы.

**Синтез комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$**  проводили путём непосредственного взаимодействия реагентов. К раствору  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  добавляли диэтиловый эфир. Поскольку интерес представляла структура образующегося комплекса были предприняты многочисленные попытки вырастить монокристаллы  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  из растворов с использованием различных растворителей (толуол, дихлорметан, четырёххлористый углерод) и режимов роста кристаллов. Удачными оказались два эксперимента.

В первом случае к раствору 34 мг (31 мкмоль)  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в 2.5 мл толуола приливали 30 мг (405 мкмоль) диэтилового эфира, после чего раствор охладил до  $-10^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение суток. Образовавшиеся кристаллы представляют из себя сольват  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ . Во втором случае к раствору 35 мг (31 мкмоль)  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в 1 мл дихлорметана приливали 34 мг (459 мкмоль) диэтилового эфира, после чего раствор охладил до  $-10^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре в течение двух недель. Образовавшиеся кристаллы соответствуют составу  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . В обоих случаях кристаллы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Оба продукта, а также непригодный для РСА образец, полученный при добавлении к 34 мг (31 мкмоль)  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  в 2 мл  $\text{CCl}_4$  30 мг (405 мкмоль) диэтилового эфира, растворили в

$\text{CDCl}_3$  и исследовали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Для образцов, полученных из дихлорметана и толуола наблюдалось разложение кислоты Льюиса, видимо, попавшими в систему следами воды:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.30$  м. д. (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(\text{HH}) = 7.00$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.01$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), спектр соответствует амину  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$  и некоординированному эфиру;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -153.88$  м. д. (2F, m, o-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -162.67$  м. д. (3F, m, p-F и m-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )). Для образца, полученного в растворе  $\text{CCl}_4$  наблюдался следующий набор сигналов:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(\text{HH}) = 7.02$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.02$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), спектр соответствует некоординированному эфиру;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -150.72$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 25.51$  Гц, o-F),  $\delta = -157.71$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 22.35$  Гц, p-F),  $\delta = -160.52$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 15.57$  Гц,  $J(\text{FF}) = 37.23$  Гц, m-F), спектр соответствует свободной кислоте  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ ). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что несмотря на наличие комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в твёрдой фазе, в растворе комплекс полностью диссоциирует на свободные кислоту и основание Льюиса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим структуры донорно-акцепторных комплексов, установленные в настоящей работе. Кристаллографические данные представлены в таблице 1. Молекула  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py} \cdot 2\text{CCl}_4$  представлена на рис. 1.

Представляет интерес сравнение экспериментальной кристаллической структуры сольвата донорно-акцепторного комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py} \cdot 2\text{CCl}_4$  с расчётной структурой этого  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  в газовой фазе, полученной ранее [26]. Обращают на себя внимание сразу несколько различий. В экспериментальной структуре наблюдаются гораздо более короткие связи Ga-N, чем в расчётной: донорно-акцепторная связь короче на  $0.06 \text{ \AA}$ , а связи металла с декафтордифениламиногруппами короче на  $0.02 \text{ \AA}$ . Уменьшение длин связей в кристалле по сравнению с расчётными данными может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями [27]. Существенная разница наблюдается и в значениях валентных углов. В расчётной структуре углы N-Ga-N, где ни один из атомов азота не принадлежит пиридиновому кольцу, составляют  $111.04^\circ$ ,  $111.21^\circ$  и  $114.17^\circ$ , а их сумма  $336.4^\circ$ . В экспериментальной структуре углы составляют  $104.09^\circ$ ,  $116.30^\circ$  и  $124.34^\circ$ , а их сумма  $344.7^\circ$ , что уже ближе к  $360^\circ$ , чем к сумме трёх тетраэдрических углов ( $328.41^\circ$ ). Для углов N-Ga-N( $\text{C}_6\text{F}_5$ )<sub>2</sub>, где один из атомов азота принадлежит пиридину, квантово-химические расчёты предсказывают значения  $100.25^\circ$ ,  $100.45^\circ$  и  $119.14^\circ$ , то есть два угла заметно меньше тетраэдрических, но один близок к  $120^\circ$ , в то время как в экспериментальной структуре

наблюдаются величины углов  $94.92^\circ$ ,  $105.76^\circ$  и  $110.11^\circ$ , то есть наоборот, один из углов лишь менее, чем на  $1^\circ$  превышает тетраэдрический, а другой угол близок к  $90^\circ$ . При этом расчёты предсказывают сохранение  $\pi$ -взаимодействия между всеми тремя парами пентафторфенильных колец, с расстоянием между кольцами около  $3.4 \text{ \AA}$  в каждой паре, в то время как в экспериментальной структуре параллельными остаются лишь два из шести колец.

Таблица 1. Кристаллографические данные и экспериментальные условия получения структур для комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .

Комплекс	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{CCl}_4$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$
№CCDC	2389599	2389598	2389597
Брутто-формула	$\text{C}_{41}\text{H}_5\text{GaF}_{30}\text{N}_4\cdot 2(\text{CCl}_4)$	$\text{C}_{40}\text{H}_{10}\text{GaF}_{30}\text{N}_3\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_{40}\text{H}_{10}\text{GaF}_{30}\text{N}_3\text{O}$
Молекулярная масса	1500.83	1280.36	1188.23
Температура, К	99.9(7)	100.00(11)	100.00(10)
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P 2_1/n$	$P 2_1/n$	$P -1$
a, Å	11.7086(1)	17.7586(2)	11.8227(7)
b, Å	19.0273(2)	12.3373(2)	12.9245(6)
c, Å	22.7923(3)	21.4973(2)	15.6956(6)
$\alpha$ , °	90	90	79.932(4)
$\beta$ , °	92.592(1)	102.820(1)	76.159(5)
$\gamma$ , °	90	90	73.944(5)
Объём ячейки, Å <sup>3</sup>	5072.54(8)	4592.5(1)	2222.6(2)
Z	4	4	2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.965	1.852	1.776
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	6.041	2.368	2.390
F(000)	2912.0	2520.0	1160.0
Размеры кристалла, мм	0.12×0.1×0.08	0.18×0.14×0.10	0.15×0.12×0.1
Излучение	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
Интервал углов $2\theta$ , °	6.054 – 138.566	5.854 – 138.42	5.838 – 134.994
Индексы h, k, l	-14 ≤ h ≤ 14 -22 ≤ k ≤ 23 -27 ≤ l ≤ 27	-21 ≤ h ≤ 21 -14 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18
Количество отражений	55645	42327	26280
Независимые отражения	9428 [ $R_{\text{int}} = 0.0738$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0441$ ]	8514 [ $R_{\text{int}} = 0.0499$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0337$ ]	7946 [ $R_{\text{int}} = 0.1682$ , $R_{\text{sigma}} = 0.1133$ ]
GOF	1.034	1.025	1.401
$R_{\text{hkl}} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0559$ , $wR_2 = 0.1501$	$R_1 = 0.0346$ , $wR_2 = 0.0737$	$R_1 = 0.1174$ , $wR_2 = 0.3349$
$R_{\text{hkl}}$ (по всем данным)	$R_1 = 0.0664$ , $wR_2 = 0.1585$	$R_1 = 0.0421$ , $wR_2 = 0.0769$	$R_1 = 0.1427$ , $wR_2 = 0.3733$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	1.44/-1.02	0.36/-0.46	1.84/-1.75

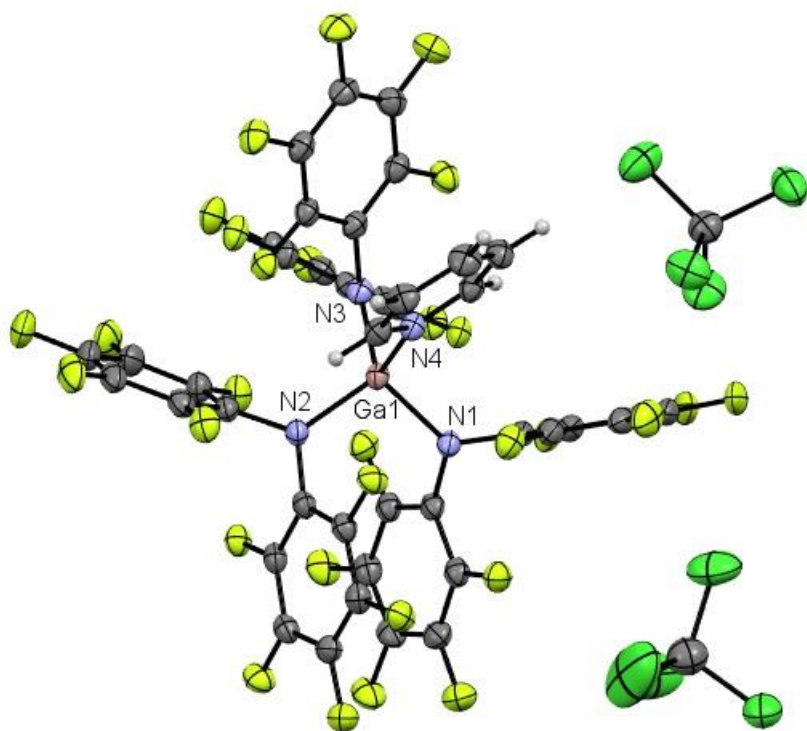
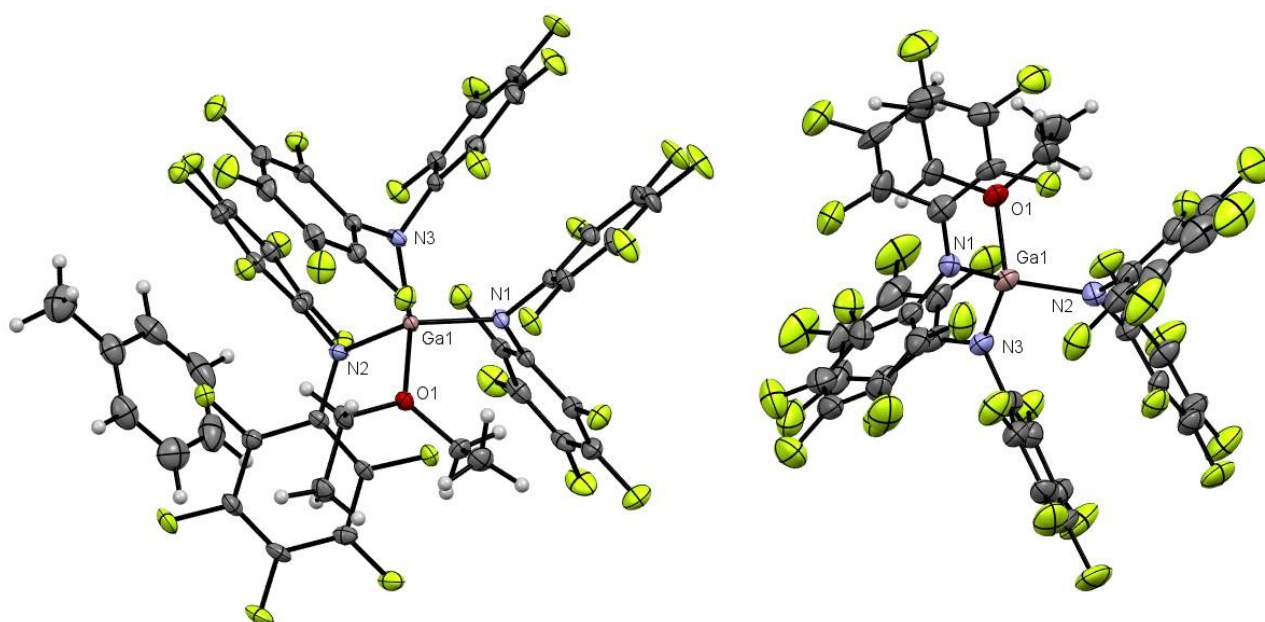


Рис. 2. Структура соединения  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Py \cdot 2CCl_4$  в кристалле. Розовый эллипсоид соответствует атому галлия, синие эллипсоиды – атомам азота, чёрные – углерода, жёлтые – фтора, зелёные – хлора, белые сферы – водорода.



а) б)  
Рис. 3. Структура соединений  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O \cdot C_6H_5CH_3$  (а) и  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O$  (б) в кристалле. Розовые эллипсоиды соответствует атомам галлия, синие – атомам азота, чёрные – углерода, жёлтые – фтора, красные – кислорода, белые сферы – водорода.

Комплекс кислоты  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  с диэтиловым эфиром кристаллизуется из толуола в виде кристаллосольвата  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O \cdot C_7H_8$  (рис. 2,б), а из дихлорометана в виде непосредственно  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$  (рис. 2,а). При этом при осаждении из раствора в дихлорометане получают кристаллы более низкого качества, поэтому структура комплекса,



не содержащего в упаковке молекул растворителя, определена с большим значением фактора достоверности. Большинство известных донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (с ацетонитрилом, ТГФ, триметилфосфином) также кристаллизуются в виде кристаллосольватов [20], что позволяет предположить, что наличие молекул растворителя в структуре стабилизирует кристаллическую фазу.

В обоих случаях геометрические параметры молекул донорно-акцепторных комплексов очень схожи друг с другом, а также на геометрические параметры молекулы донорно-акцепторного комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{ТГФ}$ , кристаллизующемся так же в виде сольвата  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{ТГФ} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  [20]. Встраивание в кристаллическую структуру молекул толуола, практически не влияет на геометрические параметры молекулы донорно-акцепторного комплекса, хотя и значительно меняет параметры элементарной ячейки кристалла. Количество структурных единиц в ячейке и её объём возрастают вдвое, меняется пространственная группа и сингония кристалла. При этом параметры элементарных ячеек кристаллосольватов донорно-акцепторных комплексов с диэтиловым эфиром и тетрагидрофураном оказываются практически одинаковыми: длины рёбер элементарной ячейки  $a$ ,  $b$  и  $c$  отличаются на  $0.5645(9) \text{ \AA}$  (3.18%),  $0.0461(5) \text{ \AA}$  (0.37%) и  $0.1182(9) \text{ \AA}$  (0.55%) соответственно; углы  $\beta$  отличаются на  $0.087(4)^\circ$  (0.085%); объёмы ячейки в кристалле сольвата  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  больше, чем в кристалле  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{ТГФ} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  на  $152.4(2) \text{ \AA}^3$  (3.3%) [20].

Для определения структурных особенностей комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с пиридином и диэтиловым эфиром были проанализированы данные, полученные в этой работе, в сравнении с литературными данными для свободной кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и её комплексов с ацетонитрилом, *трет*-бутилизонитрилом, тетрагидрофураном и триметилфосфином [19,20]. Выбранные геометрические параметры свободной кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и её комплексов представлены в табл. 2.

Наблюдается значительное удлинение связей Ga–N при переходе от некоординированной кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (средняя длина связи –  $1.823(5) \text{ \AA}$ ) к её донорно-акцепторным комплексам. Средняя длина связей Ga–N в комплексе с ацетонитрилом составляет  $1.879(4) \text{ \AA}$ , в комплексе с диэтиловым эфиром –  $1.902(7) \text{ \AA}$ , а в комплексе с пиридином –  $1.904(3) \text{ \AA}$ . Таким образом, связи Ga–N удлиняются на  $0.08(1) \text{ \AA}$  в комплексах с диэтиловым эфиром и пиридином.

Таблица 2. Экспериментальные структурные параметры кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и её комплексов ( $\text{D} = \text{O}$  в случае  $\text{Et}_2\text{O}$  и ТГФ,  $\text{N}$  в случае  $\text{Py}$  и  $\text{AN}$ ,  $\text{C}$  в случае  $t\text{-BuNC}$  и  $\text{P}$  в случае  $\text{PMe}_3$ ).

Соединение \ Параметр	$d(\text{Ga-N}), \text{Å}$	$d(\text{Ga-D}), \text{Å}$	$\angle(\text{N-Ga-N}), ^\circ$	$\Sigma\angle(\text{N-Ga-N}), ^\circ$	$\angle(\text{D-Ga-N}), ^\circ$
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ [19]	1.796(5); 1.826(4); 1.848(5)	–	114.3(2); 122.7(2); 123.0(2)	360.0(6)	–
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}^a$	1.897(7); 1.907(7); 1.917(6)	2.004(5)	104.2(3); 114.9(3); 124.1(3)	343.2(9)	94.3(2); 107.4(2); 111.3(2)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8^a$	1.897(2); 1.903(2); 1.907(2)	1.994(1)	103.51(7); 114.21(7); 123.85(8)	341.6(2)	93.67(7); 106.41(7); 115.26(7)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{ТГФ} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ [20]	1.889(2); 1.898(2); 1.901(2)	1.978(1)	104.12(7); 116.58(7); 123.58(7)	344.3(2)	93.46(7); 106.91(7); 110.83(7)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py} \cdot 2\text{CCl}_4^a$	1.897(3); 1.907(3); 1.908(3)	2.020(3)	104.1(1); 116.3(1); 124.3(1)	344.7(3)	94.9(1); 105.8(1); 110.1(1)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{AN} \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ [20]	1.875(4); 1.876(4); 1.887(4)	2.009(7)	112.7(2); 114.2(2); 118.4(4)	345.3(8)	100.2(2); 103.7(2); 105.1(2)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot t\text{-BuNC}$ [18]	1.882(2); 1.883(2); 1.885(2)	2.074(2)	110.67(9); 113.98(9); 119.76(9)	344.4(3)	100.76(9); 104.55(9); 104.81(9)
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3 \cdot \frac{1}{2}\text{C}_7\text{H}_8$ [20]	1.929(2)	2.438(1)	109.64(7)	328.9(2)	109.31(7)

a – настоящая работа.

Длины донорно-акцепторных связей в комплексах увеличиваются при изменении донорного атома в ряду  $\text{O} < \text{N} < \text{C} < \text{P}$  в соответствии с увеличением ковалентных радиусов донорных атомов [28]. Следует отметить, что связь  $\text{Ga-O}$  в комплексе с ТГФ (1.978(1) Å) заметно короче, чем в комплексах с диэтиловым эфиром (1.994(1) и 2.004(5) Å), а связь  $\text{Ga-N}$  в комплексе с ацетонитрилом (2.009(7) Å) короче, чем в комплексе с пиридином (2.020(3) Å), несмотря на то, что пиридин (донорное число Гутмана (ДЧ) 33.1) является более сильным донором, чем ацетонитрил (ДЧ = 14.1), а ТГФ и диэтиловый эфир обладают практически одинаковой донорной способностью (ДЧ(ТГФ) = 20.0; ДЧ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) = 19.2) [29]. Ранее было показано, что длины связи в комплексах пентахлорида сурьмы с ацетонитрилом и пиридином совпадают в пределах погрешности, хотя ацетонитрил является более слабым донором [30]. Также следует отметить, что длина связи  $\text{Al-N}$  в комплексе  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$  короче, чем в комплексе  $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NEt}_3$ , несмотря на то что хлорид алюминия является более сильной кислотой Льюиса, чем бромид алюминия [31].

Во всех рассмотренных в настоящей работе донорно-акцепторных комплексах координационное число атома галлия равно 4, однако окружение атома далеко от тетраэдрического. Валентные углы  $\text{E}'\text{-E-E}'$  ( $\text{E} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{O}, \text{N}, \text{C}$ ) внутри акцепторного

фрагмента комплекса значительно больше тетраэдрических, часто приближаются к  $120^\circ$  и близки к соответствующим углам в свободных кислотах (сумма трёх валентных углов составляет  $340 - 345^\circ$ ), а два из трёх углов D–E–E' (E = Al, Ga; E' = O, N, C; D = O, N), соответственно, значительно меньше тетраэдрических, в случае комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{ТГФ}$  один из углов приближается к  $90^\circ$ . Подобная тригонально-пирамидальная структура свидетельствует о значительных затруднениях в изменении геометрии атома элемента 13-й группы при переходе от свободной кислоты к донорно-акцепторному комплексу. Единственным исключением служит комплекс  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ , для в котором окружение атома галлия практически идеально тетраэдрическое [20].

Особенность кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  – это внутримолекулярное  $\pi$ -взаимодействие между шестью пентафторфенильными кольцами, попарно расположенными практически параллельно на расстоянии порядка  $3.5 \text{ \AA}$ . Эта особенность частично сохраняется и в комплексах  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  – в каждом из них, кроме комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ , где, как и в свободной кислоте, все шесть колец расположены попарно параллельно, два из шести пентафторфенильных колец располагаются параллельно друг другу. Примечательно, что в комплексах  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  расстояния между пентафторфенильными кольцами даже меньше, чем в свободной кислоте Льюиса – примерно  $3.2 - 3.25 \text{ \AA}$  – в то время как в структуре  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  они составляют  $\sim 3.5 \text{ \AA}$  [19].

Таким образом, при образовании донорно-акцепторных комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  претерпевает значительные структурные изменения, что согласуется с высокими энергиями перестройки этой кислоты Льюиса при образовании донорно-акцепторных комплексов с пиридином ( $84 \text{ кДж/моль}$ ) и ацетонитрилом ( $49 \text{ кДж/моль}$ ) по данным квантово-химических расчётов [26].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Геометрия донорно-акцепторных комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  схожа с геометрией комплексов этой кислоты Льюиса: с ацетонитрилом, *трет*-бутилизонитрилом, тетрагидрофураном. Окружение атома галлия в донорно-акцепторных-комплексах, более близкое к тригонально-пирамидальному, чем к тетраэдрическому, свидетельствует о существенных затруднениях при комплексообразовании, связанных с перестройкой кислоты из геометрии свободного состояния в геометрию комплекса. При этом частично изменяется характер внутримолекулярных взаимодействий в кислоте Льюиса: исчезают короткие

контакты между атомами фтора и галлия, уменьшается количество пентафторфенильных колец, вовлечённых в  $\pi$ -взаимодействия друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта РФФИ-DFG, проект РФФИ №21-43-04404. Авторы благодарят ресурсный парк СПбГУ за доступ к оборудованию ресурсных центров СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования» и «Магнитно-резонансные методы исследования».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Corma, H. García. Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis // *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 4307–4366. <https://doi.org/10.1021/cr030680z>
2. J. Becica, G.E. Dobereiner. The roles of Lewis acidic additives in organotransition metal catalysis // *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*, 2055–2069. <https://doi.org/10.1039/c8ob02856g>
3. F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media // *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *3*, 439–455. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200102\)2001:3%3C439::AID-EJOC439%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200102)2001:3%3C439::AID-EJOC439%3E3.0.CO;2-B)
4. K. Suyama, K. Matsumoto, T. Katsuki. Asymmetric Lewis Acid Catalysis of Aluminum (Salalen) Complexes: Friedel-Crafts Reaction of Indole // *Heterocycles*, **2009**, *77*, 817–824. <https://doi.org/10.1002/chin.200927108>
5. A.J. Flynn, A. Fordband, A.R. Maguire. Synthetic and Mechanistic Aspects of Sulfonyl Migrations // *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, *18*, 2549–2610. <https://doi.org/10.1039/c9ob02587a>
6. H. Pellissier. Enantioselective Magnesium-Catalyzed Transformations // *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 4750–4782. <https://doi.org/10.1039/c7ob00903h>
7. D.W. Stephan. Frustrated Lewis Pairs // *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 10018–10032. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06794>
8. I.M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing. Taming the Cationic Beast: Novel Developments in the Synthesis and Application of Weakly Coordinating Anions // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 13982–14024. <https://doi.org/10.1002/anie.201710782>
9. L.O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing. Simple Access to the Non-Oxidizing Lewis Superacid  $\text{PhF} \rightarrow \text{Al}(\text{ORF})_3(\text{RF}=\text{C}(\text{CF}_3)_3)$  // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7659–7663. <https://doi.org/10.1002/anie.200800783>
10. P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb. An Extensive Set of Accurate Fluoride Ion Affinities for p-Block Element Lewis Acids and Basic Design Principles for Strong Fluoride Ion Acceptors // *ChemPhysChem*, **2020**, *21*, 987–994. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000244>
11. A.Y. Timoshkin, K. Morokuma. Novel group 13 Lewis superacids and 13-15 donor-acceptor cryptands for hydrogen activation: a theoretical study // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*, 14911–14916. <https://doi.org/10.1039/c2cp41795b>
12. L.A. Mück, A.Y. Timoshkin, G. Frenking. Design of Neutral Lewis Superacids of Group 13 Elements // *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 640–646. <https://doi.org/10.1021/ic202152h>
13. T. Thorwart, L. Greb. Reversible C – H bond silylation with a neutral silicon Lewis acid //

- Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 11237–11242. <https://doi.org/10.1039/d3sc03488g>
14. L. Greb. Lewis Superacides: Classifications, Candidates, and Applications // *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17881–17896. <https://doi.org/10.1002/chem.201802698>
  15. T. Kaehler, R.L. Melen. Comparative study of fluorinated triarylalanes and their borane counterparts // *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2021**, *100595*, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100595>
  16. L.A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C.G. Reuter, Y.V. Vishnevskiy, B. Neumann, H.-G. Stammle, N.W. Mitzel. Tris(perfluorotolyl)borane – A Boron Lewis Superacid // *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 8578–8582. <https://doi.org/10.1002/anie.201704097>
  17. J.L. Carden, A. Dasgupta, R.L. Melen. Halogenated triarylboranes: synthesis, properties and applications in catalysis // *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*, 1706–1725. <https://doi.org/10.1039/C9CS00769E>
  18. J.F. Kögel, A.Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork, J. Beckmann. Al(OCAr<sup>F</sup>)<sub>3</sub> – a thermally stable Lewis superacid // *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 8178–8183. <https://doi.org/10.1039/c8sc02981d>
  19. J.F. Kögel, D.A. Sorokin, A. Khvorost, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer. The Lewis superacid Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> and its higher homolog Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> – structural features, theoretical investigation and reactions of a metal amide with higher fluoride ion affinity than SbF<sub>5</sub> // *Chem. Sci.*, **2017**, *9*, 245–253. <https://doi.org/10.1039/c7sc03988c>
  20. J.F. Kögel, D.A. Sorokin, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer. Lewis acid – base adducts of Al(N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and Ga(N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> – structural features and dissociation enthalpies // *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 4829–4835. <https://doi.org/10.1039/d2dt00003b>
  21. E.G. Delany, S. Kaur, S. Cummings, K. Basse, D.J.D. Wilson, J.L. Dutton. Revisiting the perfluorinated trityl cation // *Chem. Eur. J.*, **2019**, *25*, 5298 – 5302. <https://doi.org/10.1002/chem.201806110>
  22. CrysAlisPro, 1.171.41.206a (release 127-106-2012). Oxford, UK: Rigaku Oxford Diffraction, **2021**.
  23. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*, 339–341. <https://doi.org/10.1107/S0021889808042726>
  24. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination // *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, *71*, P 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
  25. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL // *Acta Crystallogr. Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, *71*, 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
  26. A.S. Zavgorodnii, A.V. Pomogaeva, A.Y. Timoshkin. Complexes of the Lewis Acid Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> with Acetonitrile and Pyridine // *Rus. J. Gen. Chem.*, **2020**, *90*, 2305–2311. <http://doi.org/10.1134/s1070363220120130>
  27. K.R. Leopold, M. Canagaratna, J.A. Phillips. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere // *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*, 57–64. <https://doi.org/10.1021/ar9501151>
  28. B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez. Covalent radii revisited // *Dalton Trans.*, **2008**, *21*, 2832–2838. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
  29. V. Gutmann. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds // *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*, 225–255. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)82045-7](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)82045-7)
  30. E.I. Davydova, A. Virovets, E. Peresyphkina, I.V. Kazakov, A.Y. Timoshkin. Structures of

molecular complexes of  $\text{SbCl}_5$  with pyridine and acetonitrile: equal bond lengths, different stability // *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, **2020**, *69*, 84–90. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2726-6>

31. A.Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T.N. Sevastianova, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, C. Graßl, A.V. Butlak. Do Solid-State Structures Reflect Lewis Acidity Trends of Heavier Group 13 Trihalides? Experimental and Theoretical Case Study // *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*, 11602–11611. <https://doi.org/10.1021/ic301507c>