

Санкт - Петербургский Государственный Университет

Институт химии

На правах рукописи

Казаков Игорь Владимирович

**Структура, термическая устойчивость и
парообразование комплексов тригалогенидов металлов 13
группы с лигандами на основе пиридина**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

*Научный руководитель:
к.х.н., доцент Тимошкин А.Ю.*

Санкт – Петербург

2017 г.

Оглавление

Список сокращений и определений	3
Введение	4
Глава 1. Обзор литературы	7
1.1 Кристаллические структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) с азотдонорными лигандами на основе пиридина.....	9
1.2 Термическое поведение комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) с лигандами на основе пиридина.....	12
Глава 2. Экспериментальная часть	17
2.1 Методы исследования.....	17
2.1.1 Масс-спектрометрический метод.....	17
2.1.2 Рентгеноструктурный анализ монокристаллов	19
2.2 Синтез и очистка соединений	20
2.2.1 Синтез и очистка исходных доноров и акцепторов	20
2.2.2 Синтез комплексов и выращивание монокристаллов в среде неводных растворителей.....	21
2.2.3 Синтез комплексов и выращивание монокристаллов в вакуумированных системах	22
2.3 Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов.....	26
2.3.1 Структуры комплексов InBr_3Py_n ($n=1-3$)	26
2.3.2 Структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) с 2-аминопиридином.....	28
2.3.3 Структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$) с 2-аминометилпиридином и терпиридином.....	34
2.4 Результаты масс-спектрометрического исследования.....	38

2.4.1 Масс-спектры пара над донорами и акцепторами, входящими в состав изучаемых комплексов	38
2.4.2 Масс-спектры пара над MX_3Py ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$).....	39
2.4.3 Масс-спектры пара над InBr_3Py_n ($n = 2-3$)	41
2.4.4 Масс-спектры пара над MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$).....	44
2.4.5 Масс-спектры пара над MX_3amPy ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$).....	46
2.4.6 Масс-спектры пара над MX_3Terpy ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$).....	52
Глава 3. Обсуждение результатов	54
3.1 Структурные особенности комплексов $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$, MX_3aPy и GaX_3amPy , $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$)	54
3.2 Влияние природы акцептора на структуру и термическое поведение комплексов.....	58
3.3 Влияние дентатности лиганда на структуру и термическое поведение комплексов.....	63
Выводы	66
Список литературы.....	68
Приложение	78

Список сокращений и определений

2,2'biPy – 2,2'-бипиридил

4,4'biPy – 4,4'-бипиридил

4ampy – 4-аминометилпиридин

amPy – 2-аминометилпиридин

aPy – 2-аминопиридин

btaH – 1,2,3-бензотриазол

bmpmfa – 2,6-бис(1-метилэтил)-N-(2-пиридинилметил)фениламин

DAB – N,N'-бис(2,6-диизопропилфенил)диазобутадиен

dmbpy – 4,4'-диметил-2,2'-бипиридил

dipp-TIP – 2,6-диизопропилфенил-тетракис(имино)пирецен

en - этилендиамин

L, LL, LLL - моно-, би-, тридентатные азотдонорные лиганды

MX₃ – тригалогенид металла 13 группы, M = Al, Ga, In; X = Cl, Br

Py – пиридин

Pyz – пиразин

Terpy – 2,2':6',2''-терпиридин

tmen – тетраметилэтилендиамин

tmpip – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин

Летучесть – способность вещества переходить в пар при той или иной температуре. В настоящей работе количественно характеризуется температурой, при которой давление насыщенного пара соединения достигает определенного значения.

Термическая устойчивость комплекса – устойчивость по отношению к процессам: диссоциации комплекса на лиганд и тригалогенид металла, элиминирования галогеноводорода или пиролиза лиганда.

Введение

Поведение комплексных соединений при нагревании относится к числу актуальных проблем, решение которых обладает как теоретической, так и практической значимостью. Знания о летучести и термической диссоциации донорно-акцепторных комплексов в газовой фазе важно для понимания природы донорно-акцепторных взаимодействий. С практической точки зрения, информация о термической устойчивости комплексов необходима при выборе условий получения тонких пленок и наноструктурированных полупроводниковых материалов методом осаждения из газовой фазы с применением комплексных соединений в качестве прекурсоров. Широкие возможности варьирования структур донорно-акцепторных комплексов при замене донорной и (или) акцепторной части молекул представляют интерес для развития структурно-термодинамического подхода, заключающегося в установлении взаимосвязи между термическим поведением и кристаллической структурой. Развитие структурно-термодинамического подхода позволяет обобщить знания о структурах и переходе комплексов в газовую фазу, а в дальнейшем и прогнозировать поведение комплексов при нагревании.

Среди комплексов с наибольшей прочностью донорно-акцепторной связи выделяются соединения тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами. Структурные особенности и термическое поведение этих комплексов в основном изучены на примере соединений MX_3 ($\text{M} = \text{Al} - \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с монодентатными лигандами. Небольшое количество работ, посвященных термической устойчивости комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с полидентатными азотдонорными лигандами, не позволяет провести анализ влияния донора и акцептора на структуру и летучесть комплексов.

В настоящей работе проведен синтез донорно-акцепторных соединений трихлоридов и трибромидов алюминия, галлия и индия с моно- и полидентатными лигандами на основе пиридина, установлена структура и охарактеризованы процессы парообразования ряда комплексов.

Цель диссертационной работы – выявить влияние центрального атома металла, галогена и дентатности лиганда на структуру и термическое поведение комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами на основе пиридина.

Задачи:

1. Синтезировать донорно-акцепторные комплексы трихлоридов и трибромидов Al, Ga, In с пиридином, 2-аминопиридином, 2-аминометилпиридином, терпиридином состава 1:1.
2. Установить структуру комплексов методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.
3. Методом масс-спектрометрии охарактеризовать процессы парообразования комплексов.

Объекты исследования. В качестве акцепторов выбраны трихлориды и трибромиды Al, Ga, In, что позволяет выявить влияние металла 13 группы и замены атомов хлора на атомы брома на структуру и процессы парообразования донорно-акцепторных комплексов. Донорами выбраны пиридин (рис. 1а), 2-аминопиридин (рис. 1б), 2-аминометилпиридин (рис. 1в) и 2,2':6',2"-терпиридин (рис. 1г). Варьирование дентатности лиганда от 1 до 3 позволяет проследить закономерности изменения структуры и термических свойств соответствующих комплексов MX_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{Py}, \text{aPy}, \text{amPy}, \text{Terpy}$).

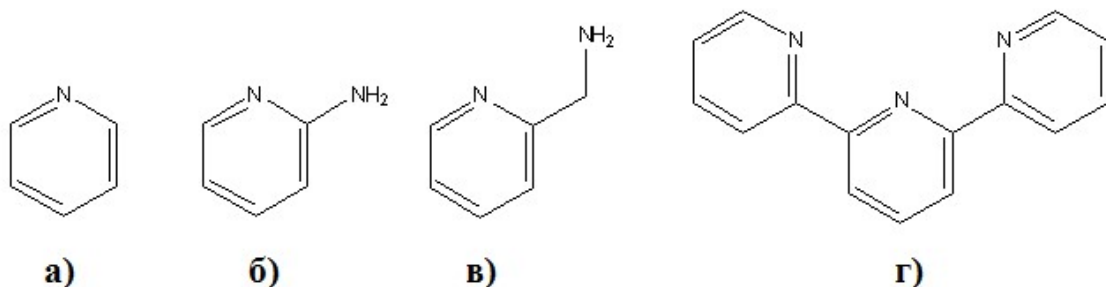


Рисунок 1. Донорные молекулы, исследованные в настоящей работе: а) пиридин (Py); б) 2-аминопиридин (aPy); в) 2-аминометилпиридин (amPy); г) 2,2':6',2"-терпиридин (Terpy).

На защиту выносятся следующие результаты:

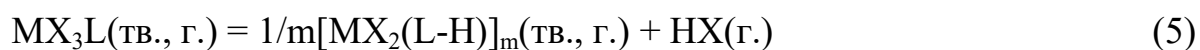
1. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов 14 новых соединений InBr_3Py , $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$, InBr_3Py_3 , AlCl_3aPy , AlBr_3aPy , $\text{Al}_2\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$, GaCl_3aPy , GaBr_3aPy , $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$, InBr_3aPy , GaCl_3amPy , GaBr_3amPy , $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$, $\text{GaBr}_3\text{Terpy}$.

2. Качественный состав пара над соединениями MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с донорными молекулами Py , aPy , amPy , Terpy состава 1:1 при различных температурах.

3. Закономерности влияния природы металла, галогена и дентатности лиганда на структуру, летучесть и термическую устойчивость комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с полидентатными азотдонорными лигандами на основе пиридина.

Глава 1. Обзор литературы

При нагревании ДА комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами возможно протекание следующих процессов: сублимация комплекса (1), газофазная термическая диссоциация (2), конгруэнтная термическая диссоциация (3), инконгруэнтная термическая диссоциация (4), элиминирование галогеноводорода (5).



Преимущественное протекание одного из приведенных выше процессов зависит от температуры, термодинамических и кинетических параметров.

Сублимация комплекса (1) сопровождается затратами энергии на преодоление дисперсионного и электростатического взаимодействий, разрыва водородных и (или) ковалентных связей, которые вносят основной вклад в энергию кристаллической решетки.

Важной характеристикой донорно-акцепторных комплексов является энергия донорно-акцепторной связи. Она близка к энтальпии газофазной реакции образования комплекса $\text{A}(\text{г.}) + \text{D}(\text{г.}) = \text{AD}(\text{г.})$, взятой с обратным знаком, в тех случаях, когда структурная перестройка молекул донора и акцептора при образовании донорно-акцепторного соединения не сопровождается значительным изменением энергии [1]. Результаты квантово-химических расчетов (B3LYP/pVDZ) процесса газофазной диссоциации комплексов MBr_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{L} = 4\text{-аминометилпиридин}$) [2] свидетельствуют о малом изменении структуры донорной молекулы при образовании донорно-акцепторной связи как с атомом азота аминогруппы, так и с атомом азота пиридинового кольца. В работе [2] отмечено, что энтальпия газофазной диссоциации MBr_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{L} = 4\text{-аминометилпиридин}$) практически не зависит от способа координации молекулы донора. При

образовании донорно-акцепторной связи наибольшему изменению подвергаются молекулы акцептора MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$): происходит изменение геометрии от плоской к искаженно-тетраэдрической и удлинение связей M-X [1-4]. В работе [4] приведены квантово-химические расчеты (B3LYP/TZVP) энергии перестройки молекул MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) при образовании комплексов с тетраэдрической геометрией, которые достаточно близки: AlCl_3 - 79.0, GaCl_3 - 74.5, AlBr_3 - 73.6, GaBr_3 - 70.2 кДж/моль соответственно. Таким образом, для комплексов MX_3L энергия донорно-акцепторной связи будет равна энтальпии газовой диссоциации комплекса на компоненты за вычетом энергии структурной перестройки молекулы тригалогенида металла 13 группы. Достаточно близкие энергии перестройки молекул MX_3 при образовании донорно-акцепторной связи позволяют считать энтальпию диссоциации (образования) комплекса в газовой фазе мерой его устойчивости по отношению к процессу 2 (с. 7).

Ромм с соавторами [5] установили, что энтальпия реакции $\text{A}(\text{г.}) + \text{D}(\text{г.}) = \text{AD}(\text{г.})$ обратно пропорциональна длине связи металл-лиганд с учетом ковалентного радиуса атомов акцептора и донора:

$$-\Delta H = a_2/[r_{\text{DA}} - a_1 \cdot (r_{\text{D}} + r_{\text{A}})] \quad (6)$$

Здесь, ΔH – изменение энтальпии реакции образования комплекса в газовой фазе; a_1 и a_2 эмпирические параметры ($a_1 = 0.901 \pm 0.007$; $a_2 = 21.6 \pm 1.6$ кДж*Å/моль); r_{DA} - длина донорно-акцепторной связи, Å; $(r_{\text{D}} + r_{\text{A}})$ - сумма ковалентных радиусов атомов донора и акцептора.

Дальнейшие исследования на примере комплексов MX_3Pu ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) показали [4], что присутствие водородных связей в кристаллах влияет на длину донорно-акцепторной связи. Проведенный в работе [6] анализ структур и термического поведения молекулярных комплексов тетраоксида титана показал, что термическая устойчивость в большей степени определяется особенностями кристаллической структуры, чем энергией донорно-акцепторной связи.

Как правило, необратимый процесс элиминирования галогеноводорода (5) ограничивает верхний температурный предел существования комплексов. В результате квантово-химических расчетов (B3LYP/LANL2DZ (d,p)) на примере комплексов MX_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $\text{L} = \text{NH}_3, \text{en}$) показано, что реакции диссоциации на компоненты термодинамически более выгодны по сравнению с элиминированием галогеноводорода [7].

Таким образом, сопоставление кристаллических структур комплексов с термодинамическими параметрами процессов 1-5 (с. 7) приводит к необходимости анализа многих факторов, например, состава и строения донора и акцептора, длин связей металл-лиганд и дополнительных взаимодействий в кристаллах комплексов. Перейдем к рассмотрению известных кристаллических структур комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами.

1.1 Кристаллические структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с азотдонорными лигандами на основе пиридина

Наиболее изучены комплексы тригалогенидов металлов 13 группы с пиридином с соотношением донор:акцептор от 1:1 до 1:3. AlCl_3Py [8], AlBr_3Py , GaCl_3Py , GaBr_3Py [4] - молекулярные соединения с тетраэдрическим окружением атома металла (рис. 2а). Среди MX_3Py_2 известны только комплексы с ионным типом кристаллической решетки $[\text{MCl}_2\text{Py}_4]^+[\text{MCl}_4]^-$ ($\text{M} = \text{Al}$ [9], Ga [10]). Атом металла имеет октаэдрическое окружение в катионе и тетраэдрическое в анионе (рис. 2б). AlCl_3Py_3 [9], InI_3Py_3 [11] и кристаллосольваты $\text{InCl}_3\text{Py}_3 \cdot \text{Py}$ [12], $\text{InBr}_3\text{Py}_3 \cdot \text{Py}$ [13] обладают молекулярным типом кристаллической решетки с искаженным ос-октаэдрическим окружением атома металла (рис. 2в). Отметим, что кристаллические структуры комплексов InX_3Py_2 неизвестны.

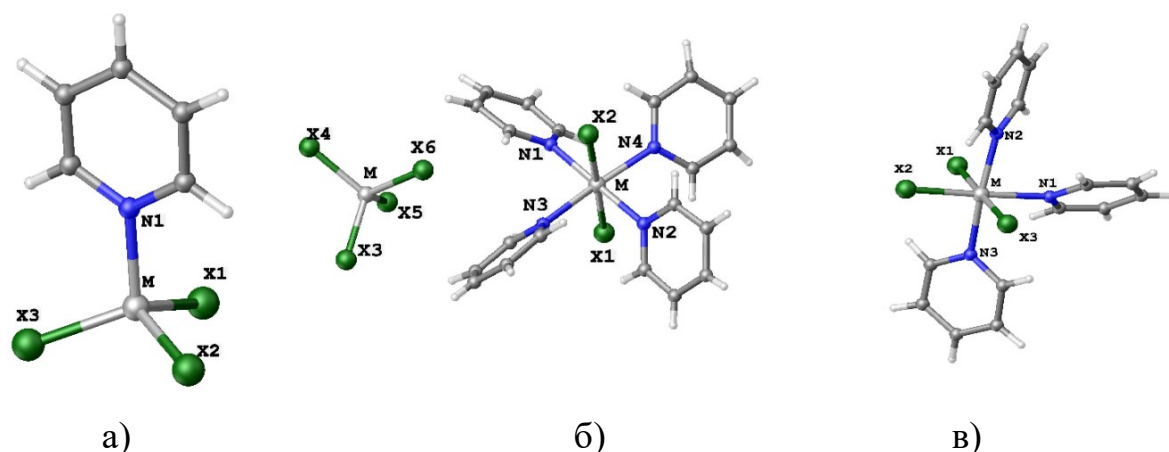


Рисунок 2. Структура комплексов в кристалле: а) MX_3Py
 б) $[\text{MCl}_2\text{Py}_4]^+[\text{MCl}_4]^-$ в) MX_3Py_3

Тип кристаллической решетки комплексов с бидентатными лигандами во многом зависит от структуры лиганда. Аналогичный $[\text{GaCl}_2\text{Py}_4]^+[\text{GaCl}_4]^-$ [10] тип кристаллической решетки реализуется в соединениях $[\text{GaCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ [14] и $[\text{GaCl}_2(\text{dmbpy})_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ [15]. Со стерически объемными бидентатными лигандами образуются комплексы с молекулярным типом кристаллической решетки и геометрией искаженной тригональной бипирамиды: $(\text{InX}_3)_2(\text{dipp-TIP})$ [16], $[\text{InBr}_3(\text{DAB})] \cdot (\text{OEt}_2)_{0.5}$ [17], $\text{AlCl}_3\text{bmpmfa}$ [18]. Комплексы MX_3LL с нехелатными бидентатными лигандами склонны к образованию полимерных цепочек - таких как в комплексах тригалогенидов алюминия и галлия с 4,4'-бипиридилем [19] и пиразином [20, 21] с общей формулой $(\text{MX}_3\text{LL})_\infty$. Для комплексов MX_3 с тридентатными хелатными лигандами характерен [22-27] молекулярный тип кристаллической решетки с искаженным октаэдрическим окружением центрального атома металла. В зависимости от строения лиганда, образуются как ос-изомеры [22-24], так и гран-изомеры [25-27].

В работе [4] на примере комплексов алюминия и галлия MX_3Py показано незначительное влияние замены атомов хлора на атомы брома на длину ДА связи в кристалле. Для выявления влияния замены атомов хлора на атомы брома в комплексах тригалогенидов 13 группы с азотдонорными лигандами был проведен поиск пар $\text{MCl}_3\text{L} - \text{MBr}_3\text{L}$ (L - азотдонорный лиганд) [28]. В

таблице 1 приведены длины донорно-акцепторных связей d_{M-N} и их увеличение при замене атомов хлора на атомы брома в комплексах: $\Delta = d_{M-N}(MBr_3L) - d_{M-N}(MCl_3L)$.

Таблица 1. Длины связей d_{M-N} , Å в кристаллах комплексов MX_3 с азотодонорными лигандами.

Комплекс	X = Cl	X = Br	Δ	КЧ	Лит.
AlX_3Py	1.930(2)	1.935(3)	0.005(3)	4	[4, 8]
AlX_3tmpip	2.007(3)	2.009(3)	0.002(4)	4	[29]
$AlX_3N(SnMe_3)_3$	1.870(10)	1.919(8)	0.049(13)	4	[30]
GaX_3Py	1.966(2)	1.979(2)	0.013(3)	4	[4]
$GaX_3N_3SiMe_3$	1.994(7)	2.022(15)	0.028(16)	4	[31, 32]
$GaX_3N(SnMe_3)_3$	1.950(7)	1.954(1)	0.004(7)	4	[30]
$InX_3N(SnMe_3)_3$	2.148(6)	2.158(8)	0.010(10)	4	[30]
$(GaX_3Pyz)_\infty$	2.2112(15)	2.262(6)	0.051(6)	5	[21]
$GaX_3(btaH)_2$	2.169(2)	2.212(3)	0.043(4)	5	[33, 34]
$(InX_3)_2(dipp-TIP)$	2.309(3)	2.411(3)	0.102(3)	5	[16]
	2.438(3)	2.383(3)	-0.055(3)		

Анализ данных в таблице 1 свидетельствует, что для тетраэдрических комплексов тригалогенидов алюминия, галлия и индия с азотдонорными лигандами замена атомов хлора на атомы брома оказывает незначительное влияние на d_{M-N} . Кроме $AlX_3N(SnMe_3)_3$ и GaX_3Py , длины связей M-N совпадают в пределах 3σ . Напротив, немногочисленные примеры пар комплексов с координационным числом металла равным 5 свидетельствуют о заметном влиянии галогена на длину донорно-акцепторной связи.

Массив накопленных в литературе кристаллографических данных комплексов MX_3 с азотдонорными лигандами на основе пиридина не позволяет в полной мере выявить влияние состава и строения донора и акцептора на кристаллическую структуру. Влияние замены атомов хлора на атомы брома не установлено для комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с октаэдрической геометрией. Нет примеров, где при фиксированном азотдонорном лиганде можно проследить влияние атома металла на структуру комплексов в кристаллах. Изменение структуры комплексов при увеличении

дентатности лиганда представлено единственным примером: GaCl_3Py [4], $[\text{GaCl}_2(2,2'\text{-bipy})_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$ [14], $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ [23]. Поскольку кристаллическая структура в значительной степени определяет протекание тех или иных процессов при нагревании, перейдем к рассмотрению известных закономерностей и термодинамических параметров протекания процессов сублимации (1, с. 7) и диссоциации (2-4, с. 7).

1.2 Термическое поведение комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с лигандами на основе пиридина

Летучесть комплексов в настоящей работе характеризуется температурой, при которой давление насыщенных паров комплексов равно определенной величине. Метод тензиметрии является одним из прямых методов определения давления паров соединений. Авторы работ по тензиметрическому исследованию комплексов MX_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [35-38] отмечают совместное протекание процессов сублимации или испарения и термической диссоциации на компоненты. Поскольку квантово-химические расчеты (B3LYP/TZVP) свидетельствуют об увеличении энтропии при газофазной диссоциации комплексов MX_3Py [4], с ростом температуры степень диссоциации комплексов MX_3Py увеличивается, что затрудняет определение давления насыщенного пара комплекса необходимостью учета взаимодействия компонентов газовой фазы с комплексом в конденсированном состоянии и проведения дополнительных экспериментов в области ненасыщенного пара.

Полагая близкие величины энтропии процесса сублимации для изоструктурных комплексов MX_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), для сопоставления летучести можно воспользоваться величиной энтальпии сублимации. Калориметрический метод позволяет прямо измерять энтальпию сублимации комплекса. Поскольку для проведения калориметрического эксперимента необходимо относительно невысокое (~ 1 мм рт.ст.) давление паров исследуемого вещества, то метод позволяет исследовать процесс сублимации при более низких температурах, чем тензиметрический метод. Понижение температуры эксперимента позволяет существенно уменьшить вклад процесса диссоциации комплекса на

компоненты в измеряемую величину теплового эффекта. Приведенные в работе [39] энтальпии сублимации комплексов MX_3Py ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) сведены в таблицу 2. Анализ данных таблицы 2 указывает на меньшую летучесть комплексов MCl_3Py по сравнению с MBr_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).

Таблица 2. Величины энтальпий сублимации $\Delta H^\circ_{298}(\text{субл.})$, кДж/моль для MX_3Py ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) [39].

Комплекс	$\Delta H^\circ_{298}(\text{субл.})$, кДж/моль
AlCl_3Py	128.4±2.3
AlBr_3Py	109.4±2.1
GaCl_3Py	106.0±6.0
GaBr_3Py	99.0±3.0

Известно, что для MX_3Py_n ($n=2-3$) термодинамически более выгодны реакции отщепления лиганда (процессы 3 - 4, с. 7), что делает невозможным прямое определение энтальпии сублимации комплексов [35]. Переход комплексов MX_3 с бидентатными азотдонорными лигандами в газовую фазу в основном исследован масс-спектрометрическим методом [2, 40-42].

В таблице 3 приведены энтальпии газовой диссоциации (2) комплексов MX_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), полученные на основании термохимических циклов из данных калориметрических измерений [39], тензиметрических исследований [35], квантово-химических расчетов (B3LYP/TZVP) [4]. Оценка по эмпирическому уравнению 6 (с. 8) [5] проведена с использованием радиусов атома азота пиридинового кольца 0.70(1) , Al – 1.26(4), Ga – 1.26(3) Å соответственно [43] и длин донорно-акцепторных связях комплексов MX_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), определенных методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов [4, 8].

Таблица 3. Величины энтальпий газофазной диссоциации $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{дисс.})$, кДж/моль для MX_3Py ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$).

Комплекс	T/X цикл [39]	Тензиметрически [35]	Квантово-химически (B3LYP/TZVP) [4]	Уравнение (6) [5]
AlCl_3Py	164±7	149±9	147.6	132±11
AlBr_3Py	162±7	149±9	137.1	128±11
GaCl_3Py	153±10	132±8	122.0	108±9
GaBr_3Py	164±6	160±9	108.3	101±8

Величины энтальпий газофазной диссоциации ΔH°_{298} , определенные калориметрическим и тензиметрическим методами, не позволяют выявить влияние природы тригалогенида металла 13 группы. Квантово-химические расчеты и результаты оценки по уравнению (6) свидетельствуют об уменьшении эндотермичности реакции газофазной диссоциации в ряду $\text{AlCl}_3\text{Py} > \text{AlBr}_3\text{Py} > \text{GaCl}_3\text{Py} > \text{GaBr}_3\text{Py}$, который отражает акцепторную способность MX_3 . Отметим, что оценка по уравнению 6 (с. 8) приводит к сопоставимым величинам $\Delta H^{\circ}_{298}(\text{дисс.})$ для MCl_3Py и MBr_3Py , что обусловлено отмеченными в работе [4] влиянием водородных связей на длину донорно-акцепторной связи $d_{\text{M-N}}$.

Полидентатные лиганды могут быть как хелатными, так и нехелатными. В случае нехелатных бидентатных лигандов комплексообразование носит ступенчатый характер с координацией одной или двух молекул тригалогенида металла с образованием MX_3LL или $(\text{MX}_3)_2\text{LL}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{LL} = 4\text{amPy}$ [2], 4,4'-bipy [41, 42], pyz [20]) соответственно. Квантово-химические расчеты (B3LYP/pVDZ) энтальпии газофазной диссоциации комплексов с бидентатными хелатными лигандами свидетельствуют о близкой устойчивости в газовой фазе комплексов с бидентатной $\text{MCl}_3(\eta^2\text{-LL})$ и монодентатной $\text{MCl}_3(\eta^1\text{-LL})$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{LL} = \text{en}, \text{tmen}$) координации лиганда. Для стерически объемного лиганда tmen термодинамически более выгодно существование в паре $\text{MCl}_3(\eta^1\text{-LL})$ [40]. Эти расчеты свидетельствуют о возможности разрыва

одной донорно-акцепторной связи при нагревании комплекса, что затрудняет экспериментальное определение энтальпии реакции газовой диссоциации.

Пиролиз газообразного пиридина протекает при температурах 825 - 850 °С с разрушением углеродного скелета [44]. Присутствие тригалогенида металла 13 группы оказывает каталитическое воздействие на процесс пиролиза лиганда. Согласно данным тензиметрии [35] при температурах 400 - 450 °С MX_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) претерпевают необратимое превращение с образованием черного смолообразного продукта и выделением газа. Присутствие дополнительных связей и легко отщепляемого водорода аминогрупп приводит к существенному снижению температуры начала необратимого процесса 5 (с. 7). Например, в комплексе $\text{GaCl}_3(4,4'\text{-bipy})$ необратимая термическая деструкция лиганда наблюдается при 360 °С [41]. Методом тензиметрии показано, что в комплексе $(\text{GaCl}_3)_2\text{men}$ термическая деструкция лиганда протекает при 250 °С [40]. Комплексы MX_3 с этилендиамином [40] и 4-аминометилпиридином [2] подвергаются реакции элиминирования галогеноводорода уже при 190 °С.

Представленные в литературе данные недостаточны для установления влияния донора и акцептора на термическое поведение комплексов MX_3 с лигандами на основе пиридина. Температура, при которой в существенной мере протекает элиминирование галогеноводорода (5, с. 7), ограничивает возможности определения термодинамических параметров сублимации (1, с. 7) и термической диссоциации (процессы 2-4, с. 7) комплексов методами тензиметрии и калориметрии. Метод масс-спектрометрии успешно применен для изучения парообразования донорно-акцепторных соединений MX_3 с азотдонорными лигандами в работах [40, 41, 45-47]. Одним из существенных преимуществ метода является низкое давление (10^{-5} торр) в камере прибора, что позволяет наблюдать процессы перехода комплексов в газовую фазу при относительно низких температурах. Поскольку масс-спектрометрический метод позволяет определять качественный и количественный состав газовой фазы над комплексами, то в случае совместного протекания процессов 1-5 (с. 7) можно

охарактеризовать не только процесс сублимации, но и процессы термической диссоциации и элиминирования галогеноводорода. Эти факты свидетельствуют о предпочтительности данного метода для исследования процессов парообразования донорно-акцепторных комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами на основе пиридина.

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1 Методы исследования

2.1.1 Масс-спектрометрический метод

Масс-спектрометрия – единственный прямой экспериментальный метод, позволяющий с высокой точностью определить качественный и количественный состав газовой фазы, установить границы начала перехода в пар и пределы термической устойчивости изучаемого соединения, определить термохимические параметры процессов парообразования.

Исследование состава пара проводилось на масс-спектрометре ThermoScientific ISQ с масс-анализатором квадрупольного типа и инструментом прямого ввода пробы Direct Insertion Probe (DIP). Образец вещества массой 2-3 мг в тонком, запаянном с одной стороны капилляре (внешний диаметр 2 мм, внутренний диаметр ~1.9 мм, длина 10 мм) помещали в DIP, штанга которого устанавливалась непосредственно в масс-спектрометр. DIP оснащена системой нагрева ампулы с исследуемым веществом, позволяющей осуществлять повышение температуры с фиксированной скоростью 10 °С/мин и поддерживать температуру с точностью до 1 °С. Образующиеся газообразные продукты поступали непосредственно в ионизационную камеру. Ионизацию молекулярных форм пара осуществляли электронным ударом с энергией ионизирующего напряжения 70 eV. Регистрировали 5 спектров в секунду для интервала 15 - 1100 а.е.м. Запись и первичную обработку экспериментальных данных осуществляли программным пакетом Excalibur 2.1.

Температура, при которой проводилась запись масс-спектра пара над изучаемым соединением, определялась с использованием данных по начальной температуре и скорости нагрева ампулы с образцом. Пакет программ Excalibur 2.1 позволял автоматически осуществлять запись масс-спектров пара в зависимости от времени эксперимента. В дальнейшем под температурой в масс-спектрометрических экспериментах мы будем подразумевать температуру

капилляра с образцом. Представленные в настоящей работе масс-спектры пара над комплексом при определенной температуре или в интервале температур являются среднестатистическим спектром из ~200 спектров. При определении величины интенсивности ионного тока вводилась поправка на изотопное распределение. В случае, если интенсивность пика иона сопоставима с уровнем шума, такой ион не принимали в рассмотрение, а в таблицах масс-спектров пара над соединениями ставили прочерк. При регистрации масс-спектров пара над MBr_3Pu_n ($n=1-3$), происходило наложение пиков ионов $MBr_xPu_z^+$ и $MBr_{x+1}Pu_{z-1}^+$. Для разделения составляющих суммарной интенсивности использовали величины интенсивностей неперекрывающихся линий масс-спектра [48] и программу ChemCalc [49], позволяющую учесть изотопное распределение всех элементов, входящих в формулу изучаемого соединения.

Давления паров молекулярных форм соединений над образцом прямо пропорциональны абсолютным интенсивностям ионов в масс-спектре пара с учетом сечения ионизации и константы чувствительности прибора. Стандартные методы калибровки прибора позволяют поддерживать константу чувствительности прибора постоянной, с использованием перфтортрибутиламина, напускаемого в ионный источник. Парообразование из капилляра в вакуум является неравновесным процессом, описываемым законом Ленгмюра, в соответствии с которым скорость испарения вещества прямо пропорциональна давлению его насыщенного пара при заданной температуре. Количественным критерием летучести комплекса (процессов сублимации и испарения) может служить *эффективная температура* (T^*), при которой суммарная интенсивность пиков ионов MX_nL^+ ($n=1-3$) достигает 10^6 ед. При сравнении летучести изучаемых соединений мы использовали величины интенсивностей ионных токов из которых определялось значение эффективной температуры T^* . При этом не вводили поправки на сечения ионизации молекул и дискриминацию масс-анализатора по массам. Учитывая близость строения и химического состава исследуемых комплексов можно утверждать, что введенные поправки не окажут значительного влияния на измеряемые

величины. При обсуждении полученных результатов мы считали, что о различиях в летучести изучаемых комплексов можно говорить только в тех случаях, когда эффективные температуры отличаются не менее чем на 50 °С.

2.1.2 Рентгеноструктурный анализ монокристаллов

Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен в университете Регенсбурга, Германия, в лаборатории профессора Манфреда Шеера. Работа была выполнена с использованием двух приборов: Agilent Technologies (Oxford Diffraction) Gemini R Ultra CCD и Agilent Technologies (Oxford Diffraction) SuperNova. Использовали длину волны рентгеновского излучения CuK_α или MoK_α . Операции извлечения монокристаллов комплексов из стеклянных вакуумированных систем и их помещения в виалу с перфторированным маслом проводили в инертной атмосфере перчаточного бокса. Образец в перфторированном масле извлекали из бокса, монокристаллы под микроскопом помещали на игольчатый держатель гониометра. В процессе измерения образец непрерывно обдувался потоком холодного азота. Сбор и анализ данных осуществляли при помощи программного пакета Agilent Technologies CrysAlisPro [50].

Обработку экспериментальных данных и рентгеноструктурный анализ монокристаллов по нашей просьбе проводили М. Боденштейнер, М. Зайдль, А.В. Вировец и Е.В. Пересыпкина. Применяли полуэмпирическую [50] или аналитическую [51] коррекцию адсорбции на основании формы кристалла. Структуру решали прямым методом при помощи SIR-97 [52], уточнение F^2 по методу наименьших квадратов проводили с использованием SHELXL [53]. Положения атомов водорода, связанных с атомами азота, определяли в разностном синтезе электронной плотности и уточняли анизотропически. Для атомов водорода, связанных с атомами углерода, задавали идеализированные координаты, которые уточняли с учетом изотропии тепловых колебаний. ORTEP диаграммы структур выполнены при помощи программного пакета Olex2 [54].

2.2 Синтез и очистка соединений

2.2.1 Синтез и очистка исходных доноров и акцепторов

Ввиду необратимого гидролиза MX_3 и их комплексов парами воды все операции проводили в вакууме или инертной атмосфере линии Шленка. Высокий вакуум достигался откачкой системы на форвакуумном насосе с последующим поглощением остаточных газов цеолитами, охлаждаемыми жидким азотом. В качестве инертной атмосферы использовали сухой азот или аргон.

Синтез MX_3 проводили сжиганием металлических алюминия (хч), галлия (99.9999% чистоты) или индия (хч) в токе сухого хлора или парах брома. Тригалогениды металлов, 2-аминопиридин (Alfa Aesar, 99.8%), 2,2':6',2"-терпиридин (Alfa Aesar, 98.9%) подвергали очистке путем многократной пересублимации в вакууме. Температуру трубчатой печи устанавливали опытным путем таким образом, чтобы процесс пересублимации происходил в течение нескольких суток. Температура для пересублимации тригалогенидов алюминия и галлия составляла 60-80 °С. Тригалогениды индия пересублимировали при 250-300 °С. Летучие примеси, такие как галогены и галогеноводороды, оставались в газовой фазе. Низшие галогениды и оксогалогениды в условиях процесса очистки нелетучи и оставались в исходной части системы. В случае 2-аминопиридина и 2,2':6',2"-терпиридина, согласно масс-спектрометрическому исследованию, основными летучими примесями являлись следы растворителей. Очистку от растворителей проводили путем пересублимации без отпайки ампулы с охлаждаемыми цеолитами, которые служили поглотителями легколетучих примесей. 2-аминопиридин пересублимировали при 35-45 °С, 2,2':6',2"-терпиридин при 90 - 110 °С.

Поскольку пиридин (Py) и 2-аминометилпиридин (amPy) представляют собой жидкости, их очистку осуществляли последовательным проведением

перегонки, обезгаживания циклами замораживания/размораживания, осушки над цеолитами и перегонкой в вакууме. Для очистки брали порции около 10 мл Pu (ч) или amPu (Alfa Aesar, 99.1%). Лиганды выдерживали не менее двух недель над предварительно прокаленными цеолитами марки NaA для поглощения влаги.

Взятие навесок Terpu проводилось на воздухе. Навеску Terpu помещали в ампулы с тонким кончиком, после чего ампулу вакуумировали и запаивали. Навески остальных реагентов готовили в стеклянных вакуумированных системах. Для этого первоначальный образец пересублимировали в вакууме в стеклянные ампулы, которые затем отпаивали. Для взятия навески ампулу с веществом помещали в цельнопаянную стеклянную систему, которую вакуумировали, ампулу с веществом разбивали и вещество полностью пересублимировали в клапан, который затем отпаивали. По разности масс ампулы с веществом и ее осколков находили массу взвешиваемого образца.

2.2.2 Синтез комплексов и выращивание монокристаллов в среде неводных растворителей

Широко используемым методом синтеза комплексных соединений является взаимодействие в среде неводных растворителей [1]. В настоящей работе синтез проводили с использованием предварительно приготовленных растворов донора и акцептора в тщательно осушенных органических растворителях. Для предотвращения взаимодействия растворов и исходных соединений со следами воды синтез проводили в боксе с инертной атмосферой или с использованием линии Шленка. Подробная информация о соотношениях донора и акцептора приведена в приложении, таблица 1П. В качестве растворителей для синтеза комплексов были применены толуол, гексан, ацетонитрил, диэтиловый эфир и о-дихлорбензол. Пригодные к рентгеноструктурному анализу монокристаллы комплексов удалось выделить из растворов в ацетонитриле и о-дихлорбензоле.

Комплексы MX_3aPy . В результате реакции эквимольных количеств MX_3 и aPy в среде о-дихлоробензола или ацетонитрила были получены мелкокристаллические осадки. Медленным испарением о-дихлоробензола в инертной атмосфере удалось вырастить и охарактеризовать кристалл состава $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$, который представляет собой продукт частичного гидролиза комплекса InCl_3 с aPy .

Комплексы MX_3amPy . Для синтеза и выращивания монокристаллов соединений выбран ацетонитрил. Пригодных к рентгеноструктурному анализу монокристаллов вырастить не удалось.

Комплексы MX_3TerPy . Взаимодействие компонентов проводилось в среде ацетонитрила по методике, приведенной в работе [22]. При взаимодействии растворов выпадает бесцветный, мелкокристаллический осадок. При выдерживании раствора с осадком в течение месяца удалось получить крупные кристаллы $\text{GaCl}_3\text{TerPy}$ и $\text{GaBr}_3\text{TerPy}$.

В результате синтетических работ в среде неводных растворителей выращены монокристаллы комплексов $\text{GaCl}_3\text{TerPy}$ и $\text{GaBr}_3\text{TerPy}$. Образование монокристаллов продукта частичного гидролиза $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ свидетельствует о высокой чувствительности комплексов MX_3aPy к следам влаги. Загрязнение комплекса растворителем или продуктами гидролиза недопустимо для исследования летучести и термической устойчивости методом масс-спектрометрии. Для масс-спектрометрического исследования комплексов и выращивания монокристаллов пригоден метод синтеза в вакуумированных системах при непосредственном взаимодействии заранее рассчитанных количеств донора и акцептора.

2.2.3 Синтез комплексов и выращивание монокристаллов в вакуумированных системах

Синтез комплексов MX_3 с Py , aPy , amPy проводили в системе, изображенной на рисунке 3. К системе припаивали клапан с навеской MX_3 (1) и

ампулу (2), содержащую капилляр с тонким кончиком (3) с навеской донора (Pu , aPu , amPu). Предварительно была определена масса капилляра с донором. Через выход на насос (4) систему вакуумировали. После достижения предельного вакуума систему тщательно прогревали горелкой до 150-200 °С для удаления адсорбированной влаги, ампулу с цеолитами (5) прогревали не менее 10 мин. После охлаждения системы до комнатной температуры, ее отпаивали от форвакуумного насоса по перетопке (а). Ампулу с цеолитами замораживали жидким азотом 10-15 мин. для удаления остаточных газов, после чего отпаивали по перетопке (б). При помощи стеклянного бойка (6) клапан с навеской MX_3 (1) разбивали. Акцептор пересублимировали в охлаждаемый жидким азотом реакционный клапан (7) при помощи газовой горелки. После полной пересублимации, часть системы отпаивали по перетопке (в). Капилляр с тонким кончиком (3) разбивали, и донор перегоняли в реакционный клапан (7), охлаждаемый жидким азотом. Трубку (2) отпаивали от реакционного клапана (7) по перетопке (г). Навеску донора уточняли по разности масс капилляра с веществом (3) и его осколков. Реакционный клапан (7) нагревали до комнатной температуры и помещали в печь для завершения реакции. Кристаллы росли путем медленной пересублимации комплексов как внутри реакционного клапана (7), так и в отсеке (8). Для извлечения образцов для масс-спектрометрических измерений к реакционному клапану заранее припаивали тонкие капилляры, используемые для ввода образцов в масс-спектрометр. Подробная информация о соотношениях донора и акцептора приведена в приложении, таблица 2П.

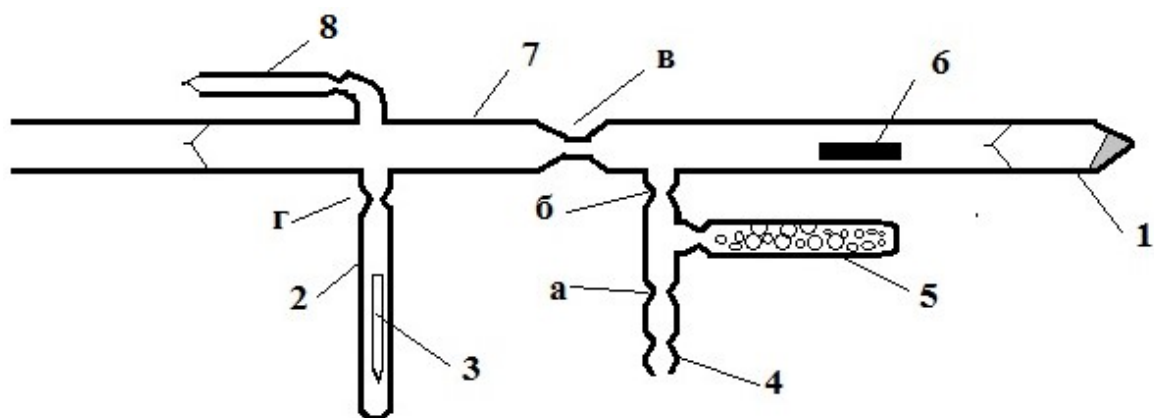


Рисунок 3. Система для синтеза исследуемых комплексов в вакууме. Пояснения в тексте.

Комплексы MX_3Py , InX_3Py_n ($n = 2-3$). После нагревания реакционного клапана до комнатной температуры наблюдали поглощение жидкого пиридина тригалогенидом металла с образованием рыхлого порошкообразного вещества. Полученный образец выдерживали при 50 - 70 °С для завершения реакции. Монокристаллы выращивали медленной пересублимацией при 60 - 90 °С. Рентгеноструктурный анализ проведен для InBr_3Py , $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$, InBr_3Py_3 . Интересно отметить, что монокристаллы $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ и InBr_3Py_3 были выращены из одного образца с исходным соотношением $\text{InBr}_3:\text{Py} = 1:1.99 \pm 0.04$. Осаждение $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ или InBr_3Py_3 зависит, по-видимому, от температуры холодного участка сосуда, в котором проводилась кристаллизация. В системе $\text{InCl}_3 - \text{Py}$ получены мелкие кристаллы, непригодные к рентгеноструктурным исследованиям.

Для проведения масс-спектрометрических исследований, MX_3Py дополнительно подвергали очистке пересублимацией в вакууме, аналогично процедуре очистки тригалогенидов металлов 13 группы.

Комплексы MX_3aPy . После нагревания реакционного клапана до комнатной температуры, реакция между компонентами приводила к разогреву реакционной смеси с частичным расплавлением. Образец выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре, затем при 60 - 75 °С. В течение

двух месяцев были выращены мелкие прозрачные кристаллы AlCl_3aPy , AlBr_3aPy , $\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$, GaCl_3aPy , GaBr_3aPy , InBr_3aPy .

Комплексы MX_3amPy . Реакционный клапан выдерживали при 110 - 120 °С. Спустя неделю наблюдалась неоднородная окраска продуктов, что свидетельствует о неполном взаимодействии донора и акцептора. Отгонка летучих компонентов при 110 - 120 °С в течение нескольких суток не увенчалась успехом. Получение визуально однородных образцов достигалось плавлением реакционной смеси при нагревании до 240 - 260 °С. Расплавы представляют собой вязкие желтоватые жидкости, при охлаждении застывающие в стеклообразную массу. Путем дальнейшей пересублимации образцов при 190 - 200 °С выращены мелкие кристаллы. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов проведен для GaCl_3amPy , $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$, InCl_3amPy , InBr_3amPy .

Комплексы MX_3Terpy . Реакционные клапаны были выдержаны 7 суток при 80 °С. При 80 °С реакция между компонентами протекает медленно, визуально заметно присутствие в системе вязкого расплава. Температура была повышена до 90 °С, образцы выдерживались при этой температуре в течение 20 суток, что привело к образованию визуально однородного продукта. Попытка отогнать летучие непрореагировавшие компоненты в ампулу (8) при нагревании реакционного объема до 120 - 130 °С привела к осаждению терпиридина, что подтверждено результатами рентгеноструктурных исследований. Таким образом, выращивание монокристаллов MX_3Terpy в вакууме невозможно вследствие протекания процессов отщепления терпиридина. Для масс-спектрометрического исследования были использованы образцы комплексов, синтезированные при нагревании эквимольных количеств донора и акцептора до 115 °С.

2.3 Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов

2.3.1 Структуры комплексов InBr_3Py_n ($n=1-3$)

Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов комплексов InBr_3Py_n ($n=1-3$) представлены в приложении, таблица 3П и на рисунках 4-6.

Подобно MX_3Py ($M = \text{Al}, \text{Ga}$) [4, 8], окружение центрального атома металла в комплексе InBr_3Py характеризуется геометрией искаженного тетраэдра. Длины связей In-Br и углы N1-In-Br неэквивалентны, что связано с близкими контактами H...Br в кристаллах комплекса InBr_3Py (Приложение, рис. 1П).

В отличие от известных в литературе ионных $[\text{MCl}_2\text{Py}_4]^+[\text{MCl}_4]^-$ ($M=\text{Al}$ [9], Ga [10]), в кристаллах комплекса $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ реализуется уникальная димерная структура. Отметим идентичные длины четырех связей In-N, которые составляют 2.275(5) Å. Длины связей In2-Br2 для мостиковых атомов брома на 0.1752(7) Å больше, чем для связей In2-Br1. Значения валентных углов (рис. 5) свидетельствуют о практически плоской геометрии фрагмента In_2Br_6 и близким к перпендикулярному расположению молекул пиридина относительно этой плоскости. Интересно отметить, что плоскости молекул пиридина практически параллельны друг другу с межплоскостным расстоянием 3.73-3.77 Å (Приложение, рис. 2П), что указывает на π - π взаимодействие.

Как и AlCl_3Py_3 [9], InI_3Py_3 [11], $\text{InCl}_3\text{Py}_3 \cdot \text{Py}$ [12], $\text{InBr}_3\text{Py}_3 \cdot \text{Py}$ [13], комплекс InBr_3Py_3 обладает молекулярным типом кристаллической решетки с искаженным ос-октаэдрическим окружением атома металла. Длина связи In-N1 на 0.020(4) Å короче длины связи In-N1, что связано с транс-влиянием атома галогена. Неэквивалентность длин связей In-Br1 и In-Br2 также объясняется несимметричностью молекулы. В кристаллической решетке InBr_3Py_3 присутствует система близких контактов H...Br (Приложение, рис. 3П).

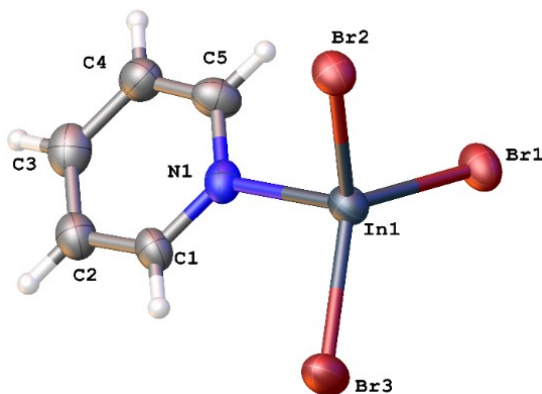


Рисунок 4. Структура комплекса InBr_3Py в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.194(7), In1-Br1 2.4855(11), In1-Br2 2.4697(10), In1-Br3 2.4690(11); Выбранные углы (град): Br1-In1-Br2 110.08(4), Br1-In1-Br3 119.03(4), Br2-In1-Br3 118.74(4), N1-In1-Br1 99.04(18), N1-In1-Br2 103.47(18), N1-In1-Br3 102.61(18).

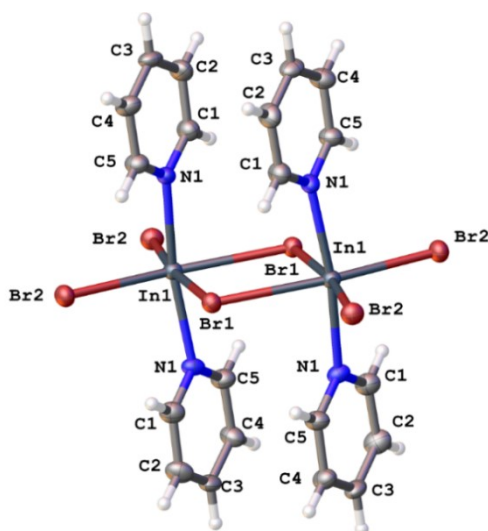


Рисунок 5. Структура комплекса $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.275(5), In1-Br1 2.7609(6), In1-Br2 2.5857(6); Выбранные углы (град): In1-Br1-In1 96.73(3), Br1-In1-Br2 119.03(4), Br2-In1-Br2 99.06(3), N1-In1-Br1 86.38(5), N1-In1-Br2 92.49(10), N1-In1-N1 171.03(7).

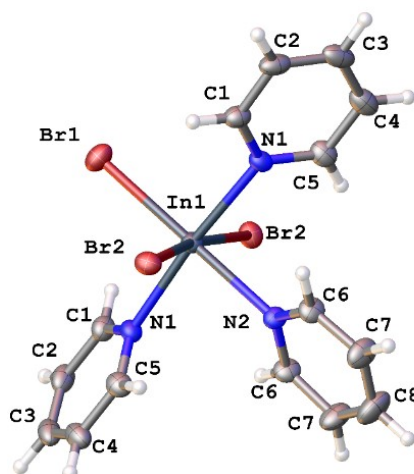


Рисунок 6. Структура комплекса InBr_3Py_3 в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.293(2), In1-N2 2.313(3), In1-Br1 2.6050(4), In1-Br2 2.6436(3); Выбранные углы (град): N1-In1-N1 174.50(10), N1-In1-N2 87.25(10), N1-In1-Br1 92.750, N1-In1-Br2 90.36(7), N2-In1-Br1 180.00(2), N2-In1-Br2 85.54(1), Br1-In1-Br2 94.46(1)

2.3.2 Структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с 2-аминопиридином

Результаты проведенного рентгеноструктурного исследования комплексов MX_3 с аРу приведены в приложении, таблицы 4П-5П. Установлены структуры AlCl_3aPy , AlBr_3aPy , GaCl_3aPy , GaBr_3aPy , InBr_3aPy в кристаллах (рис. 7-11) выращенных пересублимацией в вакууме. Во всех MX_3aPy 2-аминопиридин выступает в роли нехелатного лиганда, а четырехчленный хелатный цикл не реализуется. Выращивание монокристаллов из раствора одихлоробензола привело к $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ (рис. 12), в котором аРу выступает в качестве мостикового лиганда, а атом индия имеет октаэдрическое окружение. Был получен монокристалл соединения состава $\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$, который является продуктом элиминирования галогеноводорода из исходного комплекса (рис. 13).

В кристаллах комплексов MX_3aPy наблюдаются следующие особенности: перенос протона с аминогруппы на атом азота пиридина; значения двугранных углов свидетельствуют о плоском фрагменте HPy-NH ; длины связей C1-N1 и

C1-N2 сопоставимы. Эти особенности свидетельствуют о координации 2-аминопиридина в пиридон-иминой таутомерной форме [55-57]. В MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) длины связей M-X1 короче длин связей M-X2 , что объясняется участием двух атомов галогена (M-X2) в образовании системы межмолекулярных водородных связей в кристаллах комплексов MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) (Приложение, рис. 4П). В комплексе InBr_3aPy трибромид индия координируется через атом азота пиридинового кольца. Отклонение атомов водорода аминогруппы и атома индия от плоскости в комплексе InBr_3aPy связано с образованием внутримолекулярных контактов $\text{H}\dots\text{Br}$ (Приложение, рис. 5П).

Значения двугранных углов N3(N4)-N4-C21-N3 , N1(N2)-N2-C11-N1 и длины связей N-C в комплексе $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ (рис. 12) свидетельствуют о координации 2-аминопиридина в двух таутомерных формах. Для aPy , выступающего в качестве мостикового лиганда, наблюдается выход атомов водорода аминогруппы из плоскости пиридинового фрагмента, а длины связей N1-C11 для пиридинового фрагмента на 0.052 \AA меньше длин связей N2-C11 аминогруппы с пиридиновым фрагментом. Это, на наш взгляд, свидетельствует о координации aPy в пиридин-аминной таутомерной форме. Для монодентатной координации aPy в ионе $[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ наблюдаются геометрические закономерности, отмеченные для комплексов MX_3aPy .

Соединение $\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$ представляет собой продукт частичного элиминирования бромоводорода из AlBr_3aPy путем отщепления атомов брома с молекулы трибромида алюминия и атомов водорода с аминогруппы 2-аминопиридина. Атом алюминия Al1 окружен четырьмя атомами азота и одним атомом брома с геометрией квадратной пирамиды. Два других атома алюминия ($\text{Al2}, \text{Al3}$) образуют связь с атомами азота аминогруппы и обладают окружением искаженного тетраэдра.

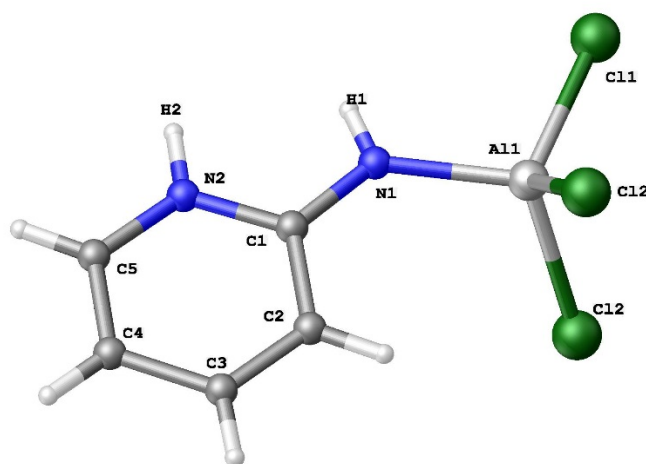


Рисунок 7. Структура комплекса AlCl_3aPy в кристалле, Выбранные межатомные расстояния (Å): Al1-N1 1.852(3), Al1-C11 2.1429(11), Al1-Cl2 2.1546(7), Al1-Cl3 2.1546(7), C1-N1 1.347(4), C1-N2 1.364(3); Выбранные углы: (град): C11-Al1-Cl2 112.56(4), Cl2-Al1-Cl2 105.22(5), N1-Al1-C11 105.43(9), N1-Al1-Cl2 110.58(5), C5-N2-C1 123.74(3), N2-C1-N1 119.88(2); Двугранные углы C5-N2-C1-N1 180.00(3), H1-N1-C1-N2 180.00(3), N1-C1-N2-H2 180.00(3), Al1-N1-C1-N2 180.00(3).

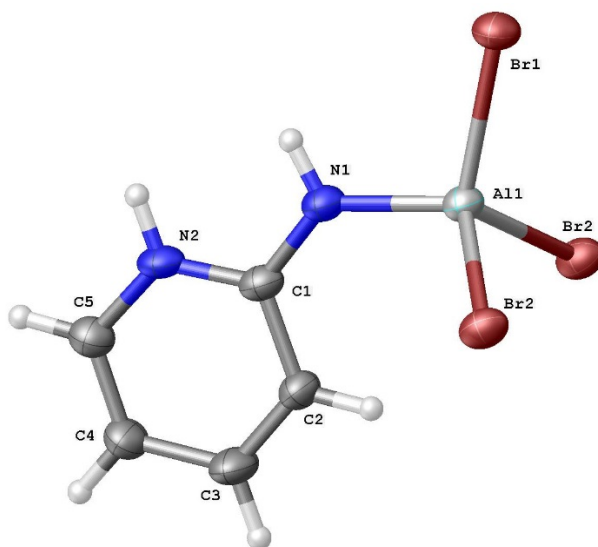


Рисунок 8. Структура комплекса AlBr_3aPy в кристалле, Выбранные межатомные расстояния (Å): Al1-N1 1.840(5), Al1-Br1 2.2889(16), Al1-Br2 2.3021(10), C1-N1 1.357(8), C1-N2 1.324(9); Выбранные углы: (град): Br1-Al1-Br2 112.61(5), Br2-Al1-Br2 105.14(7), N1-Al1-Br1 105.64(16), N1-Al1-Br2 110.46(10), C5-N2-C1 124.3(5), N2-C1-N1 120.00(5); Двугранные углы C5-

N2-C1-N1 180.00(3), H1-N1-C1-N2 180.00(3), N1-C1-N2-H2 180.00(3), Al1-N1-C1-N2 180.00(3).

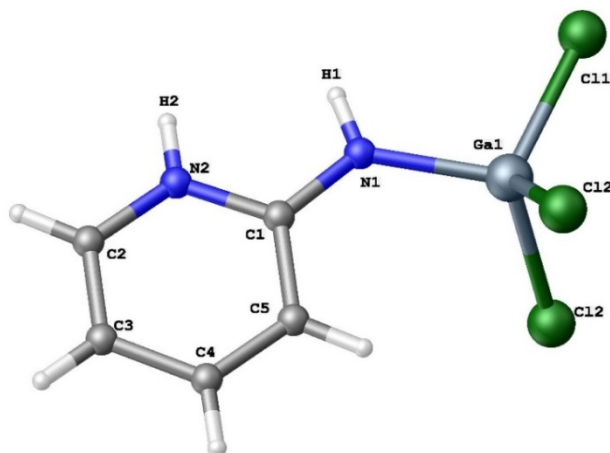


Рисунок 9. Структура комплекса GaCl_3Py в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 1.885(2), Ga1-Cl1 2.178(3), Ga1-Cl2 2.187(3), Ga1-Cl3 2.1668(7), C1-N1 1.335(4), C1-N2 1.349(3); Выбранные углы (град): Cl1-Ga1-Cl2 104.81(11), Cl1-Ga1-Cl3 112.57(16), Cl2-Ga1-Cl3 112.36(16), N1-Ga1-Cl1 109.7(3), N1-Ga1-Cl2 111.7(3), N1-Ga1-Cl3 105.82(8), C2-N2-C1 124.09(3), N2-C1-N1 120.08(2); Двугранные углы: C5-N2-C1-N1 180.00(3), H1-N1-C1-N2 180.00(3), N1-C1-N2-H2 180.00(3), Ga1-N1-C1-N2 180.00(3).

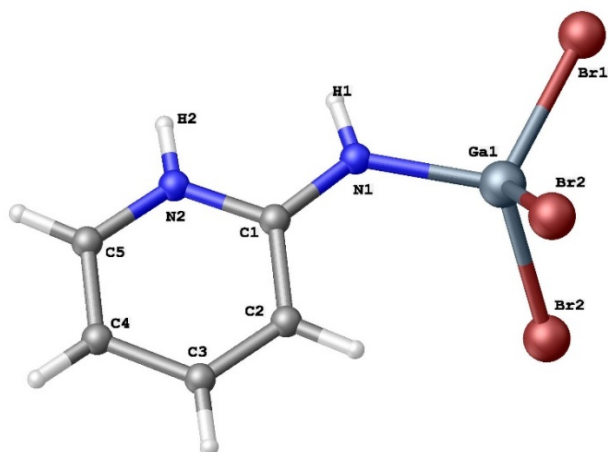


Рисунок 10. Структура комплекса GaBr_3Py в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 1.888(3), Ga1-Br1 2.3111(5), Ga1-Br2 2.3279(4), C1-N1 1.334(4), C1-N2 1.352(4); Выбранные углы (град): Br1-Ga1-Br2 112.79(1), Br2-Ga1-Br2 105.10(2), N1-Ga1-Br1 105.32(8), N1-Ga1-Br2 110.47(4), C5-N2-C1 123.99(3), N2-C1-N1 119.84(2); Двугранные углы C5-

N2-C1-N1 180.00(3), H1-N1-C1-N2 180.00(3), N1-C1-N1-H2 180.00(3), Ga1-N1-C1-N2 180.00(3).

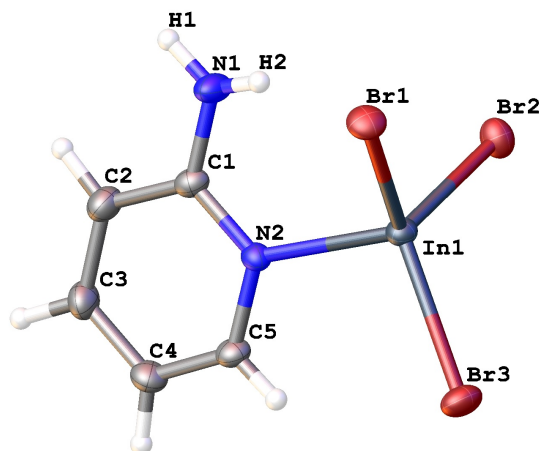


Рисунок 11. Структура комплекса InBr_3aPy в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.182(2), In1-Br1 2.4954(3), In1-Br2 2.4676(3), In1-Br3 2.4660(3), C1-N1 1.349(3), C1-N2 1.352(3); Выбранные углы (град): Br1-In1-Br2 110.14(1), Br1-In1-Br3 114.91(1), Br2-In1-Br3 116.89(1), N1-In1-Br1 104.95(6), N1-In1-Br2 104.40(6), N1-In1-Br3 104.03(6), C1-N1-C5 118.89(3), N1-C5-N2 119.32(2); Двугранные углы N1-C1-N2-C5 178.54(3), H1-N1-C1-N2 178.74(3), H2-N1-C1-N2 169.91(3), In1-N2-C1-N1 173.64(4).

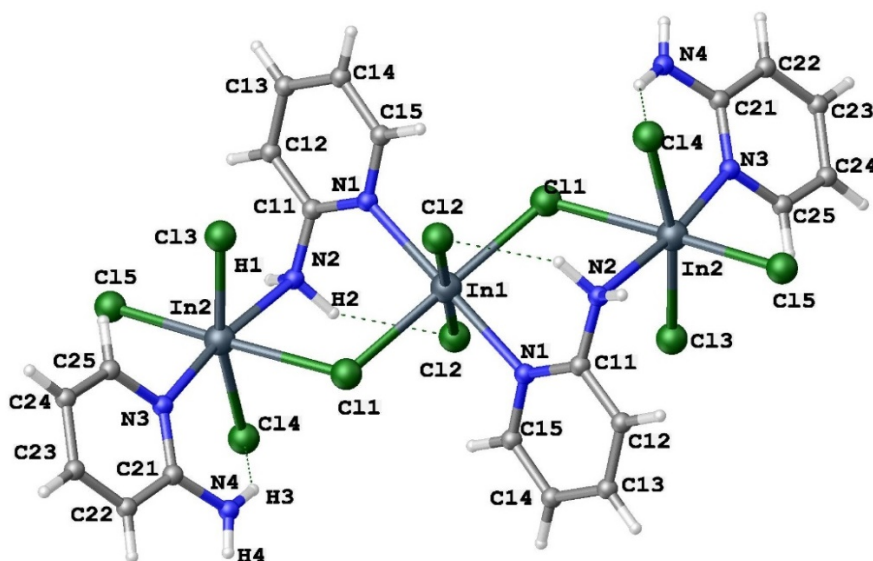


Рисунок 12. Структура аниона $[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ комплекса $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-

N1 2.320(3), In2-N2 2.381(4), In2-N3 2.280(4), In1-Cl1 2.5710(12), In1-Cl2 2.4454(12), In2-Cl1 2.6858(11) In2-Cl3 2.4233(13), In2-Cl4 2.4614(13), In2-Cl5 2.4564(11), N3-C21 1.362(6), N4-C21 1.351(6), N1-C11 1.349(5), N2-C11 1.408(6); Выбранные углы (град): N1-In1-Cl1 86.674, N1-In1-Cl2 90.98(10), In2-Cl1-In1 113.30(4), N3-In2-Cl3 91.67(11), N3-In2-Cl4 96.34(11), N3-In2-Cl5 94.41(9), N2-In2-Cl3 89.84(11), N2-In2-Cl4 81.15(11), N2-In2-Cl5 93.23(10), In2-N2-C11 114.2(3); Двугранные углы: H3-N4-C21-N3 165.76(3), H4-N4-C21-N3 177.17(3), H1-N2-C11-N1 154.80(3), H2-N2-C11-N1 158.32(4).

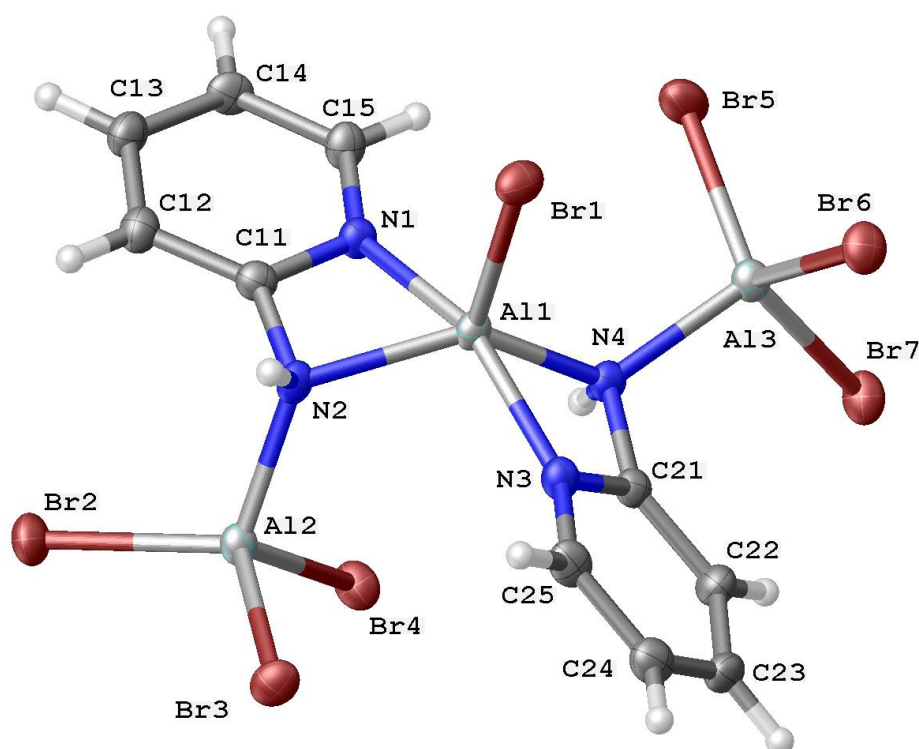


Рисунок 13. Структура комплекса $\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$ в кристалле.

Выбранные межатомные расстояния (Å): Al1-N1 1.983(4), Al1-N2 2.015(4), Al1-N3 1.962(4), Al1-N4 1.996(3), Al1-Br1 2.2803(11), Al2-Br2 2.2847(13), Al2-Br3 2.2793(12), Al2-Br4 2.2709(12), Al2-N2 1.935(3), Al3-Br5 2.2708(13), Al3-Br6 2.2767(12), Al3-Br7 2.2934(12), Al3-N4 1.937(3), C11-N1 1.348(5), C11-N2 1.426(5), C21-N3 1.351(5), C21-N4 1.443(5); Выбранные углы (град): N1-Al1-Br1 101.60(10), N2-Al1-Br1 107.63(10), N3-Al1-Br1 103.04(11), N4-Al1-Br1 117.83(11).

2.3.3 Структуры комплексов MX_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) с 2-аминометилпиридином и терпиридином

Результаты проведенного рентгеноструктурного исследования MX_3amPy ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) и GaX_3Terpy приведены в приложении, таблицы 6П-7П и на рисунках 15-20.

Методом пересублимации в вакууме выращены монокристаллы MX_3amPy ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Лиганд amPy координируется с образованием пятичленного хелатного цикла (рис. 14-17). GaCl_3amPy кристаллизуется в молекулярной кристаллической решетке с тригонально-бипирамидальным окружением атома галлия. $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$ обладает ионной кристаллической решеткой. В кристаллах комплекса GaCl_3amPy наблюдается сеть близких межмолекулярных контактов $\text{Cl}\dots\text{H}$ (Приложение, рис. 6П). Для $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$ наблюдаются как внутри-, так и межмолекулярные контакты $\text{Br}\dots\text{H}$ (Приложение, рис. 7П). В кристаллах комплексов тригалогенидов индия с 2-аминометилпиридином обнаружены молекулы димера $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ с мостиковыми атомами галогена. В структуре молекулы $\text{In}_2\text{Br}_6\text{amPy}_2$, в отличие от $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$, не наблюдается плоский фрагмент In_2Br_6 . В кристаллических структурах $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ наблюдаются как внутри-, так и межмолекулярные контакты $\text{H}\dots\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) (Приложение, рис. 8П).

$\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ (рис. 18) и $\text{GaBr}_3\text{Terpy}$ (рис. 19) обладают молекулярной кристаллической решеткой с искаженным ос-октаэдрическим окружением атома галлия. Длины связей в комплексе $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ находятся в хорошем согласии с литературными данными [23].

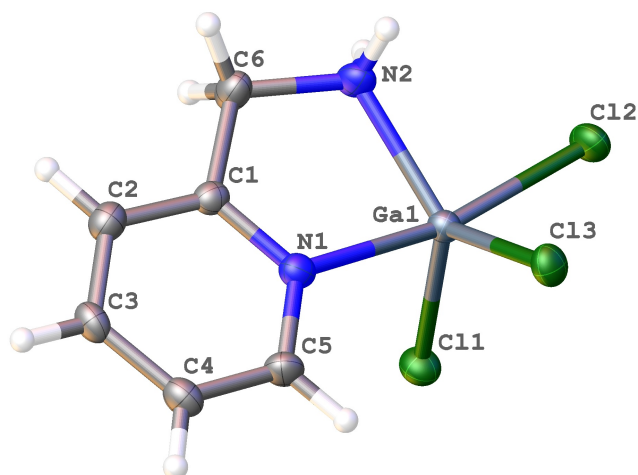


Рисунок 14. Структура комплекса GaCl_3amPy в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 2.096(4), Ga1-N2 2.023(4), Ga1-Cl1 2.199(1), Ga1-Cl2 2.329(1), Ga1-Cl3 2.210(1); Выбранные углы (град): Cl1-Ga1-Cl2 94.51(9), N1-Ga1-Cl1 91.47(9), N1-Ga1-Cl2 168.75(10), N2-Ga1-Cl1 122.28(11), N2-Ga1-Cl2 89.28(12), N1-Ga1-N2 79.47(15).

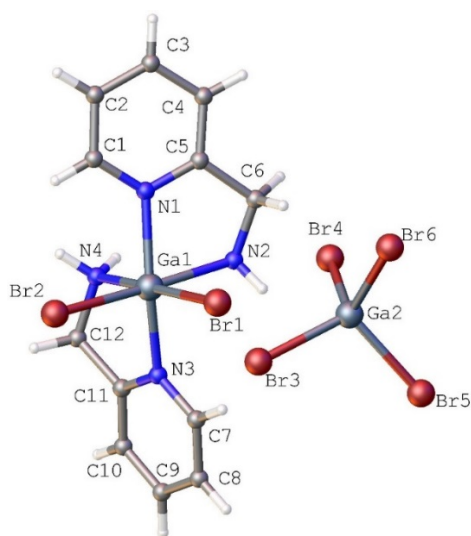


Рисунок 15. Структура комплекса $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$ в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 2.073(2), Ga1-N2 2.100(2), Ga1-N3 2.056(2), Ga1-N4 2.113(2), Ga1-Br1 2.5567(3), Ga1-Br2 2.4347(4); Выбранные углы (град): Br1-Ga1-Br2 91.62(1), N1-Ga1-Br1 93.69(6), N2-Ga1-Br1 84.37(6), N3-Ga1-Br1 98.17(6), N4-Ga1-Br1 177.33(6), N1-Ga1-Br2 98.20(5), N2-Ga1-Br2 175.02(6), N3-Ga1-Br2 92.97(5), N4-Ga1-Br2 90.21(6).

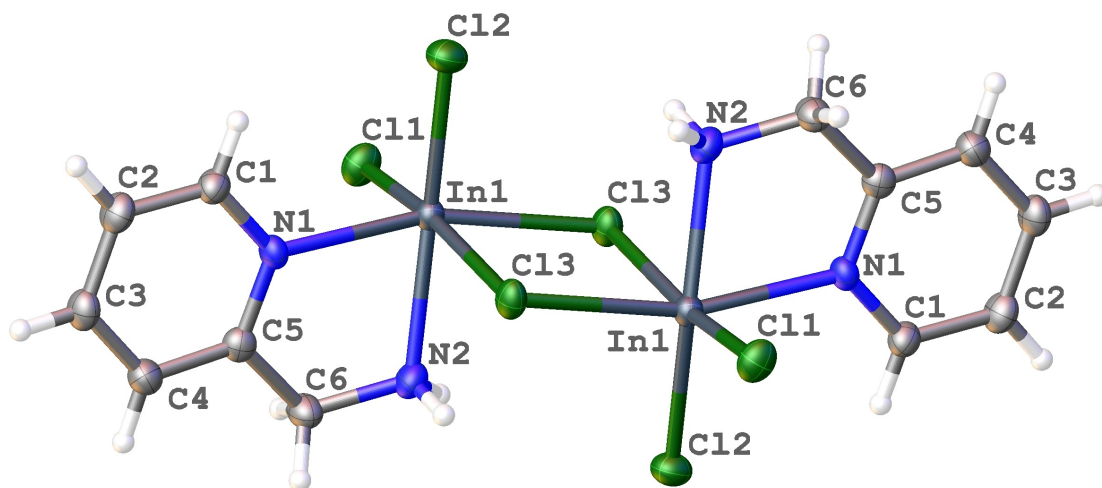


Рисунок 16. Структура комплекса InCl_3amPy в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.250(3), In1-N2 2.242(3), In1-Cl1 2.437(1), In1-Cl2 2.400(1), In1-Cl3 2.507(1); Выбранные углы (град): Cl1-In1-Cl2 102.40(3), N1-In1-Cl1 90.49(8), N1-In1-Cl2 97.07(8), N2-In1-Cl1 93.78(9), N2-In1-Cl2 162.22(10), N1-In1-N2 75.22(12).

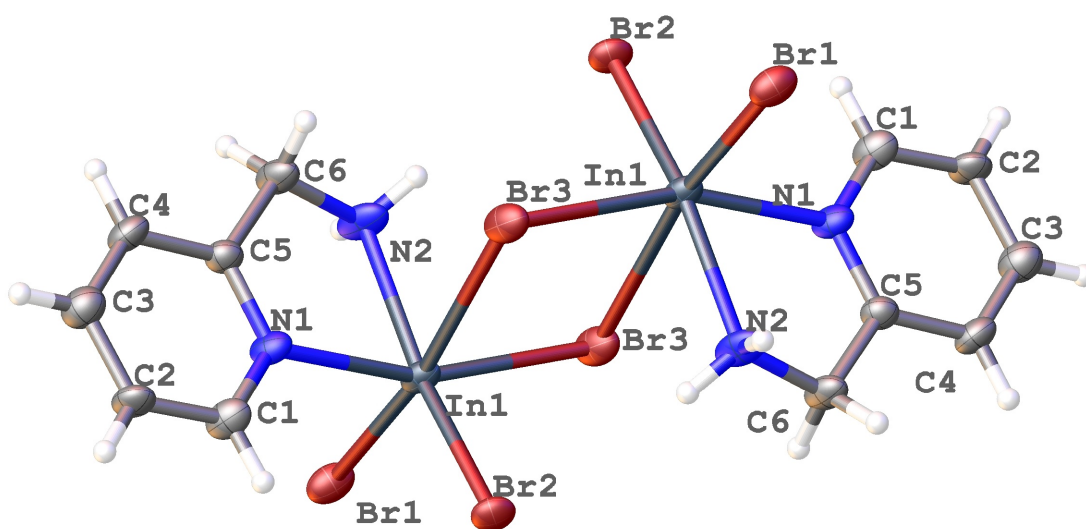


Рисунок 17. Структура комплекса InBr_3amPy в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): In1-N1 2.247(6), In1-N2 2.261(6), In1-Br1 2.559(1), In1-Br2 2.534(1), In1-Br3 2.624(1), $\text{In}'\text{1-Br3}$ 3.088(1); Выбранные углы (град): Br1-In1-Br2 103.81(3), N1-In1-Br1 93.42(17), N1-In1-Br2 96.81(15), N2-In1-Br1 94.8(2), N2-In1-Br2 160.20(2), N1-In1-N2 75.1(2).

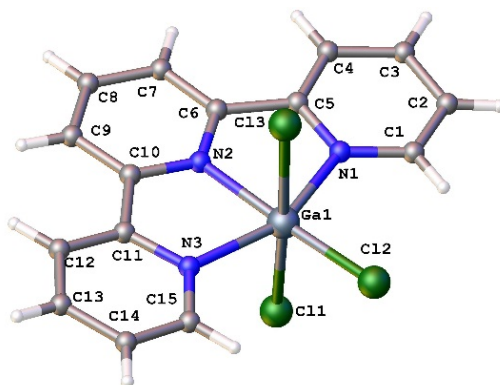


Рисунок 18. Структура комплекса $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 2.0976(15), Ga1-N2 2.0412(15), Ga1-N3 2.1024(15), Ga1-Cl1 2.3405(6), Ga1-Cl2 2.2511(5), Ga1-Cl3 2.4118(6); Выбранные углы (град): Cl1-Ga1-Cl2 93.93(2), Cl1-Ga1-Cl3 175.66(2), Cl2-Ga1-Cl3 90.30(2), N1-Ga1-N2 77.29(7), N1-Ga1-N3 154.88(7), N2-Ga1-N3 77.59(7), N1-Ga1-Cl1 88.98(5), N2-Ga1-Cl1 91.49(5), N3-Ga1-Cl1 91.01(5), N1-Ga1-Cl2 103.96(5), N2-Ga1-Cl2 174.45(5), N3-Ga1-Cl2 101.11(5), N1-Ga1-Cl3 89.06(5), N2-Ga1-Cl3 84.30(5), N3-Ga1-Cl3 89.12(5).

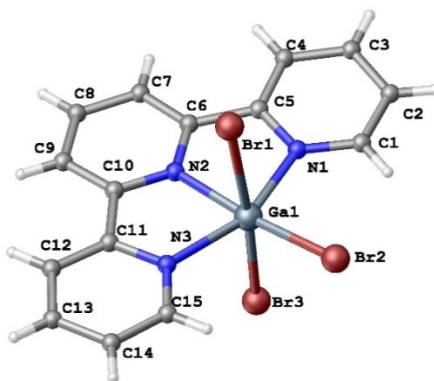


Рисунок 19. Структура комплекса $\text{GaBr}_3\text{Terpy}$ в кристалле. Выбранные межатомные расстояния (Å): Ga1-N1 2.0946(18), Ga1-N2 2.0265(18), Ga1-N3 2.0965(18), Ga1-Br1 2.6053(3), Ga1-Br2 2.3911(3), Ga1-Br3 2.4920(3); Выбранные углы (град): Br1-Ga1-Br2 90.120(11), Br1-Ga1-Br3 174.836(13), Br2-Ga1-Br3 94.881(12), N1-Ga1-N2 77.56(7), N1-Ga1-N3 155.22(7), N2-Ga1-N3 77.66(7), N1-Ga1-Br1 89.13(5), N2-Ga1-Br1 83.35(5), N3-Ga1-Br1 88.50(5), N1-Ga1-Br2 100.73(5), N2-Ga1-Br2 173.25(5), N3-Ga1-Br2 103.93(5), N1-Ga1-Br3 91.20(5), N2-Ga1-Br3 91.69(5), N3-Ga1-Br3 89.05(5).

2.4 Результаты масс-спектрометрического исследования

2.4.1 Масс-спектры пара над донорами и акцепторами, входящими в состав изучаемых комплексов

Ru , aRu , $amRu$, $TerRu$ представляют собой вещества, легко переходящие в пар уже при комнатной температуре. В масс-спектрах пара над этими соединениями в основном присутствуют пики молекулярных ионов, интенсивность которых превышает 10^8 ед. уже при $40^\circ C$.

MX_3 ($M=Al, Ga$) легко переходят в пар при температуре $50 - 70^\circ C$, что связано с молекулярным типом кристаллической решетки этих тригалогенидов. Тригалогениды индия существенно менее летучи. При одинаковой чувствительности прибора появление ионов в масс-спектрах пара над MX_3 ($M=Al, Ga$) было зафиксировано при гораздо более низкой температуре, чем в масс-спектрах пара над InX_3 (табл. 4). Известно, что тригалогениды металлов 13 группы в газовой фазе образуют олигомерные молекулы M_mX_{3m} . При ионизации молекул галогенидов M_mX_{3m} в масс-спектрах пара преобладают продукты диссоциативной ионизации $M_mX_{3m-1}^+$, согласно уравнению: $M_mX_{3m} + e^- = M_mX_{3m-1}^+ + X + 2e^-$ [48]. Это подтверждается и нашими экспериментальными данными. В частности, в масс-спектре пара над MX_3 (табл. 4) зафиксированы пики ионов MX_n^+ ($n=1-3$), $M_2X_5^+$ и $M_2X_6^+$, являющихся продуктами диссоциативной и прямой ионизации молекул MX_3 и M_2X_6 соответственно. С увеличением атомных номеров металла и галогена относительная интенсивность димерных молекул в паре уменьшается. В масс-спектрах пара над MX_3 при температурах, представленных в таблице 10, интенсивность ионного тока MX_2^+ составляла величину порядка 10^8 ед. Величины отношений интенсивностей ионных токов MX^+/MX_3^+ и MX_2^+/MX_3^+ в масс-спектрах пара над индивидуальными MX_3 интервале температур $100 - 200^\circ C$ были постоянны, что позволило использовать их при расшифровке масс-спектров пара над изученными комплексами.

Таблица 4. Масс-спектры пара над MX_3 и отношения интенсивностей пиков ионов $\text{MX}^+/\text{MX}_3^+$, $\text{MX}^+/\text{MX}_2^+$ и $\text{MX}_2^+/\text{MX}_3^+$

Ион \ T, °C	70-80	50	50	50	340	260
	AlCl_3	AlBr_3	GaCl_3	GaBr_3	InCl_3	InBr_3
MX^+	24.8	11.9	13.1	6.7	15.9	35.0
MX_2^+	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MX_3^+	48.2	43.8	41.7	61.5	4.3	8.3
M_2X_5^+	223.6	38.7	8.6	0.7	4.5	0.02
M_2X_6^+	0.9	0.2	-	-	-	-
$\text{MX}^+/\text{MX}_3^+$	0.51	0.27	0.31	0.11	3.70	4.22
$\text{MX}_2^+/\text{MX}_3^+$	2.07	2.28	2.40	1.63	23.26	12.05
$\text{MX}^+/\text{MX}_2^+$	0.25	0.12	0.13	0.07	0.16	0.35

2.4.2 Масс-спектры пара над MX_3Py ($\text{M} = \text{Al, Ga, In; X} = \text{Cl, Br}$)

Масс-спектры пара над MX_3Py в температурном интервале 40 - 150 °C, представлены в табл. 5. К сожалению, использованный в работе масс-спектрометр не позволял снижать ионизирующее напряжение ниже 30 eV. Это в значительной степени затрудняло переход от ионов в масс-спектре пара к составу пара. В связи с этим для расшифровки масс-спектров пара над MX_3Py мы использовали ряд допущений, в частности:

1) В результате ионизации медленными электронами (электронный удар, EI) молекулярных форм пара образуются как молекулярные ионы, так и продукты диссоциативной ионизации. При образовании последних, заряд, как правило, остается на менее электроотрицательной части молекулы.

2) Согласно справочным данным [58-60], энергии ионизации пиридина и тригалогенидов металлов 13 группы сопоставимы по величине: Py 9.3, AlCl_3 12.8±0.5, AlBr_3 - 12.2±0.5, GaCl_3 - 11.52, GaBr_3 - 10.40, InCl_3 - 11.45, InBr_3 - 10.32 eV, соответственно. В результате протекания процессов диссоциативной ионизации MX_3Py и образования фрагментов Py и MX_3 , заряд может оставаться как на лиганде, так и на MX_3 . Причем, по нашему мнению, преимущественно будут образовываться ионы Py^+ .

3) Ионы Pu^+ могут также образовываться при прямой ионизации молекул лиганда. Это в значительной степени затрудняет расшифровку масс-спектров пара. Для определения состава пара мы использовали величину отношения $\text{Pu}^+/\text{MX}_3\text{Pu}^+$ которая является постоянной для процессов, описываемых уравнениями: $\text{MX}_3\text{L} + e^- = \text{MX}_2\text{L}^+ + \text{X} + 2e^-$ и $\text{MX}_3\text{L} + e^- = \text{L}^+ + \text{MX}_3 + 2e^-$.

4) Ион MX_2^+ является продуктом диссоциативной ионизации молекулы MX_3 , а ионы MX_2L^+ и MXL^+ - продуктами диссоциативной ионизации MX_3L .

Наиболее интенсивным в масс-спектрах пара над AlX_3Pu , GaBr_3Pu , InBr_3Pu является пик иона MX_2Pu^+ , который по аналогии с галогенидами металлов 13 группы является продуктом диссоциативной ионизации молекулы соответствующих MX_3Pu . Наиболее интенсивным в масс-спектрах пара над GaCl_3Pu и InCl_3Pu является пик иона Pu^+ . В масс-спектре пара над всеми MX_3Pu наблюдаются пики ионов MX_2Pu^+ , свидетельствующие о переходе комплексов в пар. Присутствие в масс-спектре пара пиков ионов MX_3^+ свидетельствует о протекании процессов термической диссоциации комплексов на компоненты. В масс-спектре пара над AlCl_3Pu и InX_3Pu наблюдаются пики ионов M_2X_5^+ , подтверждающие присутствие свободных тригалогенидов металлов.

Таким образом, при нагревании AlX_3Pu , GaBr_3Pu , InBr_3Pu основным процессом является переход комплекса в газовую фазу без диссоциации. При нагревании GaCl_3Pu и InCl_3Pu в основном наблюдается термическая диссоциация комплекса. Зависимость суммарной интенсивности ионных токов MX_nPu^+ ($n=1-3$) от температуры в масс-спектре пара над MX_3Pu представлена в приложении, рисунок 9П. Эффективная температура T^* для MX_3Pu представлена в таблице 6.

Таблица 5. Масс-спектр пара над MX_3Py в температурном интервале 40 - 150 °С.

Ион	Ютн, %					
	AlCl_3Py	AlBr_3Py	GaCl_3Py	GaBr_3Py	InCl_3Py	InBr_3Py
	80 °С	130 °С	50 °С	40 °С	150 °С	150 °С
Py^+	48.4	21.0	100.0	5.0	100.0	2.1
MX^+	3.7	4.0	5.3	1.1	2.2	0.6
MX_2^+	16.4	12.8	19.6	6.2	6.0	8.1
MX_3^+	2.9	3.7	1.6	0.9	8.9	8.6
MX_2Py^+	100.0	100.0	24.7	100.0	42.0	100.0
MX_3Py^+	5.1	5.2	-	0.6	-	-
MX_2Py_2^+	-	-	-	-	0.3	2.0
$\text{M}_2\text{X}_3\text{Py}^+$	-	-	-	-	0.02	0.2
M_2X_5^+	15.7	-	-	-	0.3	0.3
$\text{M}_2\text{X}_5\text{Py}^+$	-	-	-	-	0.01	0.03
$\text{M}_2\text{X}_5\text{Py}_2^+$	-	-	-	-	-	0.01

Таблица 6. Эффективные температуры T^* (°С) комплексов MX_3Py

AlCl_3Py	<40
AlBr_3Py	110
GaCl_3Py	<40
GaBr_3Py	<40
InCl_3Py	120
InBr_3Py	140

2.4.3 Масс-спектры пара над InBr_3Py_n ($n = 2-3$)

Поскольку поведение комплексов InX_3Py_n ($n=2-3$) при нагревании, в отличие от алюминиевых и галлиевых аналогов, не изучено, в настоящей работе было проведено масс-спектрометрическое исследование комплексов InBr_3Py_n ($n=2-3$) в интервале температур 40 - 200 °С. Масс-спектры пара над соединениями InBr_3Py_n ($n=2-3$) представлены в таблице 7. При определении состава пара над изученными комплексами использовали величины отношений ионных токов $\text{Py}^+/\text{InBr}_2\text{Py}^+$, полученных при изучении парообразования InBr_3Py . Соотношение абсолютных интенсивностей пиков ионов $\text{Py}^+/\text{InBr}_2\text{Py}^+$ в масс-спектре пара над $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ при 140 °С составляет 0.87 - 1.0, а в масс-

спектре пара над InBr_3Py_3 при $80\text{ }^\circ\text{C}$ – 3.3 - 7.7. Это указывает на протекание процессов термической диссоциации InBr_3Py_n ($n=2-3$) с преимущественным переходом пиридина в газовую фазу. В газовую фазу наряду с Py переходит InBr_3Py и, в меньшей мере, мономер InBr_3Py_2 , на что указывает присутствие пиков ионов InBr_2Py^+ и $\text{InBr}_2\text{Py}_2^+$ в масс-спектрах пара над изученными комплексами.

Дополнительное уточнение процессов, протекающих при нагревании InBr_3Py_n ($n=2-3$), проводили путем испарения образца в камере масс-спектрометра при $80\text{ }^\circ\text{C}$ для InBr_3Py_3 и при $140\text{ }^\circ\text{C}$ для InBr_3Py_2 (рис. 20 - 21). Наблюдаемое увеличение интенсивности пика иона InBr_2Py^+ при одновременном уменьшении интенсивности пика иона Py^+ , свидетельствует о постепенном удалении пиридина из системы. Присутствие пика иона $\text{InBr}_2\text{Py}_2^+$ с интенсивностью 10^5-10^8 ед. при температурах $80\text{ }^\circ\text{C}$ и $140\text{ }^\circ\text{C}$ для InBr_3Py_n ($n=2-3$) указывает на присутствие в паре мономера InBr_3Py_2 .

Проведенное масс-спектрометрическое исследование показало, что при нагревании InBr_3Py_3 протекает отщепление пиридина с образованием комплекса InBr_3Py_2 (процесс 4, с. 7). Дальнейшее нагревание InBr_3Py_2 приводит к преимущественной диссоциации комплекса на газообразные InBr_3Py и пиридин совместно с переходом InBr_3Py_2 в газовую фазу.

Таблица 7. Масс-спектр пара над InBr_3Py_n ($n = 2-3$) при $80\text{ }^\circ\text{C}$ и $140\text{ }^\circ\text{C}$.

Ион	Ютн, %			
	80 °C		140 °C	
	InBr_3Py_2	InBr_3Py_3	InBr_3Py_2	InBr_3Py_3
Py^+	100.0	100.0	86.3	100.0
InBr^+	5.6	0.8	0.9	0.3
InBr_2^+	29.9	12.5	20.5	3.6
InBr_2Py^+	99.5	30.8	100.0	13.2
$\text{InBr}_2\text{Py}_2^+$	0.4	0.4	8.5	0.4

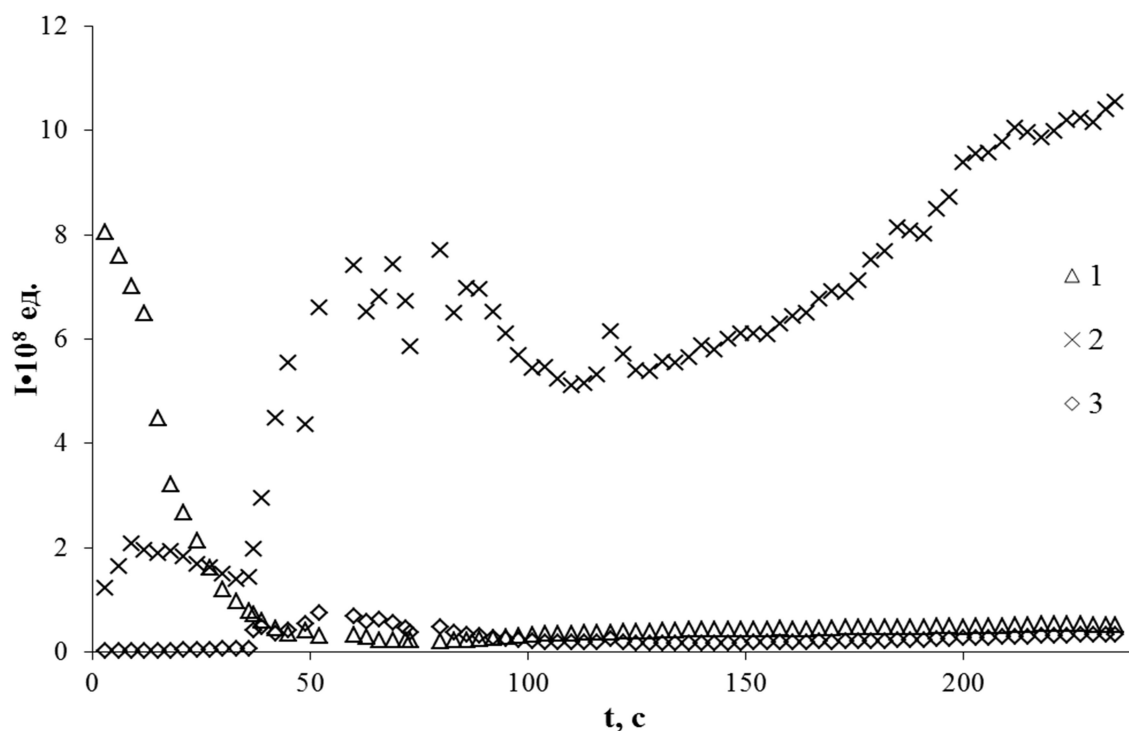


Рисунок 20. Зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над InBr_3Py_2 от времени при $140\text{ }^\circ\text{C}$: 1 - Py^+ , 2 - InBr_2Py^+ , 3 - $\text{InBr}_2\text{Py}_2^+$.

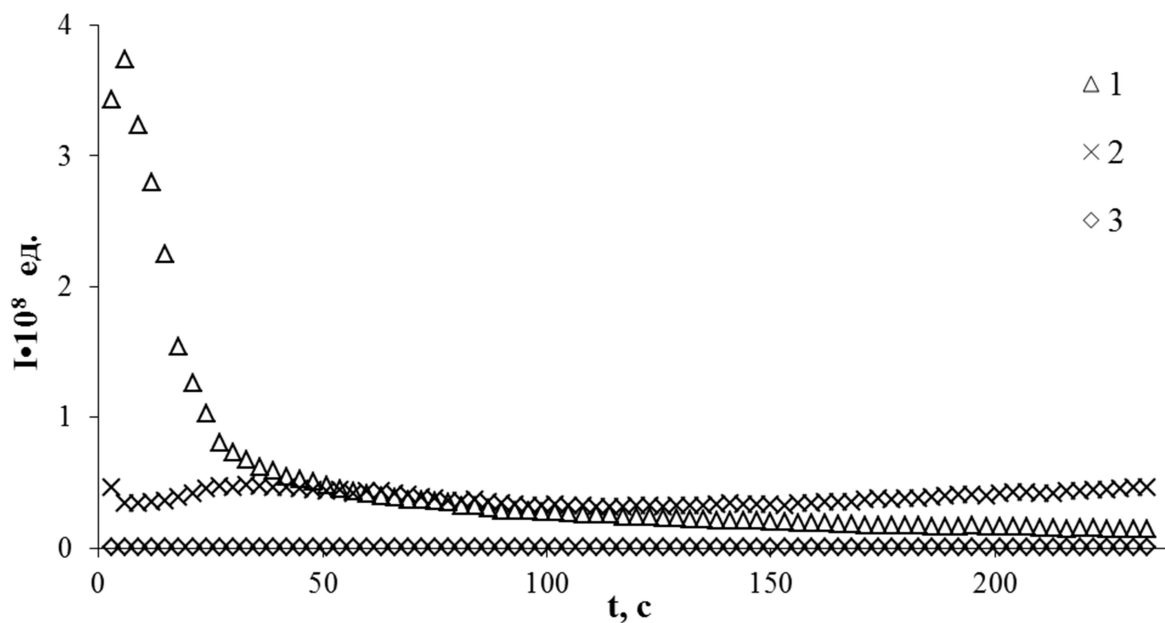


Рисунок 21. Зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над InBr_3Py_3 от времени при $80\text{ }^\circ\text{C}$: 1 - Py^+ , 2 - InBr_2Py^+ , 3 - $\text{InBr}_2\text{Py}_2^+$.

2.4.4 Масс-спектры пара над MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$)

Относительные интенсивности пиков ионов в масс-спектре пара над MX_3aPy приведены в таблицах 8-9. При расшифровке масс-спектров пара над MX_3aPy мы руководствовались соображениями, согласно которым, вследствие значительной разницы энергии ионизации aPy (8.1 eV [61]) и тригалогенидов алюминия, галлия и индия (AlCl_3 12.8 ± 0.5 , AlBr_3 - 12.2 ± 0.5 , GaCl_3 - 11.52, GaBr_3 - 10.40, InCl_3 - 11.45, InBr_3 - 10.32 eV, соответственно), при диссоциативной ионизации молекул MX_3aPy заряд преимущественно должен оставаться на лиганде.

В масс-спектре пара над MX_3aPy при 40 °С наибольшую интенсивность имеет пик иона aPy^+ . Рост температуры приводит к увеличению отношения интенсивностей пиков ионов $\text{MX}_3\text{aPy}^+/\text{aPy}^+$. Данные, приведенные в таблицах 8-9, позволяют утверждать, что при температуре 40 °С преимущественно протекает процесс термической диссоциации комплекса на компоненты. При повышении температуры в пар также переходят комплексы MX_3aPy . Значительная интенсивность aPy^+ и MX_3^+ указывает на протекание процессов термической диссоциации на компоненты при переходе комплексов в газовую фазу. Зависимость суммарной интенсивности ионных токов MX_2aPy^+ и MX_3aPy^+ от температуры в масс-спектрах пара над комплексами MX_3 с 2-аминопиридином, представленная на рисунке 22, позволяет графически определить эффективные температуры T^* как величину температуры точки пересечения зависимости суммарной интенсивности ионных токов MX_2aPy^+ и MX_3aPy^+ от температуры с прямой $I = 10^6$ ед. (табл. 10).

Таблица 8. Масс-спектр пара над MX_3aPy при 40 °С.

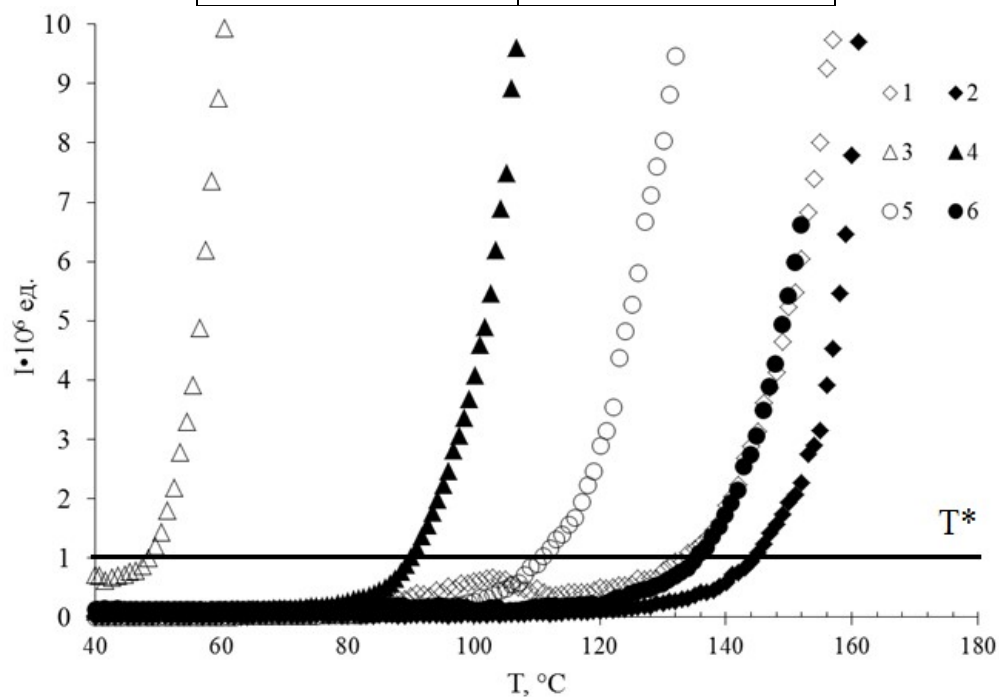
Ион	Ионн, %					
	AlCl_3aPy	AlBr_3aPy	GaCl_3aPy	GaBr_3aPy	InCl_3aPy	InBr_3aPy
aPy^+	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MX_2^+	1.2	1.2	0.21	0.13	0.4	0.06
MX_3^+	-	-	0.15	0.02	-	0.01
MX_2aPy^+	0.1	1.4	0.07	0.03	0.2	0.05
MX_3aPy^+	-	0.6	0.04	0.005	-	0.003

Таблица 9. Масс-спектр пара над MX_3aPy при 200 °С.

Ион	Иотн, %					
	AlCl_3aPy	AlBr_3aPy	GaCl_3aPy	GaBr_3aPy	InCl_3aPy	InBr_3aPy
aPy^+	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
MX^+	2.2	1.4	1.4	2.1	0.1	6.6
MX_2^+	5.9	3.5	7.0	10.1	1.0	37.0
MX_3^+	0.2	1.4	0.6	3.0	0.05	5.5
M_2X_5^+	-	-	-	-	0.2	0.01
MX(aPy-H)^+	2.8	8.3	18.2	16.6	0.7	10.3
MXaPy^+	0.2	0.1	1.6	1.3	0.1	0.9
MX_2aPy^+	3.1	62.5	28.8	22.5	9.3	28.9
MX_3aPy^+	0.7	1.6	1.3	0.05	0.6	0.3

Таблица 10. Эффективные температуры T^* и температурный интервал начала процесса диссоциации $T(L^+)$ комплексов MX_3aPy .

Комплекс	T^* , °С
AlCl_3aPy	130
AlBr_3aPy	150
GaCl_3aPy	50
GaBr_3aPy	90
InCl_3aPy	110
InBr_3aPy	140

Рисунок 22. Зависимость суммарной интенсивности ионных токов MX_2aPy^+ и MX_3aPy^+ от температуры в масс-спектре пара над MX_3aPy . 1 - AlCl_3aPy , 2 - AlBr_3aPy , 3 - GaCl_3aPy , 4 - GaBr_3aPy , 5 - InCl_3aPy , 6 - InBr_3aPy .

2.4.5 Масс-спектры пара над MX_3amPy ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{Cl, Br}$)

В масс-спектре пара над MX_3amPy ($\text{M}=\text{Ga, In}$) и AlX_3amPy до температур 190°C и до 290°C , соответственно, наблюдаются только пики ионов amPy^+ и HX^+ . Масс-спектры пара над MX_3amPy при температуре 250°C представлены в таблице 11. Масс-спектр пара над AlX_3amPy при 320°C представлен в таблице 12. Зависимость интенсивностей некоторых ионов в масс-спектре пара от температуры представлена на рисунках 23 - 28.

Данные, приведенные в таблицах 11-12 и на рисунках 23 - 24, свидетельствуют о том, что при нагревании MX_3amPy протекает несколько процессов. Для комплексов алюминия наиболее характерной является реакция элиминирования галогеноводорода (5, с.7). Уменьшение интенсивности пиков ионов HX^+ в интервале температур $265 - 285^\circ\text{C}$ может быть связано с плавлением образца и растворением HX в расплаве. При повышении температуры до 290°C наряду с элиминированием галогеноводорода протекают процессы сублимации комплекса и диссоциации его на компоненты. Отщепление amPy и HX до температуры 290°C без перехода в газовую фазу металлсодержащих форм и появление в масс-спектре пара пика иона $\text{Al}_2\text{X}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$ при $300 - 320^\circ\text{C}$ указывает на накопление тригалогенидов алюминия в конденсированной фазе.

Таблица 11. Масс-спектр пара над MX_3amPy при 250°C .

Ион	Иотн, %					
	AlCl_3amPy	AlBr_3amPy	GaCl_3amPy	GaBr_3amPy	InCl_3amPy	InBr_3amPy
HX^+	100.0	100.0	11.1	27.1	3.1	51.4
MX^+	-	-	2.2	10.3	1.2	38.4
MX_2^+	-	-	7.9	24.7	0.4	100.0
MX_3^+	-	-	1.1	5.9	0.1	7.6
M_2X_5^+	-	-	-	-	0.2	0.01
amPy^+	8.4	14.4	100.0	93.5	100.0	40.7
$\text{MX}(\text{amPy} - \text{CH}_2\text{NH}_2)^+$	-	-	2.5	3.3	-	-
$\text{MX}(\text{amPy} - \text{H})^+$	-	-	45.9	84.9	76.3	8.5
MX_2amPy^+	-	-	79.7	100.0	4.0	44.3
$\text{M}_2\text{X}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$	-	-	26.3	9.2	-	-

Таблица 12. Масс-спектр пара над AlX_3amPy при $320\text{ }^\circ\text{C}$.

Ион	Ютн, %	
	AlCl_3amPy	AlBr_3amPy
HX^+	100.0	100.0
AlX^+	0.8	0.4
AlX_2^+	3.9	3.2
AlX_3^+	0.7	0.5
amPy^+	1.0	2.4
$\text{AlX}(\text{amPy} - \text{CH}_2\text{NH}_2)^+$	3.7	4.8
$\text{AlX}(\text{amPy} - \text{H})^+$	7.5	10.3
$\text{AlX}_2\text{amPy}^+$	2.0	3.5
$\text{Al}_2\text{X}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$	5.1	2.8

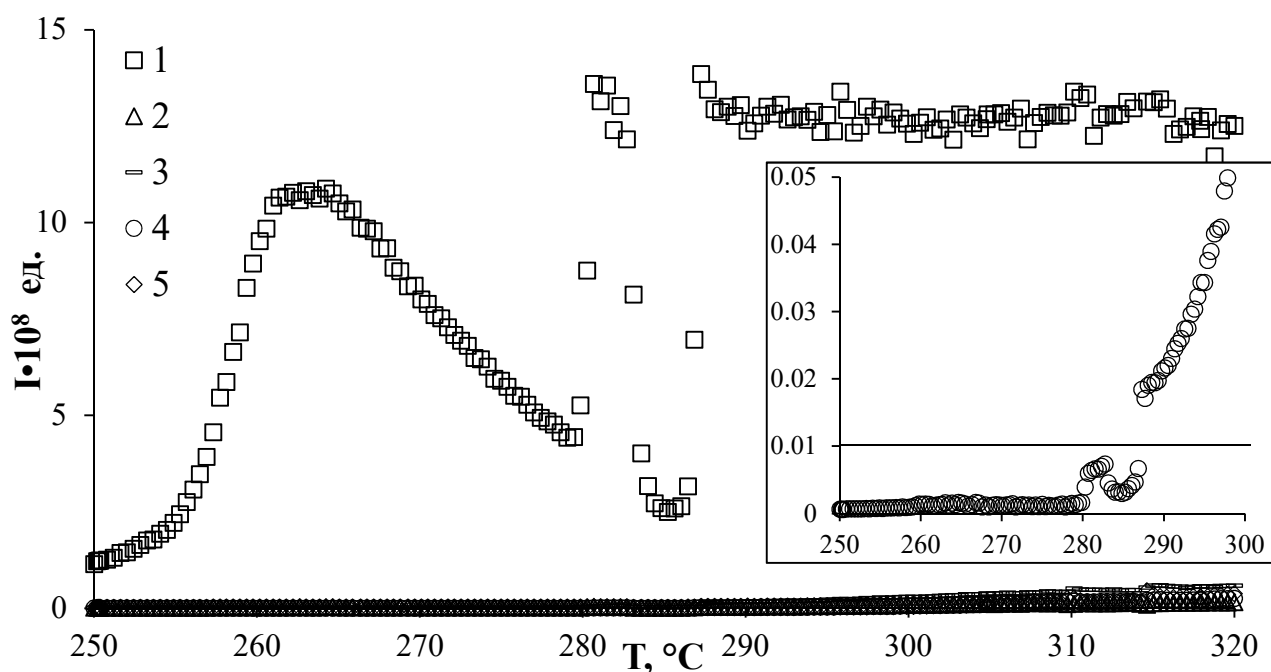


Рисунок 23. Температурная зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над AlCl_3amPy : 1 - HCl^+ , 2 - amPy^+ , 3 - AlCl_2^+ , 4 - $\text{AlCl}_2\text{amPy}^+$, 5 - $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{AlCl}_2\text{amPy}^+$.

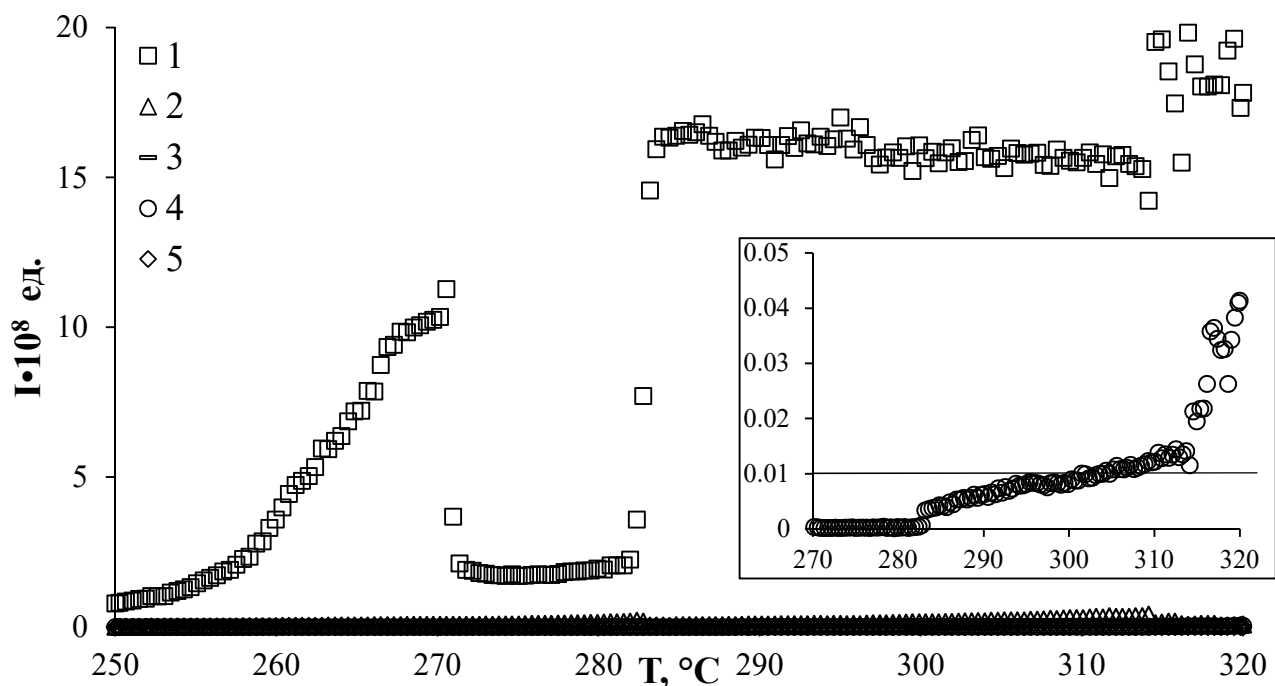


Рисунок 24. Температурная зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над AlBr_3amPy : 1 - HBr^+ , 2 - amPy^+ , 3 - AlBr_2^+ , 4 - $\text{AlBr}_2\text{amPy}^+$, 5 - $\text{Al}_2\text{Br}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{AlBr}_2\text{amPy}^+$.

Зависимость интенсивностей некоторых ионов в масс-спектрах пара над GaX_3amPy от температуры представлена на рисунках 25 - 26. Для комплексов галлия в одинаковой степени характерно протекание процессов сублимации и диссоциации на компоненты, сопровождающиеся элиминированием галогеноводорода. Поскольку интенсивность пиков ионов GaX_n^+ ($n = 1-3$) на фоне доминирующего сигнала иона amPy^+ очень мала, то можно предположить накопление тригалогенидов галлия в конденсированной фазе с образованием $(\text{GaX}_3)_2\text{amPy}$. Указанием на это является присутствие пиков ионов $\text{Ga}_2\text{X}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$ в масс-спектре пара.

В температурном интервале 160 - 240 °C наблюдается значительный рост интенсивностей пиков ионов amPy^+ и $\text{GaX}_2\text{amPy}^+$. В масс-спектре пара над GaX_3amPy наблюдаются ионы $\text{Ga}_2\text{X}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$, что указывает на образование $\text{GaX}_2(\text{amPy} - \text{H})$ и $\text{Ga}_2\text{X}_5(\text{amPy} - \text{H})$. Аналогично AlX_3amPy , для GaX_3amPy при ~ 220 °C наблюдается понижение абсолютной интенсивности пиков ионов HX^+ , что может быть связано с плавлением образца и растворением HX в расплаве.

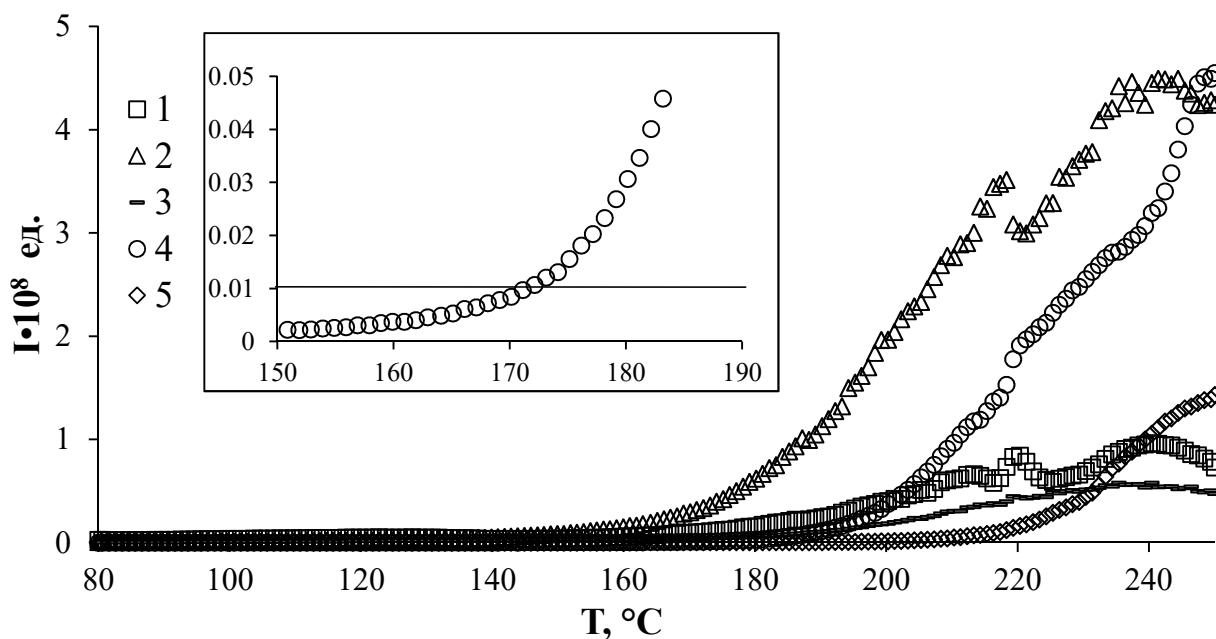


Рисунок 25. Температурная зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над GaCl_3amPy : 1 - HCl^+ , 2 - amPy^+ , 3 - GaCl_2^+ , 4 - $\text{GaCl}_2\text{amPy}^+$, 5 - $\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{GaCl}_2\text{amPy}^+$.

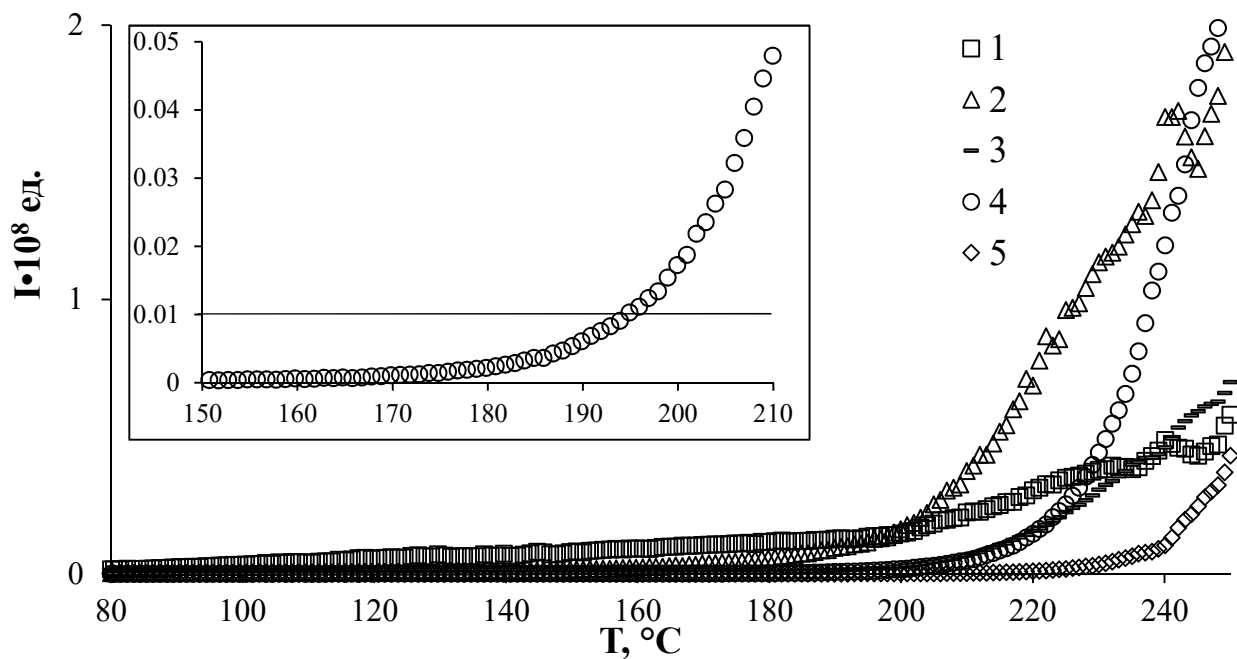


Рисунок 26. Температурная зависимость интенсивности пиков некоторых ионов в масс-спектре пара над GaBr_3amPy : 1 - HBr^+ , 2 - amPy^+ , 3 - GaBr_2^+ , 4 - $\text{GaBr}_2\text{amPy}^+$, 5 - $\text{Ga}_2\text{Br}_4(\text{amPy} - \text{H})^+$. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{GaBr}_2\text{amPy}^+$.

На рисунках 27 - 28 представлены зависимости интенсивностей некоторых ионов в масс-спектрах пара над InX_3amPy . При одинаковой чувствительности прибора появление ионов в масс-спектрах пара над MX_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) было зафиксировано при гораздо более низкой температуре, чем в масс-спектрах пара над InX_3 . Для анализа наблюдаемых зависимостей необходимо уточнить, что тригалогениды индия существенно менее летучи, чем тригалогениды алюминия и галлия. Для комплекса InCl_3amPy наиболее характерным процессом при нагревании является отщепление лиганда с накоплением менее летучего InCl_3 в конденсированной фазе. Для InBr_3amPy одновременно протекают процессы элиминирования галогеноводорода, диссоциации на компоненты и сублимации комплекса. В температурном интервале 80-180 °С преобладают процессы диссоциации InX_3amPy и элиминирования галогеноводорода. При дальнейшем повышении температуры в газовую фазу переходят комплексы InX_3amPy .

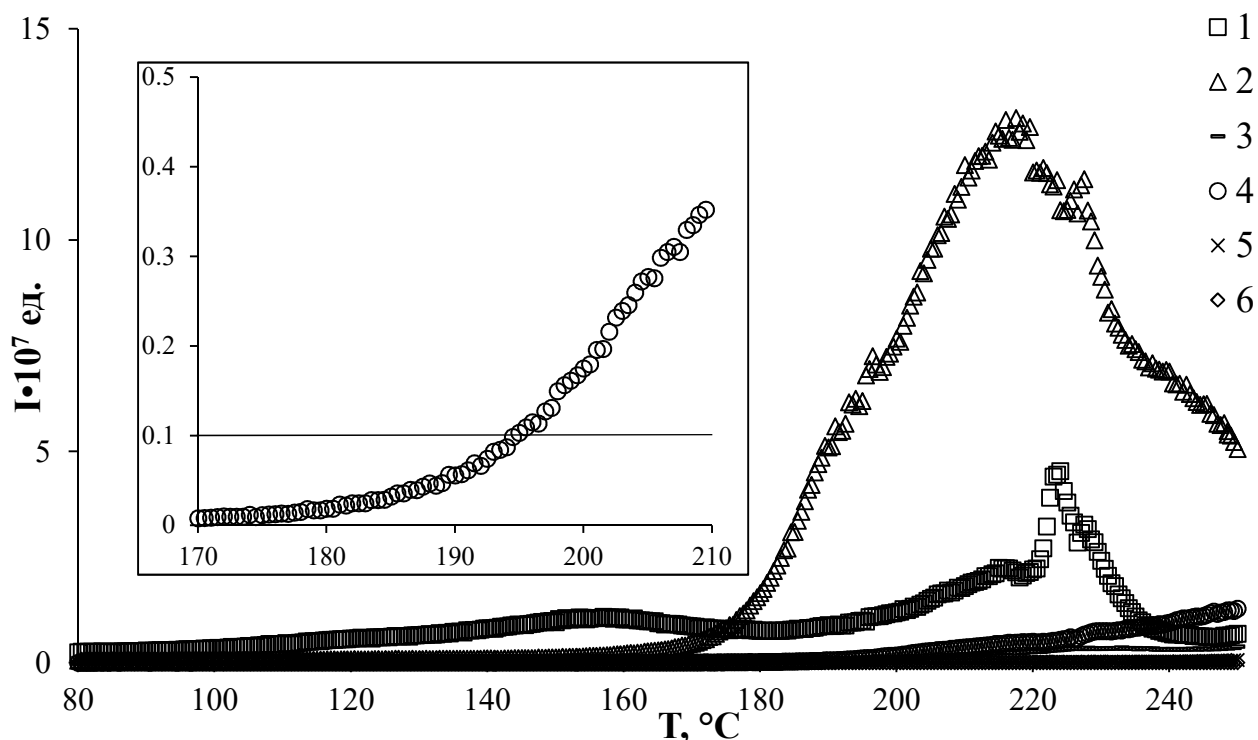


Рисунок 27. Температурная зависимость интенсивности некоторых ионов в масс-спектре пара над InCl_3amPy : 1 - HCl^+ , 2 - amPy^+ , 3 - InCl_2^+ , 4 - $\text{InCl}_2\text{amPy}^+$, 5 - In_2Cl_5^+ , 6 - $\text{In}_2\text{Cl}_6\text{amPy}_2^+$. На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{InCl}_2\text{amPy}^+$.

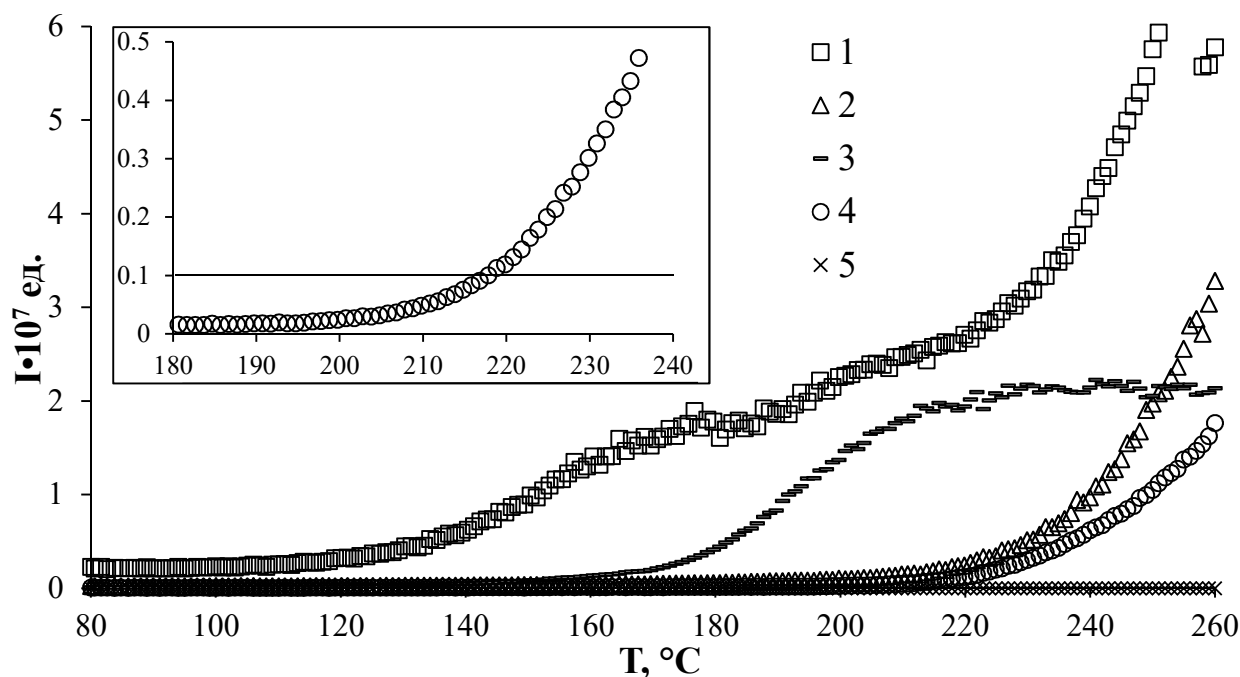


Рисунок 28. Температурная зависимость интенсивности некоторых ионов в масс-спектре пара над InBr_3amPy : 1 - HBr^+ , 2 - amPy^+ , 3 - InBr_2^+ , 4 - $\text{InBr}_2\text{amPy}^+$, 5 - In_2Br_5^+ . На врезке представлена температурная зависимость интенсивности пика иона $\text{InBr}_2\text{amPy}^+$.

Для количественной характеристики процессов диссоциации комплекса и элиминирования галогеноводорода мы ввели понятия температурных интервалов $T(L^+)$ и $T(\text{HX}^+)$, при которых интенсивность пиков ионов L^+ или HX^+ увеличивается от $5 \cdot 10^6$ до 10^7 ед. При диссоциативной ионизации MX_3L заряд будет преимущественно оставаться на менее электроотрицательной молекуле лиганда [48]. Следовательно, при ионизации MX_3amPy следует предполагать то, что ион amPy^+ будет образовываться как в результате ионизации молекул amPy , так и в результате диссоциативной ионизации MX_3amPy . Таким образом, для надежного определения $T(L^+)$ следует принимать во внимание только тот температурный интервал, в котором в масс-спектре пара над образцом отсутствуют ионы комплексов MX_namPy^+ ($n=1-3$). В таблице 13 представлены эффективные температуры T^* , интервалы температур начала процессов элиминирования галогеноводорода (5, с. 7) $T(\text{HX}^+)$ и термической диссоциации комплекса (2-4, с. 7) $T(L^+)$. Отметим, что в случае

AlX_3amPy величина эффективной температуры выше точки плавления комплексов (265 - 285 °C).

Таблица 13. Эффективные температуры T^* , температурные интервалы начала процессов элиминирования галогеноводорода $T(HX^+)$ и диссоциации $T(L^+)$ комплексов MX_3amPy

Комплекс	T^* , °C	$T(HX^+)$, °C	$T(L^+)$, °C
$AlCl_3amPy$	280	80	290-300
$AlBr_3amPy$	310	80	280-290
$GaCl_3amPy$	170	120 - 170	-
$GaBr_3amPy$	190	120 - 170	-
$InCl_3amPy$	190	110 - 150	-
$InBr_3amPy$	220	130 - 150	-

2.4.6 Масс-спектры пара над MX_3Terpy ($M = Al, Ga, In; X = Cl, Br$)

Парообразование MX_3Terpy ($MX_3 = AlBr_3, GaCl_3, GaBr_3, InBr_3$) было изучено в интервале температур 80 - 400 °C. Масс-спектры пара над MX_3Terpy ($MX_3 = AlBr_3, GaCl_3, InBr_3$) содержат только пики иона $Terpy^+$ и продуктов его диссоциативной ионизации, что свидетельствует о присутствии в паре терпиридина в качестве единственной молекулярной формы. Величина ионного тока $Terpy^+$ над комплексами составляет $10^6 - 10^8$ ед. при 80 °C. Над индивидуальным $Terpy$ ионный ток молекулярного иона превышает 10^8 ед. уже при 40 °C.

Интенсивность пика ионов HX^+ на уровне фоновых значений свидетельствует о термической устойчивости комплексов по отношению к процессу элиминирования галогеноводорода (5, с. 7). Отметим практически полное отсутствие ионов MX_n^+ ($n=1-3$) в масс-спектрах пара над MX_3Terpy ($MX_3 = AlBr_3, GaCl_3, InBr_3$) в исследованном температурном диапазоне, что указывает на накопление тригалогенида металла в конденсированной фазе. В работе [62] было отмечено образование комплексов состава $(TX_3)_2Terpy$. По-видимому, при нагревании MX_3Terpy в вакууме протекает реакция отщепления терпиридина с образованием термически устойчивых и нелетучих комплексов $(MX_3)_2Terpy$. В масс-спектре пара над $GaBr_3Terpy$ в интервале температур 260 -

290 °С был обнаружен переход комплекса в пар, на что указывает обнаружение пиков ионов GaBrTepru^+ ($I_{\text{отн}} = 35 \%$) и GaBr_n^+ ($n = 1, I_{\text{отн}} = 51 \%$; $n = 2, I_{\text{отн}} = 100 \%$; $n = 3, I_{\text{отн}} = 14 \%$) при 270 - 280 °С. Эффективная температура T^* для $\text{GaBr}_3\text{Tepru}$ составляет 270 °С.

Глава 3. Обсуждение результатов

3.1 Структурные особенности комплексов $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$, MX_3aPy и GaX_3amPy , $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

В результате проведенного рентгеноструктурного анализа монокристаллов комплексов были обнаружены ранее неизвестные особенности структур комплексов, которые можно связать с природой тригалогенида металла 13 группы.

Для GaX_3amPy впервые обнаружено, что замена атома хлора на атомы брома приводит к изменению структуры комплекса: от молекулярной в GaCl_3amPy (рис. 14, с. 35) с $\text{KЧ}=5$ к ионной в $[\text{GaBr}_2\text{amPy}]^+[\text{GaBr}_4]^-$ (рис. 15, с. 35). При этом эффективные температуры T^* и $T(\text{HX}^+)$ для GaCl_3amPy и $[\text{GaBr}_2\text{amPy}]^+[\text{GaBr}_4]^-$ (табл. 13, с. 52) сопоставимы. Эти факты свидетельствуют о близкой летучести комплексов GaX_3amPy с молекулярным и ионным типом решеток, а также о сопоставимой термической устойчивости комплексов по отношению к процессам диссоциации на компоненты (2-4, с. 7) и элиминированию галогеноводорода (5, с. 7).

Замена атомов алюминия и галлия на атомы индия в MX_3aPy приводит к изменению лигандного окружения атома металла в комплексах. Для InBr_3aPy наблюдается координация лиганда через атом азота пиридинового кольца. Для структур комплексов MX_3aPy ($\text{M}=\text{Al}, \text{Ga}$) в кристаллах впервые наблюдаются перенос протона с атома азота аминогруппы на атом азота пиридинового кольца с координацией MX_3 к атому азота иминогруппы, что свидетельствует о координации aPy в неустойчивой пиридон-иминной таутомерной форме (рис. 29) [55-57]. В продукте частичного гидролиза $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ (рис. 12, с. 32) aPy координирован в пиридин-аминной таутомерной форме как в случае монодентатной, так и в случае мостиковой координации лиганда.

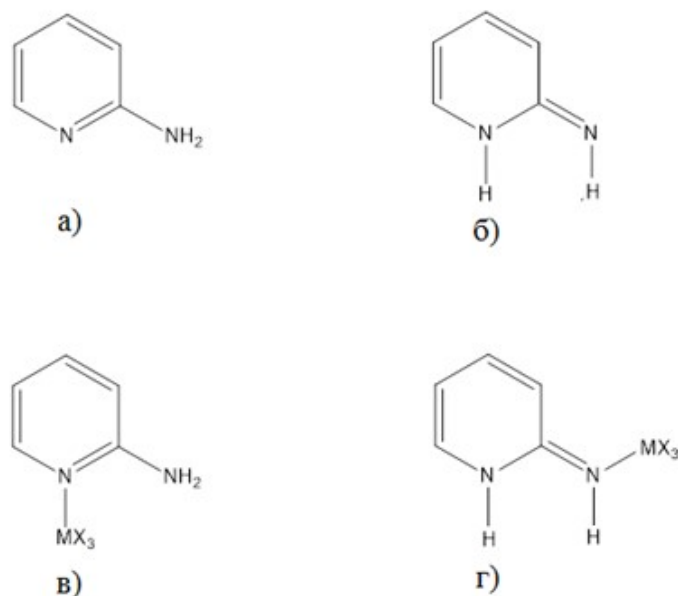


Рисунок 29. Таутомерные формы аРу в свободной форме и в комплексах MX_3aPy : а) пиридин-аминная; б) пиридон-иминная; в) пиридин-аминная в InBr_3aPy г) пиридон-иминная в MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).

Анализ Кембриджского банка структурных данных [28] показал, что длина связи металл-азот в AlCl_3aPy , GaCl_3aPy , GaBr_3aPy наименьшая среди всех донорно-акцепторных комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами. Для AlX_3L длина связи $d_{\text{Al-N}}$ изменяется в пределах 1.872 - 2.018 Å со средним значением 1.955 Å (22 комплекса). $d_{\text{Al-N}}$ в AlCl_3aPy и AlBr_3aPy составляет 1.852(3) Å и 1.840(5) Å, что на 0.02 Å и 0.032 Å меньше минимального значения соответственно. Для GaX_3L длина донорно-акцепторной связи варьируется от 1.968 Å до 2.245 Å со средним значением 2.082 Å (35 комплексов). $d_{\text{Ga-N}}$ в GaX_3aPy составляют 1.878(2) Å ($\text{X}=\text{Cl}$) и 1.888(3) Å ($\text{X}=\text{Br}$), что на 0.09 Å и 0.08 Å меньше минимального значения соответственно. В InBr_3aPy ($d_{\text{In-N}} = 2.182(2)$ Å), длина донорно-акцепторной связи сопоставима с таковой в InBr_3Py ($d_{\text{In-N}} = 2.194(7)$ Å). В $\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$ (продукте элиминирования галогеноводорода и аРу из AlBr_3aPy) длина связей варьируется в диапазоне 1.962 - 2.015 Å, что находится в пределах типичных длин связей Al-N [28]. Сопоставление длин связей в комплексах MX_3Py и MX_3aPy приведено в таблице 14, $\Delta = d_{\text{M-N}}(\text{MX}_3\text{Py}) - d_{\text{M-N}}(\text{MX}_3\text{aPy})$.

Таблица 14. d_{M-N} и Δ , Å в комплексах MX_3L ($L = Py, aPy$).

$MX_3 \backslash L$	Py	aPy	Δ
$AlCl_3$	1.930(2) [8]	1.852(3)	0.078(4)
$AlBr_3$	1.935(3) [4]	1.840(5)	0.095(6)
$GaCl_3$	1.9660(1) [4]	1.878(2)	0.094(2)
$GaBr_3$	1.979(2) [4]	1.888(3)	0.091(4)
$InBr_3$	2.194(7)	2.182(2)	0.012(8)

Из таблицы 14 видно, что длины связей при переходе от MX_3Py к MX_3aPy ($M = Al, Ga$) уменьшаются не более чем 0.095(6) Å, что сопоставимо с уменьшением на 0.1 Å ковалентных радиусов атома азота пиридинового кольца (0.70(1) Å [39]) по сравнению с атомом азота иминогруппы 0.60(1) Å [63]. Близкие d_{In-N} указывают на сопоставимую прочность донорно-акцепторной связи в комплексах $InBr_3L$ ($L = Py, aPy$). Существенное уменьшение длины донорно-акцепторной связи в комплексах MX_3aPy ($M = Al, Ga$) связано с координацией 2-аминопиридина в пиридон-иминной форме через атом азота иминогруппы.

Комплексы $In_2X_6amPy_2$ обладают димерной структурой в кристалле (рис. 16-17, с. 36) с искаженным октаэдрическим окружением атомов индия. Повышение координационного числа атома индия в $In_2X_6amPy_2$ по сравнению с известными комплексами InX_3 с бидентатными лигандами $(InX_3)_2(dipp-TIP)$ [16] и $[InBr_3(DAB)] \cdot (OEt_2)_{0.5}$ [17] достигается за счет μ^2 -координации двух атомов галогена. Длины связей $In-X_3$ неэквивалентны, что связано с цис-координацией лиганда (рис. 30).

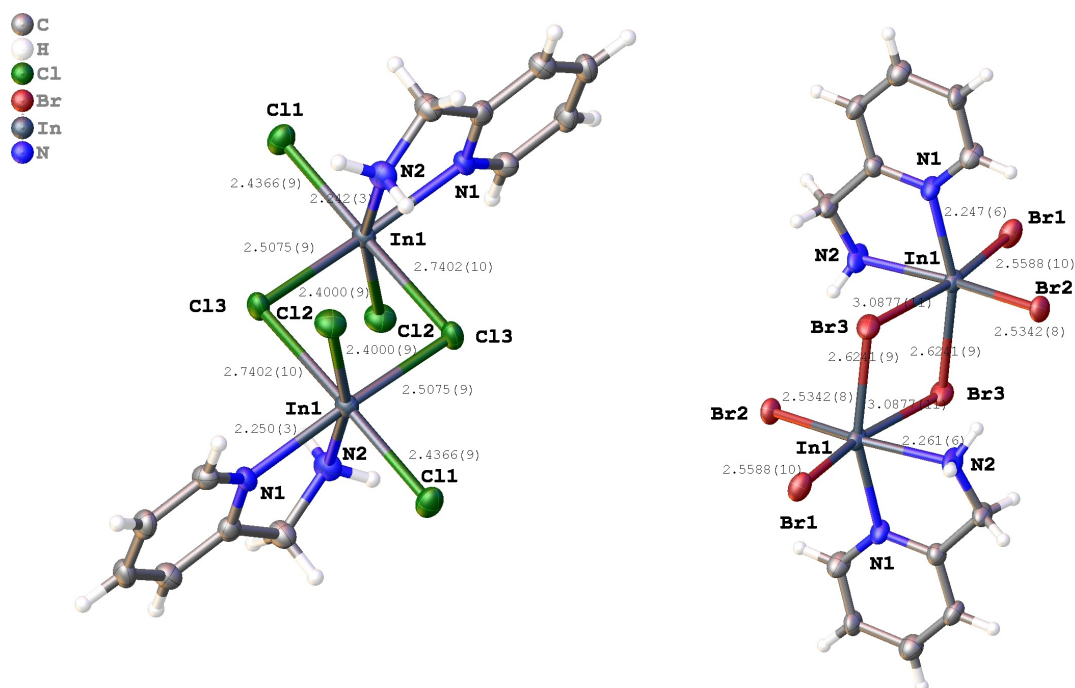


Рисунок 30. Структура комплексов $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ в кристалле.

Повышение координационного числа индия до 6 в комплексе $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ (рис. 4, с. 27) достигается за счет димеризации через мостиковые атомы брома. В структуре молекулы $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ наблюдается планарный фрагмент In_2Br_6 и практически параллельное расположение пиридиновых колец друг относительно друга (Приложение, рис. 2П), что может быть связано со стабилизацией димера за счет π - π взаимодействия [64]. Согласно приведенным в работе [65] квантово-химическим расчетам (SCS-MP2/aug-cc-pVTZ) для димеров пиридина, оптимизированное расстояние между кольцами в Py_2 в газовой фазе составляет 3.5-3.6 Å, что существенно меньше 3.73-3.77 Å в $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$. При увеличении межплоскостного расстояния между молекулами пиридина до 3.75 Å энергия π - π взаимодействия составляет ~6.5 кДж/моль [65], что указывает на энергию стабилизации димерной структуры на ~13 кДж/моль. μ^2 -координация атомов галогена наблюдается в структурах трибромида индия [66] и продукта частичного гидролиза $[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$ (рис. 13, с. 32). Единственной близкой к $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ структурой обладает комплекс таллия $\text{Tl}_2\text{Cl}_6(\text{N-никотинамид})_4$ [67].

Образование 12-электронной валентной оболочки и увеличение прочности связи In-N в димере (по сравнению с мономером) приводит к дополнительной стабилизации $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ [68]. Приведенные в работе [68] квантово-химические расчеты (B3LYP/def2-TZVP) указывают на неустойчивость $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ в газовой фазе по отношению к диссоциации на мономеры. По-видимому, те же закономерности характерны и для комплексов $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$. Отметим, что в масс-спектрах пара над комплексами $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ и $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ не обнаружено пиков ионов, которые могут свидетельствовать о присутствии соответствующих димеров, что указывает на стабилизацию димерных молекул за счет дополнительных взаимодействий в кристаллах.

Обобщая полученные результаты, отметим, что нами впервые показана сопоставимая летучесть и термическая устойчивость комплексов GaCl_3amPy и $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$, что свидетельствует о близкой энергии молекулярной и ионной структур. Впервые обнаружено образование димерных структур $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ и $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$, повышение координационного числа атома индия в которых достигается за счет мостикового атома галогена. Впервые показана стабилизация пиридон-иминной таутомерной формы 2-аминопиридина в комплексах AlX_3aPy и GaX_3aPy . Координация через азот иминогруппы в комплексах AlX_3aPy , GaX_3aPy обуславливает наименьшую длину связи M-N среди всех известных комплексов AlX_3 , GaX_3 с азотдонорными лигандами. Установлено, что замена атомов алюминия и галлия на атом индия в комплексах MX_3Py_2 , MX_3aPy , MX_3amPy приводит к существенному изменению координационного полиэдра и типа координации лиганда в кристаллических структурах комплексов.

3.2 Влияние природы акцептора на структуру и термическое поведение комплексов

Влияние природы акцептора, которым в настоящей работе выступает тригалогенид металла 13 группы, на структуру и термическое поведение можно разделить на влияние галогена и на влияние атома металла. Начнем обсуждение

с анализа влияния галогена на структуру и поведение комплексов при нагревании.

Полученные нами экспериментальные данные для комплексов AlCl_3aPy ($d_{\text{Al-N}}=1.852(3)$ Å) - AlBr_3aPy ($d_{\text{Al-N}}=1.840(5)$ Å) и GaCl_3aPy ($d_{\text{Ga-N}}=1.878(2)$ Å) - GaBr_3aPy ($d_{\text{Ga-N}}=1.888(3)$ Å) с тетраэдрическим окружением атома металла свидетельствуют как об уменьшении (на $0.012(6)$ Å для AlX_3aPy), так и об увеличении (на $0.010(4)$ Å для GaX_3aPy) длин связей металл-лиганд. В работе [4] показано, что в изоструктурных комплексах MX_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) с тетраэдрической геометрией замена атома хлора на атом брома незначительно влияет на длину связи металл-азот. Проведенный поиск [28] и анализ пар изоструктурных пар комплексов $\text{MCl}_3\text{L} - \text{MBr}_3\text{L}$ (L - азотдонорный лиганд) (табл. 1, с. 11) обнаруживает незначительное увеличение длин донорно-акцепторных связей в тетраэдрических комплексах MX_3L при замене атомов хлора на атомы брома. За исключением комплекса AlX_3aPy , замена атомов хлора на атомы брома в MX_3L ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) с тетраэдрическим окружением атома металла приводит к очень незначительному увеличению $d_{\text{M-N}}$ (на величину не более $0.01 - 0.02$ Å), что во многих случаях меньше величин погрешностей в пределах 3σ .

Для бидентатных хелатных лигандов возможно образование комплексных соединений состава MX_3LL с геометрией тригональной бипирамиды ($\text{KЧ} = 5$) или $[\text{MX}_2\text{LL}_2]^+[\text{MX}_4]^-$ с октаэдрической геометрией катиона. Согласно данным таблицы 1 (с. 11), замена атома хлора на атомы брома в комплексах с $\text{KЧ} = 5$ приводит к увеличению усредненных длин связей $d_{\text{M-N}}$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}$) на $0.02 - 0.05$ Å. Нами получен молекулярный комплекс $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ с октаэдрической геометрией молекулы, достигаемой за счет мостиковой координации атомов галогена. При переходе от $\text{In}_2\text{Cl}_6\text{amPy}_2$ ($d_{\text{In-N}}=2.246(4)$ Å) к $\text{In}_2\text{Br}_6\text{amPy}_2$ ($d_{\text{In-N}}=2.254(4)$ Å) длина связи In-N увеличивается на $0.008(4)$ Å.

Результаты рентгеноструктурного анализа GaX_3TerPy позволяют впервые выявить влияние замены атомов хлора на атомы брома в комплексах

тригалогенидов металлов 13 группы с тридентатными лигандами и октаэдрической геометрией. В таблице 15 приведены длины связей Ga-N в комплексах GaX_3Terpy и разность $\Delta = d_{\text{Ga-N}}(\text{GaBr}_3\text{Terpy}) - d_{\text{Ga-N}}(\text{GaCl}_3\text{Terpy})$. Переход от $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ к $\text{GaBr}_3\text{Terpy}$ сопровождается уменьшением длин связей $d_{\text{Ga-N}}$, в особенности связи Ga1-N2, находящейся в транс-положении относительно атома галогена. Средняя длина связи Ga-N при переходе от $\text{GaCl}_3\text{Terpy}$ к $\text{GaBr}_3\text{Terpy}$ уменьшается на 0.0079(40) Å.

Таблица 15. Длины связей M-N (Å) в GaX_3Terpy .

	X = Cl	X = Br	Δ
Ga1-N1	2.0976(15)	2.0946(18)	-0.0030 (23)
Ga1-N2	2.0412(15)	2.0265(18)	-0.0147(23)
Ga1-N3	2.1024(15)	2.0965(18)	-0.0059(23)
Средняя длина связи	2.0804(26)	2.0725(31)	-0.0079(40)

Согласно приведенным в таблице 2 (с. 13) данным, величины энтальпий сублимации MCl_3Py больше MBr_3Py ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), что означает меньшую летучесть бромидных комплексов. Отметим, что в случае комплексов тригалогенида алюминия переход от AlCl_3Py ($\Delta H^\circ_{\text{субл}} = 128.4 \pm 2.3$ кДж/моль) к AlBr_3Py ($\Delta H^\circ_{\text{субл}} = 109.4 \pm 2.1$ кДж/моль) сопровождается значительным увеличением энтальпии сублимации. Для комплексов тригалогенидов галлия с пиридином GaCl_3Py ($\Delta H^\circ_{\text{субл}} = 106.4 \pm 6.0$ кДж/моль) и GaBr_3Py ($\Delta H^\circ_{\text{субл}} = 99.0 \pm 3.0$ кДж/моль) величины энтальпий сублимации сопоставимы в пределах 3σ. Величины эффективных температур T^* и разность $\Delta = T^*(\text{MBr}_3\text{L}) - T^*(\text{MCl}_3\text{L})$ для комплексов MX_3 с монодентатными (Py, aPy) и бидентатным (amPy) азотдонорными лигандами на основе пиридина приведены в таблице 16. Во всех случаях (кроме GaX_3Py , значения T^* для которых составляет величину менее 40 °C) величины эффективных температур T^* сопоставимы для комплексов MCl_3L и MBr_3L ($\text{L} = \text{Py}, \text{aPy}, \text{amPy}$). Исключение составляют комплексы AlX_3Py , для которых разность $T^*(\text{AlBr}_3\text{Py}) - T^*(\text{AlCl}_3\text{Py})$ превышает 70 °C, что согласуется с результатами калориметрических измерений [39].

Приведенные в таблице 13 (с. 52) значения эффективных температур $T(\text{HX}^+)$ и $T(\text{L}^+)$ сопоставимы для MCl_3amPy и MBr_3amPy , что указывает на их близкую устойчивость по отношению к процессам диссоциации (2-4, с. 7) и элиминирования галогеноводорода (5, с. 7).

Таблица 16. Эффективные температуры T^* и их разность Δ , °С.

Комплекс	X = Cl	X = Br	Δ
AlX_3Py	<40	110	>70
GaX_3Py	<40	<40	-
InX_3Py	120	140	20
AlX_3aPy	130	150	20
GaX_3aPy	50	90	40
InX_3aPy	110	140	30
AlX_3amPy	280	310	30
GaX_3amPy	170	190	20
$\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$	190	220	30

Суммируя вышесказанное, следует отметить, что в комплексах тригалогенидов металлов 13 группы с азотдонорными лигандами с тетраэдрической или октаэдрической геометрией замена атомов хлора на атомы брома приводит к увеличению $d_{\text{M-N}}$ на величину не более 0.01 - 0.02 Å. Исключение составляют комплексы AlX_3aPy и GaX_3Terpy , для которых наблюдается уменьшение длин донорно-акцепторных связей. В случае комплексов MX_3LL с геометрией тригональной бипирамиды замена атома хлора на атомы брома приводит к увеличению $d_{\text{M-N}}$ на 0.02 - 0.05 Å. Летучесть комплексов и термическая устойчивость MCl_3L и MBr_3L в большинстве случаев сопоставимы. По-видимому, увеличение дисперсионного взаимодействия с увеличением размеров молекулы [69] и межмолекулярные водородные связи (Приложение, рис. 4П-8П) оказываются достаточно слабыми для существенного влияния на летучесть комплексов при замене атомов хлора на атомы брома.

Перейдем к рассмотрению природы металла на кристаллическую структуру и поведение при нагревании комплексов тригалогенидов металлов 13 группы с лигандами на основе пиридина.

В таблице 17 приведены длины связей d_{M-N} для изоструктурных комплексов. При переходе от комплексов AlX_3L к GaX_3L ($L = Py$ и aPy), d_{M-N} увеличивается на 0.03 - 0.05 Å (среднее значение 0.04 Å). При переходе от комплексов GaX_3 к комплексам InX_3 наблюдается увеличение d_{M-N} на 0.18 - 0.22 Å (среднее значение 0.20 Å). Увеличение длин связей металл-азот свидетельствует об уменьшении прочности донорно-акцепторной связи и согласуется с уменьшением акцепторной способности тригалогенида металла 13 группы, в качестве меры которой выступает энтальпия газовой диссоциации [1, 3].

Таблица 17. Длины связей металл-азот d_{M-N} , Å в изоструктурных комплексах MX_3L ($L = Py, aPy, Terpy$).

Комплекс	M = Al	M = Ga	M = In
MCl_3Py	1.930(2) [2]	1.9660(1) [3]	- ^a
MBr_3Py	1.935(3) [3]	1.979(2) [3]	2.194(7)
MCl_3aPy	1.852(3)	1.878(2)	- ^a
MBr_3aPy	1.840(5)	1.888(3)	- ^b
MCl_3Terpy	- ^a	2.080(3)	2.264(2) [17]

^a структурные характеристики комплекса неизвестны.

^b структура комплекса отлична от алюминиевых и галлиевых аналогов.

Согласно проведенному масс-спектрометрическому исследованию, при нагревании комплексов MX_3L ($L = Py, aPy, amPy$) наблюдается совместное протекание процессов перехода комплексов в газовую фазу и диссоциация. Элиминирование галогеноводорода наблюдается для комплексов с 2-аминометилпиридином. Значения T^* для комплексов тригалогенидов алюминия и индия с монодентатными лигандами (Py, aPy) близки, но заметно выше, чем для аналогичных комплексов галлия (табл. 18). За исключением MCl_3Py , летучесть комплексов MX_3Py, MX_3aPy уменьшается в ряду $Ga > In \approx Al$. Для комплексов MX_3amPy летучесть уменьшается в ряду $Ga \approx In > Al$.

Таблица 18. T^* , °C для комплексов MX_3 с азотдонорными лигандами на основе пиридина.

Комплекс	M = Al	M = Ga	M = In
MCl_3Py	<40	<40	120
MBr_3Py	110	<40	140
MCl_3aPy	140	50	110
MBr_3aPy	150	90	140
MCl_3amPy	280	170	190
MBr_3amPy	310	190	220

Результаты проведенного исследования показали, что влияние природы тригалогенида металла в комплексах MX_3L ($L = Py, aPy, amPy$) на структуру и летучесть комплексов в большей степени обусловлено атомом металла. Длина связи металл-азот d_{M-N} в рассмотренных комплексах увеличивается в ряду $Al < Ga < In$ и свидетельствует об уменьшении прочности донорно-акцепторной связи. Летучесть комплексов уменьшается от GaX_3L к AlX_3L и InX_3L .

3.3 Влияние дентатности лиганда на структуру и термическое поведение комплексов

Изменение средних длин связей металл-азот для комплексов MX_3 с лигандами на основе пиридина приведено в таблице 19. Во всех случаях комплексообразование GaX_3 с полидентатными лигандами приводит к увеличению длин связей относительно комплексов с монодентатным лигандом. Наибольшее увеличение длины донорно-акцепторной связи (в среднем на 0.11 Å) происходит при переходе от комплексов MX_3L с тетраэдрической геометрией к MX_3LL и MX_3LLL . Результаты квантово-химических расчетов (B3LYP/pVDZ) [2] указывают на ослабление донорно-акцепторной связи при координации второго атома азота в комплексах MCl_3LL ($M = Al, Ga; LL = en, tmen$). Поскольку длины связи d_{M-N} в комплексах с би- и тридентатными лигандами близки, можно утверждать, что координация третьего атома азота также приводит к уменьшению прочности донорно-акцепторной связи.

Таблица 19. Средние длины связей M-N, Å в комплексах MX₃ с азотдонорными лигандами на основе пиридина.

GaX ₃ L		GaX ₃ LL		GaX ₃ LLL	
GaCl ₃ Py	1.966(2) [4]	[GaCl ₂ (2,2'-bipy) ₂] ⁺ [GaCl ₄] ⁻	2.1027(3) [10]	GaCl ₃ Terpy	2.0804(26)
		GaCl ₃ amPy	2.060(5)		
GaBr ₃ Py	1.979(2) [4]	[GaBr ₂ amPy ₂] ⁺ [GaBr ₄] ⁻	2.085(4)	GaBr ₃ Terpy	2.0725(31)

Масс-спектрометрическое исследование показало, что переход от моно- к би- и тридентатным лигандам сопровождается увеличением эффективной температуры T* на ~100 - 150 °C и 170 - 230 °C соответственно (табл. 20). Этот факт свидетельствует о значительном уменьшении летучести MX₃L в ряду Py>aPy>amPy>Terpy. 2-аминопиридин не проявляет бидентатную координацию и величины T* для MX₃aPy сопоставимы с MX₃Py (кроме AlCl₃aPy и AlCl₃Py). Объяснением этому может служить то, что энергия дисперсионного взаимодействия возрастает при увеличении числа атомов в молекуле [69], что особенно важно для молекул комплексов, обладающих большим дипольным моментом, чем исходные донор и акцептор [1].

Таблица 20. Значения эффективной температуры T* (°C) для MX₃L.

MX ₃	L	Py	aPy	amPy	Terpy
		AlCl ₃	<40	140	280
AlBr ₃		110	150	310	- ^a
GaCl ₃		<40	50	170	- ^a
GaBr ₃		<40	90	190	270
InCl ₃		120	110	190	- ^a
InBr ₃		140	140	220	- ^a

^a Предположительно, T* выше 400 °C

Отметим, что согласно данным масс-спектрометрии, для всех комплексов наблюдается процесс термической диссоциации на компоненты. При нагревании MX₃amPy наблюдается элиминирование галогеноводорода (5, с. 7), что связано с низкой летучестью комплекса и относительно высокой активностью атома водорода аминогруппы. Несмотря на присутствие аминогруппы в структуре лиганда, высокая летучесть комплексов MX₃aPy

приводит к преимущественному протеканию процессов сублимации и диссоциации на компоненты. Для MX_3Terpy наблюдается преимущественно инконгруэнтная термическая диссоциация (4, с. 7) с накоплением тригалогенида металла в нелетучем в условиях эксперимента остатке.

Увеличение $d_{\text{M-N}}$ при переходе от моно- к полидентатным лигандам в комплексах MX_3L свидетельствует об уменьшении прочности донорно-акцепторных связей по отношению к процессам диссоциации. Согласно результатам масс-спектрометрии, при переходе от моно- к полидентатным лигандам летучесть комплексов уменьшается и начинают преобладать процессы диссоциации и элиминирования галогеноводорода.

Выводы

1. Впервые показано, что GaCl_3amPy и $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$ при сопоставимой летучести и термической устойчивости обладают различной структурой в кристалле, что свидетельствует о близкой энергии молекулярной и ионной структур.

2. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов на примерах MX_3Py_2 , MX_3aPy , MX_3amPy установлено, что комплексы тригалогенидов алюминия и галлия структурно существенно отличаются от комплексов тригалогенидов индия.

3. Впервые обнаружено образование молекулярных димерных структур в кристаллах комплексов $\text{In}_2\text{Br}_6\text{amPy}_2$ и $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ за счет μ^2 -координации атомов галогена.

4. Впервые показана стабилизация пиридон-иминной формы 2-аминопиридина в AlX_3aPy , GaX_3aPy , InBr_3aPy . Координация через азот иминогруппы в комплексах AlX_3aPy GaX_3aPy обуславливает наименьшую длину связи M-N среди всех известных комплексов AlX_3 , GaX_3 с азотдонорными лигандами.

5. Показано, что в изоструктурных комплексах MCl_3 и MBr_3 с азотдонорными лигандами на основе пиридина замена атомов хлора на атомы брома не оказывает значительного влияния на процессы парообразования комплексов. Для комплексов с КЧ=4 и 6 замена атомов хлора на атомы брома не оказывает значительного влияния на длину связи M-N, а в случае КЧ=5 наблюдается увеличение $d_{\text{M-N}}$ на 0.02-0.05 Å.

6. В результате проделанной работы установлено, что в изоструктурных комплексах MX_3L увеличение длины связей металл-азот в ряду $\text{Al} < \text{Ga} < \text{In}$, что связано с уменьшением прочности донорно-акцепторной связи и согласуется с уменьшением акцепторной способности соответствующего тригалогенида

металла 13 группы. Летучесть комплексов уменьшается от GaX_3L к AlX_3L и InX_3L .

7. Методом масс-спектрометрии доказано, что с увеличением дентатности азотдонорного лиганда пиридинового ряда летучесть комплексов уменьшается в ряду: $\text{MX}_3\text{Py} \geq \text{MX}_3\text{aPy} > \text{MX}_3\text{amPy} > \text{MX}_3\text{Terpy}$, независимо от природы тригалогенида металла 13 группы.

8. В целом, проделанное исследование показало, что дентатность лиганда на основе пиридина оказывает определяющее влияние на структуру и процессы парообразования комплексов с тригалогенидами металлов 13 группы. Переход от комплексов с монодентатными лигандами к комплексам с полидентатными лигандами сопровождается значительным увеличением длин донорно-акцепторных связей, уменьшением летучести и термической устойчивости.

Список литературы

1. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь // Изд. «Москва». –1973. –400 С.
2. Чинь К., Тимошкин А.Ю., Мишарев А.Д. Устойчивость в парах молекулярных комплексов галогенидов элементов IIIa группы с бидентатными донорами. V. Комплексы бромидов алюминия и галлия с 4-аминометилпиридином // Вестник СПбГУ. –2007. –Серия 4. –Вып. 4. –С. 55–62
3. Timoshkin A.Y., Suvorov A.V., Bettinger H.F., Schaefer H.F. Role of the terminal atoms in the donor-acceptor complexes $\text{MX}_3\text{-D}$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$; $\text{D} = \text{YH}_3, \text{YX}_3, \text{X}$; $\text{Y} = \text{N, P, As}$) // J. Am. Chem. Soc. –1999. –V. 121. –P. 5687–699. DOI: 10.1021/ja983408t
4. Timoshkin A.Y., Bodensteiner M., Sevastianova T.N., Lisovenko A.S., Davydova E.I., Scheer M., Butlak A.V. Do solid-state structures reflect lewis acidity trends of heavier group 13 trihalides? Experimental and theoretical case study // Inorg. Chem., –2012. –V. 51. –P. 11602–11612. DOI: 10.1021/ic301507c
5. Ромм И.П., Носков Ю.Г., Малкова А.А. Прочность и длина донорно-акцепторных связей в молекулярных комплексах // Известия Академии наук. Серия химическая. –2007. –№ 10. –С. 1869–1878.
6. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Термохимические характеристики образования некоторых аддуктов тетрахлорида титана как мера прочности донорно-акцепторной связи. // Координационная Химия. –1997. –Т. 23. –№ 11. –С. 812–821.
7. Trinh C., Timoshkin A.Y., Frenking G. Thermodynamics of the decomposition processes of donor–acceptor complexes $\text{MX}_3\cdot\text{en}\cdot\text{MX}_3$ and $\text{MX}_3\cdot\text{en}$ // Chem. Phys. Chem. –2007. –V. 8. –P. 425–432. DOI: 10.1002/cphc.200600603
8. Dimitrov A., Heidemann D., Kemnitz E. F/Cl-exchange on AlCl_3 pyridine adducts: synthesis and characterization of trans-difluoro-tetrakis-pyridine-aluminum-

chloride, $[\text{AlF}_2(\text{Py})_4]^+\text{Cl}^-$ // *Inorg. Chem.* –2006. –V. 45. –P. 10807–10814.
DOI:10.1021/ic061493x

9. Pullmann P., Hensen K., Bats J.W., *Naturforsch. Z.* X-ray diffraction study of aluminum chloride-pyridine adducts: the crystal structure of trans-dichlorotetrakis(pyridine)aluminum(III) tetrachloroaluminate(III) and of trichlorotris(pyridine)aluminum(III) // *Chemical Sciences Sect. B.* –1982. –V. 37. –№ 10. –P. 1312–1315

10. Sinclair I., Small R.W.H., Worrall I.J. The structure of trans-dichlorotetrakis(pyridine)gallium (III) tetrachlorogallate (III) // *Acta Cryst. Sect. B.* –1981. –V. 37. –V. 6. –P. 1290–1292. DOI:10.1107/S0567740881005694

11. Pardoe J.A.J., Cowley A.R., Downs A.J., Greene T.M. Mer-Triiodotripyridineindium(III) // *Acta Cryst. Sect. C.* –2005. –V. 61. –P. 200–202. DOI: 10.1107/S0108270105006360

12. Jeffs S.E., Small R.W.H., Worrall I.J. Structure of the 4:1 complexes formed by pyridine and the Group III halides InCl_3 and TlCl_3 : mer-trichlorotris(pyridine)indium(III)–pyridine (1/1), $[\text{InCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, and mer-trichlorotris(pyridine)thallium(III)–pyridine (1/1), $[\text{TlCl}_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]\cdot\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ // *Acta Cryst. Sect. C.* –1984. –V. 40. –№ 8. –P. 1329–1331. DOI:10.1107/S010827018400785X

13. Small R.W.H., Worrall I.J. Structure of tribromotris(pyridine)indium(III) pyridine solvate // *Acta Cryst. Sect. B.* –1982. –V. 38. –№ 3. –P. 932–934. DOI: 10.1107/S0567740882004476

14. Restivo R., Palenik G.J. Crystal structure of cis-Dichlorobis-(2,2'-bipyridyl)gallium(III) Tetrachlorogallate(III) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* –1972. –P. 341. DOI: 10.1039/DT9720000341

15. Sofetis A., Raptopoulou C.P., Terzis A., Zafiroopoulos T.F. Structural dependence of the gallium(III)/4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) complexes on

the nature of the inorganic anion present: Preparation and characterization of $[\text{GaCl}_2(\text{dmbpy})_2][\text{GaCl}_4]$, $[\text{GaCl}_2(\text{dmbpy})_2](\text{ClO}_4)$ and $[\text{Ga}(\text{dmbpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ // *Inorganica Chimica Acta*. –2006. –V. 359. –№ 10. –P. 3389–3395. DOI:10.1016/j.ica.2006.04.009

16. Vasudevan K.V., Cowley A.H. New bimetallic complexes supported by a tetrakis(imino)pyracene (TIP) ligand // *New Journal of Chemistry*. –2011. –V. 35. –№ 10. –P. 2043–2046. DOI: 10.1039/C1NJ20128J

17. Baker R.J., Davies A.J., Cameron J., Kloth M. Structural and spectroscopic studies of carbene and N-donor ligand complexes of Group 13 hydrides and halides // *J. of Organometallic Chem.* –2002. –V. 656. –№ 1-2. –P. 203–210. DOI:10.1016/S0022-328X(02)01592-9

18. Myers T.W., Kazem N., Stoll S., Britt R.D., Shanmugam M., Berben L.A. A redox series of aluminum complexes: characterization of four oxidation states including a ligand biradical state stabilized via exchange coupling // *J. Am. Chem. Soc.* –2011. –V. 133. –№ 22. –P. 8662–8672. DOI: 10.1021/ja2015718

19. Sevastianova T.N., Bodensteiner M., Maulieva A.F., Davydova E.I., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Balázs G., Graßl C., Seidl M., Scheer M., Frenking G., Berezovskaya E.A., Kazakov I.V., Khoroshilova O.V., Timoshkin A.Y. Versatile structures of group 13 metal halide complexes with 4,4'-bipy: from 1D coordination polymers to 2D and 3D metal–organic frameworks // *Dalton Trans.* –2015. –V. 44. –P. 20648-20658. DOI: 10.1039/c5dt03192c

20. Sevastianova T.N., Bodensteiner M., Lisovenko A.S., Davydova E.I., Scheer M., Susliakova T.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y. Structural and thermodynamic properties of molecular complexes of aluminum and gallium trihalides with bifunctional donor pyrazine: decisive role of Lewis acidity in 1D polymer formation // *Dalton Trans.* –2013. –V. 42, –№ 32. –P. 11589–11599. DOI: 10.1039/C3DT50954K

21. Samanamu C.R., Lococo P.M., Richards A.F. From gallium to thallium: Group 13 one-dimensional polymers // *Inorg. Chim. Acta.* –2007. –V. 360. –P. 4037–4040. DOI: 10.1016/j.ica.2007.03.048
22. Beran G., Dymock K., Patel H.A., Carty A.J., Boorm P.M. Solid-state structures of group IIIb metal chloride adducts with 2,2',2''-Terpyridyl // *Inorg. Chem.* –1972. –V. 11. –№. 4. –P. 896–898. DOI:10.1021/ic50110a052
23. Beran G., Carty A.J., Patel H.A., Palen G.J. A trans-effect in gallium complexes: the crystal structure of trichloro-(2,2',2''- terpyridyl)gallium(III) // *Chem. Comm.* –1970. –P. 222–223. DOI: 10.1039/C29700000222
24. Abram S., Maichle-Mössmer C., Abram U. Indium(III) complexes with tridentate nitrogen donor ligands. Synthesis, characterization and crystal structure of complexes with pyridine-2,6-bis(acetyloxime) and 2,6-bis(1-phenyliminoethyl)pyridine // *Polyhedron.* –1997. –V. 16. –№ 13. –P. 2183–2191. DOI: 10.1016/S0277-5387(96)00553-0
25. Itazaki M., Ujihara R., Nakazawa H. fac-[Bis(2-pyridylmethyl)amine- κ^3 -N]tribromoindium (III) // *Acta Cryst. Sect. E.* –2006. –V. 62. –P. 1649–1650. DOI:10.1107/S1600536806023269
26. Willey G.R., Aris D.R., Beaumont D.R., Errington W. The structure of [GaBr₃(Me₃[9]aneN₃)]: the first example of a six co-ordinate gallium (III) bromide complex // *Main Group Metal Chemistry.* –1999. –V. 22. –№ 8. –P. 515–518. DOI: 10.1515/MGMC.1999.22.8.515
27. Willey G.R., Aris D.R., Haslop J.V., Errington W. Adducts of indium(III) bromide: synthesis and structural characterisation of [InBr₃(THF)₂], [InBr₃(DMF)₃], [InBr₃(Me₃[9]aneN₃)] and [InBr₃({-N(Me)-CH₂-})₃] // *Polyhedron.* –2001. –V. 20. –№ 5. –P. 423–429. DOI: 10.1016/S0277-5387(00)00641-0

28. The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) [Электронный ресурс], URL: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/> (дата обращения: 14.3.2017)

29. Krossing I., Noth H., Schwenk-Kircher H., Seifert T., Tacke C. Tetramethylpiperidine-alane adducts tmpH.AiX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) and $\text{tmpH.AiH}_2\text{Cl}$. Synthesis, solution behavior, and x-ray crystal structures // *Eur.J.Inorg.Chem.* –1998. –V. 12. –P. 1925–1930. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0682(199812)1998:12<1925::AID-EJIC1925>3.0.CO;2-U

30. Cheng Q.M., Stark O., Merz K., Winter M., Fischer R.A. Lewis base properties of tris(trimethylstannyl)amine: unusually short M–N bonds of the adduct compounds $[\text{X}_3\text{MN}(\text{SnMe}_3)_3]$ ($X = \text{Cl, Br; M} = \text{Al, Ga, In}$) and $[\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{MN}(\text{SnMe}_3)_3]$ ($M = \text{Al, Ga}$) // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* –2002. –P. 2933–2936. DOI: 10.1039/B203489C

31. Kouvetakis J., McMurrin J., Matsunaga P., O'Keeffe M., Hubbard J.L. Synthesis and structure of a novel Lewis acid-base adduct, $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiN}_3\text{GaCl}_3$, en route to Cl_2GaN_3 and its derivatives: inorganic precursors to heteroepitaxial GaN // *Inorg. Chem.* –1997. –V. 36. –P. 1792–1797. DOI:10.1021/IC961273R

32. McMurrin J., Dai D., Balasubramanian K., Steffek C., Kouvetakis J., Hubbard J.L. H_2GaN_3 and derivatives: a facile method to gallium nitride // *Inorg. Chem.* –1998. –V. 37. –P. 6638–6644. DOI: 10.1021/ic981022d

33. Zanas S., Raptopoulou C.P., Terzis A., Zafiroopoulos T.F. Gallium (III) chloride-benzotriazole chemistry: variation of product as a function of metal-to-ligand reaction ratio; preparation, structure and properties of a tetrahedral adduct and the first example of a GaX_3L_2 trigonal-bipyramidal complex // *Inorg. Chem. Commun.* –1999. –V. 2. –P. 48–51. DOI: 10.1016/S1387-7003(99)00006-4

34. Zanas S., Papaefstathiou G.S., Raptopoulou C.P., Papazisis K.T., Vala V., Zambouli D., Kortsais A.H., Kyriakidis D.A., Zafiroopoulos T.F. Synthesis, structure, and antiproliferative activity of three gallium(III)azole complexes // *Bioinorg. Chem. Appl.* –2010. –V. 2010. –P. 168030–168040. DOI: 10.1155/2010/168030

35. Севастьянова Т.Н., Суворов А.В. Особенности структуры и термической устойчивости комплексов галогенидов элементов III группы с пиридином // Координационная химия. –1999. –Т. 25. –№10. –С. 727–737

36. Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д. Парообразование и термическое разложение аддукта AlI_3Py // Журн. общ. химии. –2002. –Т. 72. –С. 1980–1983

37. Davydova E.I., Sevastianova T.N., Suvorov A.V., Timoshkin A.Y. Molecular complexes formed by halides of group 4,5,13–15 elements and the thermodynamic characteristics of their vaporization and dissociation found by the static tensimetric method // Coord. Chem. Rev. –2010. –V. 254. –P. 2031–2077. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.04.001

38. Суворов А.В., Герман А.М., Кондратьев Ю.В., Пономарева Е.А. Термохимическое изучение комплекса бромида галлия с пиридином и определение его энтальпии сольватации в бензоле // Журн. общ. химии. –1986. –Т. 56. –С. 1950-1957.

39. Герман А.М., Григорьев А.А., Кондратьев Ю.В., Суворов А.В. Проблемы современной химии координационных соединений // Под ред. А.Б. Никольского. –СПб. –Изд-во СПбГУ. –1992. –№10. –С. 81

40. Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д., Чинь К. Устойчивость в парах молекулярных комплексов галогенидов элементов IIIa группы с бидентатными донорами. III. Комплексы хлоридов алюминия и галлия с этилендиамином и тетраметилэтилендиамином // Вестник СПбГУ. –2006. –Серия 4. –Вып. 2. –С. 37–45

41. Березовская Е.А., Севастьянова Т.Н., Тимошкин А.Ю., Суворов А.В., Мишарев А.Д., Кирьяк В.А. Устойчивость в парах молекулярных комплексов галогенидов элементов IIIa группы с бидентатными донорами I. Аддукты хлоридов алюминия и галлия с 4,4'-VIPY // Вестник СПбГУ. –2003. –Серия 4. –Вып. 1, –С. 66–71

42. Berezovskaya E.A., Timoshkin A.Y., Sevastianova T.N., Misharev A.D., Suvorov A.V., Schaefer H.F. Gas phase complexes $\text{MX}_3 \cdot 4,4'\text{Bpy} \cdot \text{M}'\text{X}_3$ (M, M' = Al, Ga; X = Cl, Br): experiment and theory // *J. Phys. Chem. B.* –2004. –V. 108. –P. 9561–9563. DOI: 10.1021/jp040130k

43. Pauling L. The nature of the chemical bond // Cornell University Press. Ithaca. –1960. –680 pp.

44. Hurd C.D., Simon J.I. Pyrolytic formation of arenes. III. Pyrolysis of pyridine, picolines and methylpyrazine // *J. Am. Chem. Soc.* –1962. –V. 84. –№ 23. –P. 4519–4524. DOI: 10.1021/ja00882a030

45. Trinh C., Timoshkin A.Y., Matveev S.M., Misharev A.D. Ring and cage compounds from complexes of group 13 metal halides with ethylenediamine: experiment and theory // *J. Organomet. Chem.* –2007. –V. 692. –P. 2822–2831. DOI:10.1016/j.jorganchem.2007.02.022

46. Trinh C., Bodensteiner M., Virovets A.V., Peresyphkina E.V., Scheer M., Matveev S.M., Timoshkin A.Y. Chelating ionic versus bridged molecular structures of group 13 metal complexes with bidentate ligands // *Polyhedron.* –2010. –V. 29. –P. 414–424. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.020

47. Тимошкин А.Ю., Березовская Е.А., Суворов А.В., Мишарев А.Д. Термодинамические характеристики газофазных комплексов GaCl_3pyz и $\text{GaCl}_3\text{pyzGaCl}_3$ // *Журнал Общей Химии.* –2005. –Т. 75. –Вып. 8, –С. 1239–1245

48. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования // Москва. изд. Московского университета, –1985. –208 с.

49. Patiny L. // ChemCalc [Электронный ресурс] // URL: <http://www.chemcalc.org/> (дата обращения: 14.3.2017)

50. Agilent Technologies. CrysAlisPro Software system, different versions 2006–2012, Agilent Technologies UK Ltd, Oxford, UK.

51. Clark R.C., Reid J.S. The analytical calculation of absorption in multifaceted crystals // *Acta Cryst. Sect. A.* –1995. –V. A51. –P. 887–897. DOI: 10.1107/S0108767395007367

52. Altomare A., Burla M.C., Camalli M., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Guagliardi A., Moliterni A.G.G., Polidori G., Spagna R. SIR97: a new tool for crystal structure determination and refinement // *J. Appl. Crystallogr.* –1999. –V. 32. –P. 115–119. DOI:10.1107/S0021889898007717

53. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Cryst.* –2008. –V. A64. –P. 112–122. DOI: 10.1107/S0108767307043930

54. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program // *J. Appl. Crystallogr.* –2009. –V. 42. –P. 339–341. DOI: 10.1107/S0021889808042726

55. Abdulla H.I., El-Bermani M.F. Infrared studies of tautomerism in 2-hydroxypyridine 2-thiopyridine and 2-aminopyridine // *Spectrochimica Acta Part A.* –2001. –V. 57. –P. 2659–2671. DOI:10.1016/S1386-1425(01)00455-3

56. Akai N., Ohno K., Aida M. Photoinduced amino-imino tautomerism of 2-aminopyridine in a low-temperature argon matrix // *Chemical Physics Letters.* –2005. –V. 413. –P. 306–310. DOI: 10.1016/j.cplett.2005.07.101

57. Chapkanov A.G. On the tautomerism and color origin in solid state of N_{py}-protonated-2-aminopyridine: spectroscopic elucidation // *Struct. Chem.* –2010. –V. 21. –P. 29-35. DOI: 10.1007/s11224-009-9522-0

58. Arimura M., Yoshikawa Y. Ionization efficiency and ionization energy of cyclic compounds by electron impact // *Mass Spectrosc. Tokyo.* –1984. –V. 32. –P. 375

59. Porter R.F., Zeller E.E. Mass spectra of aluminum(III) halides and the heats of dissociation of Al₂F₆(g) and LiFAlF₃(g) // *J. Chem. Phys.* –1960. –V. 33. –P. 858-863. DOI: 10.1063/1.1731275

60. Lappert M.F., Pedley J.B., Sharp G.J., Westwood N.P.C. Bonding studies of compounds of boron and the Group III and IV elements. XII. Variable temperature HeI photoelectron spectra of Group III halides, $2MX_3 \rightleftharpoons M_2X_6$ (M=Al or Ga, X=Cl, Br, or I) // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* –1974. –V. 3. –P. 237–239. DOI:10.1016/0368-2048(74)80016-2

61. Kim B., Thantu N., Weber P.M. High resolution photoelectron spectroscopy: The vibrational spectrum of the 2-aminopyridine cation // *J. Chem. Phys.* –1992. –V. 97. –P. 5384–5391. DOI: 10.1063/1.463798

62. Bellavance P.L., Corey E.R., Corey J.Y., Hey G.W. Synthesis and characterization of complexes of aluminum halide with 2,2'-Bipyridine, 1,10-Phenanthroline, and 2,2',2''-Terpyridine in acetonitrile // *Inorg. Chem.* –1977. –V. 16. –№2. –P. 462–467. DOI: 10.1021/ic50168a048

63. Pyykkö P., Atsumi M. Molecular double-bond covalent radii for elements Li–E112 // *Chem. Eur. J.* –2009. –V. 15. –P. 12770–12779. DOI: 10.1002/chem.200901472

64. Ninković D.B., Janjić G.V., Zarić S.D. Crystallographic and ab initio study of pyridine stacking interactions. Local nature of hydrogen bond effect in stacking interactions // *Cryst. Growth Des.* –2012. –V. 12. –№ 3. –P. 1060–1063. DOI: 10.1021/cg201389

65. Hohenstein E.G., Sherrill C.D. Effects of heteroatoms on aromatic π - π interactions: benzene-pyridine and pyridine dimer // *J. Phys. Chem. A.* –2009. –V. 113. –№ 5. –P. 878–886. DOI: 10.1021/jp809062x

66. Staffel T., Meyer G.Z. Indium bromide (In_5Br_7), the second mixed-valence In(I)-In(II) bromide: $InI_3[InII_2Br_6]Br$ // *Anorg. Allg. Chem.* –1988. –V. 563. –P. 27–37. DOI:10.1002/zaac.19885630105

67. Toma M., Sanchez A., Castellano E., Berdan I., Garcia-Tasende M.S. Crystallographic Study of Coordination Compounds of $TlCl_3$ with nicotinamide and isonicotinamide // *Revista de Chimie (Bucharest)*. –2003. –Vol. 54. –№ 6. –P. 476

68. Kazakov I.V., Bodensteiner M., Lisovenko A.S., Suvorov A.V., Scheer M., Balázs G., Timoshkin A.Y. Structures and stability of molecular $InBr_3Py_x$ ($x = 1-3$) complexes: unexpected solid state stabilization of dimeric $In_2Br_6Py_4$ as compared to valence-isoelectronic group 15 and 17 halogen bridging dimers // *Inorganic Chemistry*. –2013. –V. 52. –P. 13207–13215. DOI: 10.1021/ic402162d

69. Gavezzotti A. Crystal formation and stability: Physical principles and molecular simulation // *Cryst. Res. Technol.* –2013. –V. 48. –№. 10. –P. 793–810. DOI: 10.1002/crat.201200706

Приложение

Таблица III. Информация о соотношениях компонентов при взаимодействии в среде неводных растворителей. Погрешность соотношения донор:акцептор составляет 1-6% и рассчитана на основании ошибки взятия навески (0.1 мг) и определения объема раствора донора (0.01 мл).

Взаимодействие в среде о-дихлорбензола							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(aPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(aPy), ммоль	v(MX ₃): v(aPy)	Комментарий
1	AlCl ₃ aPy	17.1	12.0	0.13	0.13	1.00:0.99	Прозрачный раствор
2	AlBr ₃ aPy	17.2	6.1	0.06	0.06	1.00:1.00	Прозрачный раствор
3	GaCl ₃ aPy	45.5	24.3	0.26	0.26	1.00:1.00	Прозрачный раствор
4	GaBr ₃ aPy	56.3	17.1	0.18	0.18	1.00:1.00	Прозрачный раствор
5	InCl ₃ aPy	18.5	7.8	0.08	0.08	1.00:0.99	Помутнение
6	InBr ₃ aPy	53.6	14.2	0.15	0.15	1.00:1.00	Помутнение
Взаимодействие в среде ацетонитрила							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(aPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(aPy), ммоль	v(MX ₃): v(aPy)	Комментарий
7	AlCl ₃ aPy	6.9	4.8	0.05	0.05	1.00:0.99	Помутнение
8	AlBr ₃ aPy	6.1	2.1	0.02	0.02	1.00:0.98	Помутнение
9	GaCl ₃ aPy	1.0	0.5	0.01	0.01	1.00:0.94	Прозрачный раствор
10	GaBr ₃ aPy	5.7	1.7	0.02	0.02	1.00:0.98	Прозрачный раствор
11	InCl ₃ aPy	7.6	3.2	0.03	0.03	1.00:0.99	Прозрачный раствор
12	InBr ₃ aPy	8.1	2.1	0.02	0.02	1.00:0.98	Прозрачный раствор
Взаимодействие MX ₃ и amPy в среде ацетонитрила в соотношении 1:1							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(amPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(amPy), ммоль	v(MX ₃): v(amPy)	Комментарий
13	AlCl ₃ amPy	22.7	18.4	0.17	0.17	1.00:1.00	Прозрачный раствор
14	AlBr ₃ amPy	51.2	20.7	0.19	0.19	1.00:1.00	Прозрачный раствор
15	GaCl ₃ amPy	48.2	29.5	0.27	0.27	1.00:1.00	Прозрачный раствор

16	GaBr ₃ amPy	114.2	39.9	0.37	0.37	1.00:1.00	Прозрачный раствор
17	InCl ₃ amPy	40.5	19.7	0.18	0.18	1.00:1.00	Помутнение
18	InBr ₃ amPy	122.7	37.4	0.35	0.35	1.00:1.00	Помутнение
Взаимодействие MX ₃ и amPy в среде ацетонитрила в соотношении 1:2							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(amPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(amPy), ммоль	v(MX ₃): v(amPy)	Комментарий
19	AlCl ₃ (amPy) ₂	29.0	46.9	0.22	0.43	1.00:2.00	Фиолетовый осадок
20	AlBr ₃ (amPy) ₂	73.4	59.4	0.28	0.55	1.00:2.00	Фиолетовый осадок
21	GaCl ₃ (amPy) ₂	53.1	65.1	0.30	0.60	1.00:2.00	Фиолетовый осадок
22	GaBr ₃ (amPy) ₂	96.2	67.1	0.31	0.62	1.00:2.00	Слабо-розовый раствор
23	InCl ₃ (amPy) ₂	53.0	51.7	0.24	0.48	1.00:2.00	Слабо-розовый раствор
24	InBr ₃ (amPy) ₂	43.6	26.5	0.12	0.25	1.00:1.99	Фиолетовый раствор
Смешение MX ₃ и Terpy в среде ацетонитрила							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(Terpy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(Terpy), ммоль	v(MX ₃): v(Terpy)	Комментарий
25	AlCl ₃ Terpy	22.0	38.4	0.16	0.16	1.00:1.00	Белый осадок
26	AlBr ₃ Terpy	29.7	25.9	0.11	0.11	1.00:1.00	Белый осадок
27	GaCl ₃ Terpy	12.0	15.8	0.07	0.07	1.00:0.99	Белый осадок
28	GaBr ₃ Terpy	25.2	18.9	0.08	0.08	1.00:0.99	Белый осадок
29	InCl ₃ Terpy	7.0	7.2	0.03	0.03	1.00:0.98	Белый осадок
30	InBr ₃ Terpy	7.2	4.7	0.02	0.02	1.00:0.99	Белый осадок

Таблица 2П. Информация о соотношении MX_3 и лиганда при проведении синтезов ДА комплексов в вакууме. Погрешность определения массы исходных компонентов составляет 0.1 мг, рассчитанная погрешность соотношения донор:акцептор составляет 1-2%.

Синтез InX_3Py_n (n=1-3)							
№ образца	Предполагаемый состав	$m(\text{MX}_3)$, мг	$m(\text{Py})$, мг	$\nu(\text{MX}_3)$, ммоль	$\nu(\text{Py})$, ммоль	$\nu(\text{MX}_3): \nu(\text{Py})$	Комментарий
31	InBr_3Py	27.8	9.5	0.13	0.12	1.00:0.96	Белый порошок
32	InBr_3Py	130.4	42.3	0.59	0.54	1.00:0.91	Белый порошок
33	InBr_3Py_2	32.1	22.8	0.15	0.29	1.00:1.99	Белый порошок
34	InBr_3Py_2	85.8	57.4	0.39	0.73	1.00:1.87	Белый порошок
35	InBr_3Py_3	78.1	81.1	0.35	1.03	1.00:2.91	Белый порошок
36	InCl_3Py	27.9	5.7	0.08	0.07	1.00:0.92	Белый порошок
37	InCl_3Py_2	19.1	6.2	0.05	0.09	1.00:1.45	Белый порошок
38	InBr_3Py	64.8	14.5	0.18	0.18	1.00:1.00	Белый порошок
39	AlCl_3Py	11.1	6.4	0.08	0.08	1.00:0.98	Белый порошок
40	AlBr_3Py	228.3	67.6	0.85	0.85	1.00:1.00	Белый порошок
41	GaCl_3Py	26.3	14.3	0.15	0.15	1.00:0.97	Белый порошок
42	GaBr_3Py	23.0	5.5	0.07	0.07	1.00:0.93	Белый порошок
Синтез MX_3aPy с проплавлением образцов							
№ образца	Предполагаемый состав	$m(\text{MX}_3)$, мг	$m(\text{aPy})$, мг	$\nu(\text{MX}_3)$, ммоль	$\nu(\text{aPy})$, ммоль	$\nu(\text{MX}_3): \nu(\text{aPy})$	Комментарий
43	AlCl_3aPy	101.6	72.9	0.76	0.77	1.00:1.02	Белое вещество
44	AlBr_3aPy	153.6	54.6	0.58	0.58	1.00:1.01	Белое вещество
45	GaCl_3aPy	25.8	12.8	0.15	0.14	1.00:0.93	Белое вещество
46	GaCl_3aPy	37.3	18.2	0.21	0.19	1.00:0.98	Белое вещество
47	GaBr_3aPy	50.0	15.8	0.16	0.17	1.00:1.04	Белое вещество
48	GaBr_3aPy	177.5	53.4	0.57	0.57	1.00:0.99	Белое вещество
49	InCl_3aPy	36.0	17.5	0.16	0.19	1.00:1.14	Белое вещество
50	InBr_3aPy	116.3	29.6	0.33	0.31	1.00:0.96	Белое вещество

49	InBr ₃ aPy	326.4	85.3	0.92	0.91	1.00:0.99	Белое вещество
Синтез MX ₃ aPy без плавления образцов							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(aPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(aPy), ммоль	v(MX ₃): v(aPy)	Комментарий
50	AlCl ₃ aPy	78.6	55.4	0.59	0.59	1.00:1.00	Белое вещество
51	AlCl ₃ aPy	122.4	66.9	0.92	0.71	1.00:0.77	Белое вещество
52	AlBr ₃ aPy	284.6	100.3	1.07	1.07	1.00:1.00	Белое вещество
53	AlBr ₃ aPy	329.0	98.8	1.23	1.05	1.00:0.85	Белое вещество
54	GaCl ₃ aPy	202.6	108.2	1.15	1.15	1.00:1.00	Белое вещество
55	GaCl ₃ aPy	37.8	22.5	0.21	0.24	1.00:1.11	Белое вещество
56	GaBr ₃ aPy	394.0	103.8	1.27	1.10	1.00:0.87	Белое вещество
57	GaBr ₃ aPy	92.9	28.8	0.30	0.31	1.00:1.02	Белое вещество
58	InCl ₃ aPy	63.8	28.4	0.29	0.30	1.00:1.05	Белое вещество
59	InCl ₃ aPy	20.1	7.7	0.09	0.08	1.00:0.90	Белое вещество
60	InBr ₃ aPy	412.3	109.3	1.16	1.16	1.00:1.00	Белое вещество
61	InBr ₃ aPy	85.7	18.9	0.24	0.20	1.00:0.83	Белое вещество
Синтез MX ₃ amPy с проплавлением образцов							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(amPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(amPy), ммоль	v(MX ₃): v(amPy)	Комментарий
62	AlCl ₃ amPy	34.3	26.8	0.26	0.25	1.00:0.96	Желтое стекло
63	AlBr ₃ amPy	228.3	72.7	0.86	0.67	1.00:0.79	Желтое стекло
64	GaCl ₃ amPy	78.7	47.3	0.45	0.44	1.00:0.98	Желтое стекло
65	GaBr ₃ amPy	126.0	43.4	0.41	0.40	1.00:0.99	Желтое стекло
66	InCl ₃ amPy	81.9	44.2	0.37	0.41	1.00:1.10	Серый порошок
67	InBr ₃ amPy	67.8	16.3	0.19	0.15	1.00:0.79	Серый порошок
Синтез MX ₃ amPy без плавления образцов							
№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(amPy), мг	v(MX ₃), ммоль	v(amPy), ммоль	v(MX ₃): v(amPy)	Комментарий
68	AlCl ₃ amPy	139.4	100.1	1.04	0.93	1.00:0.89	Розовое окр.
69	AlBr ₃ amPy	213.3	74.2	0.80	0.69	1.00:0.86	Розовое окр.

70	GaCl ₃ amPy	25.0	14.3	0.14	0.13	1.00:0.93	Синее окр.
71	GaBr ₃ amPy	62.7	18.4	0.20	0.17	1.00:0.84	Синее окр.
72	InCl ₃ amPy	14.0	6.6	0.06	0.06	1.00:0.96	Розовое окр.
73	InBr ₃ amPy	87.6	21.7	0.25	0.20	1.00:0.81	Розовое окр.

Синтез MX₃amPy с проплавлением образцов и откачкой на форвакуумном насосе

№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(amPy), мг	ν(MX ₃), ммоль	ν(amPy), ммоль	ν(MX ₃): ν(amPy)	Комментарий
74	AlCl ₃ amPy	27.3	22.1	0.20	0.20	1.00:1.00	Желтое стекло
75	AlBr ₃ amPy	256.9	104.1	0.96	0.96	1.00:1.00	Желтое стекло
76	GaCl ₃ amPy	194.4	119.3	1.10	1.10	1.00:1.00	Желтое стекло
77	GaBr ₃ amPy	341.2	119.3	1.10	1.10	1.00:1.00	Желтое стекло
78	InCl ₃ amPy	59.2	30.3	0.27	0.28	1.00:1.05	Серый порошок
79	InBr ₃ amPy	259.9	77.1	0.73	0.71	1.00:0.97	Серый порошок

Синтез MX₃Terpy

№ образца	Предполагаемый состав	m(MX ₃), мг	m(Terpy), мг	ν(MX ₃), ммоль	ν(Terpy), ммоль	ν(MX ₃): ν(Terpy)	Комментарий
80	AlCl ₃ Terpy	32.9	55.7	0.25	0.24	1.00:0.97	Белое вещество
81	AlBr ₃ Terpy	160.8	140.7	0.60	0.60	1.00:1.00	Белое вещество
82	AlBr ₃ Terpy	29.1	24.9	0.11	0.11	1.00:0.98	Белое вещество
83	GaCl ₃ Terpy	48.0	63.7	0.27	0.27	1.00:1.00	Белое вещество
84	GaBr ₃ Terpy	132.6	100.3	0.43	0.43	1.00:1.00	Белое вещество
85	GaBr ₃ Terpy	102.4	77.1	0.33	0.33	1.00:1.00	Белое вещество
86	InCl ₃ Terpy	28.0	31.0	0.13	0.13	1.00:1.05	Белое вещество
87	InBr ₃ Terpy	114.8	94.4	0.32	0.40	1.00:1.25	Белое вещество
88	InBr ₃ Terpy	67.3	42.7	0.19	0.18	1.00:0.96	Белое вещество

Таблица 3П. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов комплексов InBr_3Py_n ($n=1-3$).

	InBr_3Py	$\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$	InBr_3Py_3
Формула	$\text{InBr}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	$\text{In}_2\text{Br}_6\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4$	$\text{InBr}_3\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_3$
Mr	433.62	1025.44	591.,82
Сингония	Орторомбическая	Орторомбическая	Орторомбическая
Пространственная группа	P b c a	F d d d	P b c n
Элементарная ячейка			
a, Å	13.2768(4)	14.6209(4)	9.3125(1)
b, Å	11.2949(4)	15.5436(5)	15.0076(2)
c, Å	13.6333(6)	25.6230(8)	13.4349(2)
α , град	90	90	90
β , град	90	90	90
γ , град	90	90	90
V, Å ³	2044.45(13)	5823.1(3)	1877.64(4)
Z	8	8	4
T, K	123(1)	123(1)	123(1)
Размеры кристалла, мм	0.40×0.21×0.11	0.16 × 0.14 × 0.09	0.18 × 0.11 × 0.11
ρ , г/см ³	2.818	2.339	2.094
F(000)	1568	3808	1120
Абс коэф. μ , мм ⁻¹	31.706	22.435	17.528
Трансм. T _{мин} /T _{макс}	0.19078/1.00000	0.114/0.295	0.67785/1.00000
Абс. корр. тип	мультискан	мультискан	мультискан
Тип устройства	Gemini R Ultra CCD	Gemini R Ultra CCD	Gemini R Ultra CCD
Длина волны λ , Å	1.54178 (CuK α)	1.54178 (CuK α)	1.54178 (CuK α)
Отражения собрано/уникальных	6946/1763	4880/1185	17314/1653
R _{int} экв.	0.0574	0.0590	0.0300
Уникальных отражений I > 2 σ (I)	1687	975	1621
Диапазон индексов	-15 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -14 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ h ≤ 16 -17 ≤ k ≤ 17 -25 ≤ l ≤ 29	-11 ≤ h ≤ 10 -11 ≤ h ≤ 10 -15 ≤ l ≤ 15
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{full}}$, град	3.2391 – 66.4602	3.4469 – 63.1651	3.2868 – 66.8003
Данные/огранич/парам.	1763/0/91	1185/0/74	1653/0/102
Конечные значения R (все данные)	R ₁ = 0.0726, wR ₂ = 0.1884	R ₁ = 0.0405, wR ₂ = 0.1027	R ₁ = 0.0171, wR ₂ = 0.0439
Конечные значения R [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0737, wR ₂ = 0.1910	R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0984	R ₁ = 0.0166, wR ₂ = 0.0435
GOF on F ²	1.082	1.179	0.950
Макс/мин $\Delta\rho$, [e Å ⁻³]	3.51/-1.38	1.46/-1.76	0.34/-0.52

Таблица 4П. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов комплексов MX_3 с аРу.

	AlCl_3aPy	AlBr_3aPy	GaCl_3aPy	GaBr_3aPy
Формула	$\text{AlCl}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{AlBr}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{GaCl}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{GaBr}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$
Mr	227.45	360.83	270.19	403.54
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$\text{P } 2_1/\text{m}$	$\text{P } 2_1/\text{m}$	$\text{P } 2_1/\text{m}$	$\text{P } 2_1/\text{m}$
Элементарная ячейка				
a , Å	7.9585(4)	8.1694(5)	7.9391(2)	8.1760(2)
b , Å	7.0666(4)	7.4029(4)	7.0732(2)	7.4135(2)
c , Å	8.5174(6)	8.6707(6)	8.5229(2)	8.7071(2)
α , град	90	90	90	90
β , град	95.985(5)	96.116(5)	96.087(2)	96.188(2)
γ , град	90	90	90	90
V , Å ³	476.40(5)	521.40(6)	475.90(2)	524.69(2)
Z	2	2	2	2
T , К	123(1)	123(1)	210(1)	163(1)
Размеры кристалла, мм	$0.1047 \times 0.0738 \times 0.047$	$0.072 \times 0.066 \times 0.052$	$0.1678 \times 0.0725 \times 0.0511$	$0.0601 \times 0.0377 \times 0.0331$
ρ , г/см ³	1.586	2.298	1.885	2.554
$F(000)$	228.0	336.0	264.0	372.0
Абс коэф. μ , мм ⁻¹	0.992	14.737	11.225	16.539
Трансм. $T_{\text{мин}}/T_{\text{макс}}$	0.944/ 0.970	0.638/0.465	0.366/0.647	0.834/1.000
Абс. корр. тип	аналитич.	эмпирич.	аналитич.	аналитич.
Тип устройства	SuperNova	SuperNova	SuperNova	SuperNova
Длина волны λ , Å	0.71073 (MoK α)	1.54178 (CuK α)	1.54178 (CuK α)	1.54178 (CuK α)
Отражения собрано/уникальных	3256/1617	4229/2046	2415/989	7472/1119
R_{int} экв.	0.0291	0.0524	0.0223	0.0459
Уникальных отражений $I > 2\sigma(I)$	1375	1835	919	1004
Диапазон индексов	$-11 \leq h \leq 11$ $-9 \leq k \leq 10$ $-12 \leq l \leq 12$	$-10 \leq h \leq 9$ $-9 \leq k \leq 9$ $-10 \leq l \leq 10$	$-9 \leq h \leq 9$, $-8 \leq k \leq 8$, $-10 \leq l \leq 6$	$-10 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 8$ $-10 \leq l \leq 10$
$\theta_{\text{min}} - \theta_{\text{full}}$, град	6.66 – 64.36	10.26 – 147.982	10.44 – 146.24	10.22 – 146.82
Данные/огранич/парам.	1617/0/70	2046/0/65	989/2/70	1119/2/71
Конечные значения R (все данные)	$R_1 = 0.0523$, $wR_2 = 0.1191$	$R_1 = 0.0373$, $wR_2 = 0.0965$	$R_1 = 0.0244$, $wR_2 = 0.0601$	$R_1 = 0.0210$, $wR_2 = 0.0427$
Конечные значения R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0453$, $wR_2 = 0.1115$	$R_1 = 0.0331$, $wR_2 = 0.0941$	$R_1 = 0.0224$, $wR_2 = 0.0592$	$R_1 = 0.0173$, $wR_2 = 0.0412$
GOF on F^2	1.067	1.054	1.049	1.039
Макс/мин $\Delta\rho$, [e Å ⁻³]	0.97/-0.41	0.77/-0.74	0.24/-0.37	0.41/-0.35

Таблица 5П. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов комплексов MX_3 с aPy .

	InBr_3aPy	$[\text{aPyH}]^+[\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{aPy}_4]^-$	$\text{Al}_3\text{Br}_7(\text{aPy-H})_2$
Формула	$\text{InBr}_3\text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2$	$\text{In}_3\text{Cl}_{10}\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_{10}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Al}_3\text{Br}_7\text{N}_4$
Mr	448.64	1170.56	826.53
Сингония	Орторомбическая	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	P b c a	P -1	P -1
Элементарная ячейка			
a, Å	13.1075(4)	8.6904(6)	8.4954(6)
b, Å	11.7381(2)	9.8517(7)	8.7618(7)
c, Å	13.7162(3)	12.6585(8)	15.9891(11)
α , град	90	102.933(6)	88.934(6)
β , град	90	104.516(6)	76.322(6)
γ , град	90	107.913(6)	73.366(7)
V, Å ³	2110.34(9)	943.54(13)	1106.46(15)
Z	8	1	2
T, K	123(1)	123(2)	123(2)
Размеры кристалла, мм	0.5 × 0.17 × 0.09	0.1958 × 0.0826 × 0.0233	0.155 × 0.112 × 0.074
ρ , г/см ³	2.824	2.060	2.481
F(000)	1632	568	764
Абс коэф. μ , мм ⁻¹	13.545	2.562	16.423
Трансм. T _{мин} /T _{макс}	0.067/0.401	0.708/0.941	0.663/0.436
Абс. корр. тип	аналитич.	аналитич.	эмпирич.
Тип устройства	Gemini R Ultra CCD	Gemini R Ultra CCD	SuperNova
Длина волны λ , Å	0.71073 (MoK α)	0.71073 (MoK α)	1.54178 (CuK α)
Отражения собрано/уникальных	15375/3572	5991/3793	7841/4325
R _{int} экв.	0.0361	0.0370	0.0352
Уникальных отражений I > 2 σ (I)	2993	2277	3760
Диапазон индексов	-18 ≤ h ≤ 18 -17 ≤ k ≤ 17 -19 ≤ l ≤ 20	-11 ≤ h ≤ 11 -8 ≤ k ≤ 12 -16 ≤ l ≤ 15	-10 ≤ h ≤ 10 -6 ≤ k ≤ 10 -19 ≤ l ≤ 17
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{full}}$, град	2.7569 – 32.6636	3.1681 – 28.2761	10.552 – 148.046
Данные/огранич/парам.	3572/0/124	3793/7/236	4325/0/225
Конечные значения R (все данные)	R ₁ = 0.0364, wR ₂ = 0.0546	R ₁ = 0.0652, wR ₂ = 0.0466	R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0833
Конечные значения R [I > 2 σ (I)]	R ₁ = 0.0257, wR ₂ = 0.0514	R ₁ = 0.0323, wR ₂ = 0.0441	R ¹ = 0.0322, wR ₂ = 0.0812
GOF on F ²	1.027	0.721	0.995
Макс/мин $\Delta\rho$, [e Å ⁻³]	0.95/-0.71	0.80/-1.18	0.78/-0.96

Таблица 6П. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов GaCl_3amPy , $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$, InCl_3amPy

	GaCl_3amPy	$[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$	InCl_3amPy
Формула	$\text{GaCl}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{Ga}_2\text{Br}_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$	$\text{In}_2\text{Cl}_6\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_4$
Mr	284.21	835.13	658.63
Сингония	моноклинная	триклинная	моноклинная
Пространственная группа	$P2_1/n$	$P-1$	$P2_1/c$
Элементарная ячейка			
a , Å	7.1312(4)	6.6015(2)	7.7158(2)
b , Å	18.9779(14)	11.6832(3)	12.7793(3)
c , Å	7.1515(4)	14.2072(4)	10.3905(2)
α , град	90	83.920(2)	90
β , град	91.359(4)	87.403(2)	91.833(2)
γ , град	90	85.750(2)	90
V , Å ³	967.58(10)	1085.82(5)	1024.01(4)
Z	4	2	2
T , К	123(1)	123(1)	293(2)
Размеры кристалла, мм	$0.114 \times 0.072 \times 0.021$	$0.098 \times 0.074 \times 0.0541$	$0.117 \times 0.056 \times 0.056$
ρ , г/см ³	1.951	2.554	2.136
$F(000)$	560.0	776.0	632.0
Абс коэф. μ , мм ⁻¹	11.079	13.525	25.238
Абс. корр. тип	аналитический	аналитический	аналитический
Тип устройства	SuperNova	SuperNova	SuperNova
Длина волны λ , Å	1,5418 (CuK α)	0.71073 (MoK α)	1,5418 (CuK α)
Отражения собрано/уникальных	7049/3600	15523/7035	3939/2012
R_{int} экв.	0.0530	0.0221	0.0276
Уникальных отражений $I > 2\sigma(I)$	3086	6141	1801
Диапазон индексов	$-8 \leq h \leq 8,$ $-22 \leq k \leq 22,$ $-8 \leq l \leq 8$	$-9 \leq h \leq 9,$ $-17 \leq k \leq 17,$ $-21 \leq l \leq 20$	$-7 \leq h \leq 9,$ $-15 \leq k \leq 14,$ $-12 \leq l \leq 12$
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{full}}$, град	4.66-149.17	6.2 – 64.68	5.49-74.05
Данные/огранич/парам.	3600/0/110	7035/0/233	2012/0/109
Конечные значения R (все данные)	$R_1 = 0.0489,$ $wR_2 = 0.1144$	$R_1 = 0.0324,$ $wR_2 = 0.0474$	$R_1 = 0.0334,$ $wR_2 = 0.0731$
Конечные значения R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0417,$ $wR_2 = 0.1112$	$R_1 = 0.0249,$ $wR_2 = 0.0453$	$R_1 = 0.0292,$ $wR_2 = 0.0717$
GOF on F^2	1.039	1.054	1.002
Макс/мин $\Delta\rho$, [e Å ⁻³]	2.47/-0.63	0.88/-0.61	1.12/-1.01

Таблица 7II. Результаты рентгеноструктурного анализа монокристаллов InBr_3amPy , $\text{GaCl}_3\text{TerPy}$ и $\text{GaBr}_3\text{TerPy}$

	InBr_3amPy	$\text{GaCl}_3\text{TerPy}$	$\text{GaBr}_3\text{TerPy}$
Формула	$\text{InBr}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Cl}_3\text{GaN}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_3\text{GaN}_3$
Mr	462.69	409.34	542.72
Сингония	триклинная	моноклинная	моноклинная
Пространственная группа	P-1	$P2_1/n$	$P2_1/n$
Элементарная ячейка			
a , Å	7.5558(4)	8.2492(2)	8.3602(1)
b , Å	7.5907(6)	14.1770(3)	14.5133(1)
c , Å	10.3419(8)	13.7119(3)	13.9874(1)
α , град	82.264(6)	90	90
β , град	70.849(6)	104.217(3)	104.967(1)
γ , град	87.467(5)	90	90
V , Å ³	555.22(7)	1554.47(7)	1639.57(3)
Z	2	4	4
T , К	293(2)	123(1)	123(1)
Размеры кристалла, мм	$0.056 \times 0.043 \times 0.024$	$0.079 \times 0.053 \times 0.024$	$0.12 \times 0.1 \times 0.08$
ρ , г/см ³	2.768	1.749	2.199
$F(000)$	424.0	816.0	1032.0
Абс коэф. μ , мм ⁻¹	29.282	2.283	10.848
Абс. корр. тип	аналитический	аналитический	мультискан
Тип устройства	SuperNova	SuperNova	SuperNova
Длина волны λ , Å	0.71073 (MoK α)	0.71073 (MoK α)	1.5418 (CuK α)
Отражения собрано/уникальных	3784/2176	16866/5130	26629/3288
R_{int} экв.	0.0452	0.0507	0.0253
Уникальных отражений $I > 2\sigma(I)$	1765	3289	3116
Диапазон индексов	$-9 \leq h \leq 9$, $-9 \leq k \leq 9$, $-11 \leq l \leq 12$	$-12 \leq h \leq 12$, $-20 \leq k \leq 20$, $-19 \leq l \leq 20$	$-10 \leq h \leq 10$, $-17 \leq k \leq 17$, $-16 \leq l \leq 17$
$\theta_{\text{min}}-\theta_{\text{full}}$, град	4.56-73.86	5.748 – 64.62	4.46 – 73.69
Данные/огранич/парам.	2176/0/109	5130/0/199	3288/0/200
Конечные значения R (все данные)	$R_1 = 0.0471$, $wR_2 = 0.0981$	$R_1 = 0.0637$, $wR_2 = 0.0518$	$R_1 = 0.0210$, $wR_2 = 0.0495$
Конечные значения R [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0389$, $wR_2 = 0.0961$	$R_1 = 0.0330$, $wR_2 = 0.0491$	$R_1 = 0.0196$, $wR_2 = 0.0488$
GOF on F^2	0.987	0.820	1.068
Макс/мин $\Delta\rho$, [e Å ⁻³]	2.00/-1.39	0.49/-0.38	0.40/-0.46

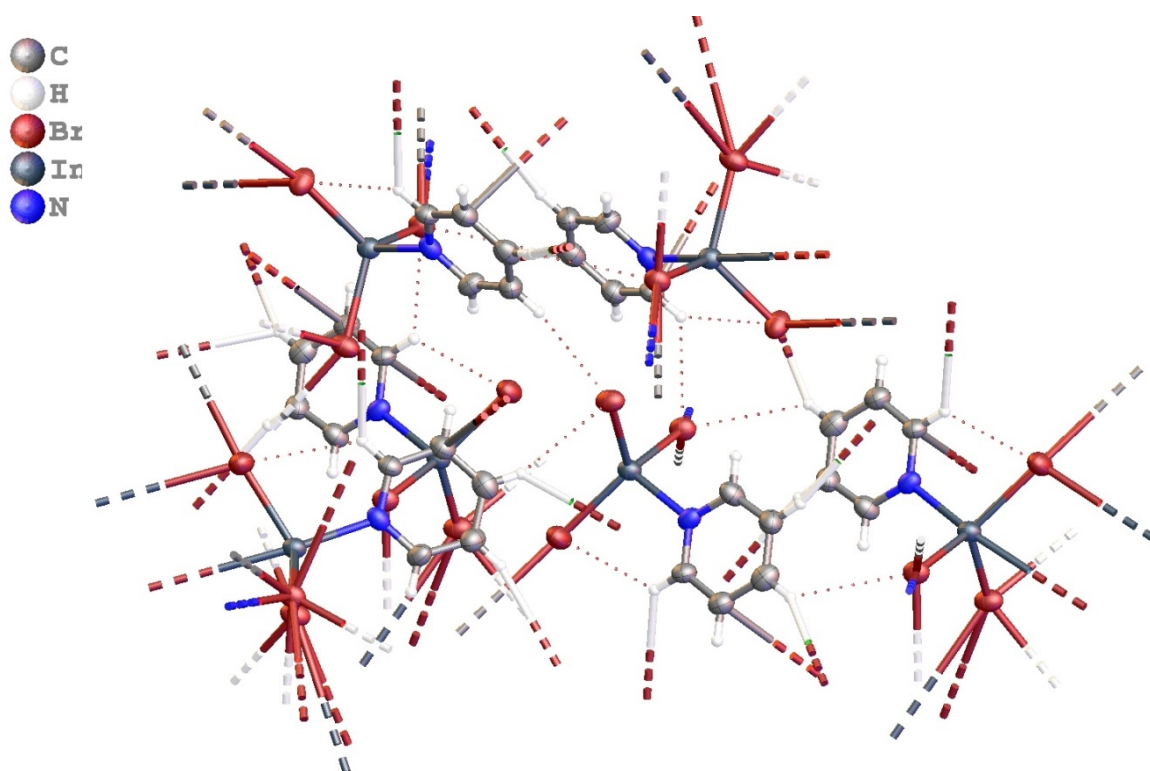


Рисунок 1П. Упаковка молекул комплекса InBr_3Py в кристалле. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Br}$.

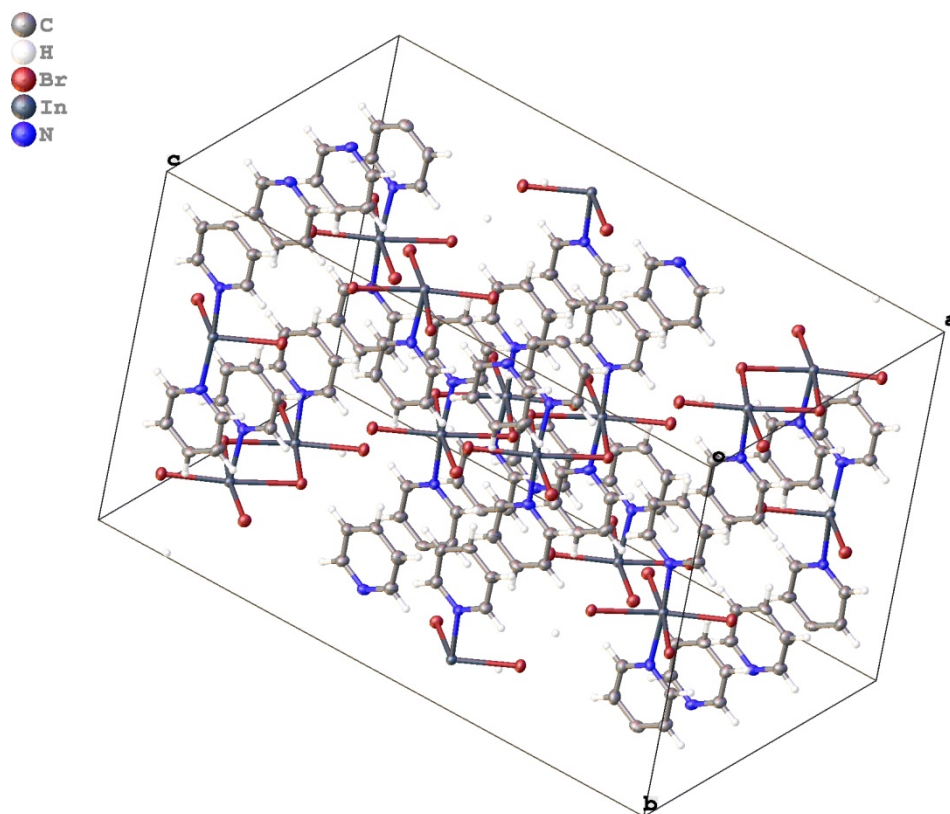


Рисунок 2П. Упаковка молекул $\text{In}_2\text{Br}_6\text{Py}_4$ в кристаллах.

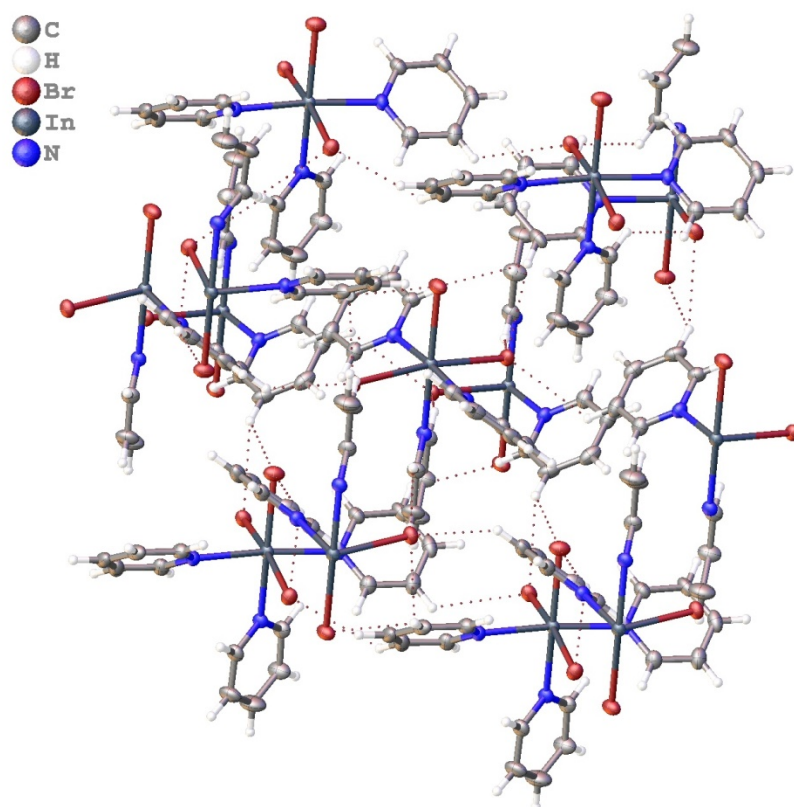


Рисунок 3П. Упаковка молекул комплекса InBr_3Py_3 в кристалле. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Br}$.

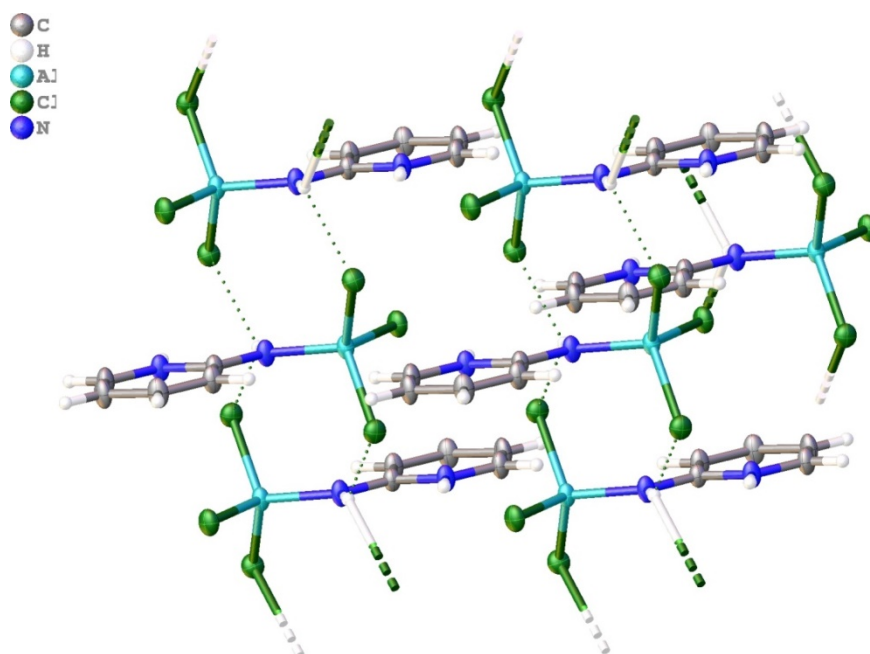


Рисунок 4П. Упаковка молекул комплексов MX_3aPy ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) в кристалле на примере AlCl_3aPy . Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Cl}$.

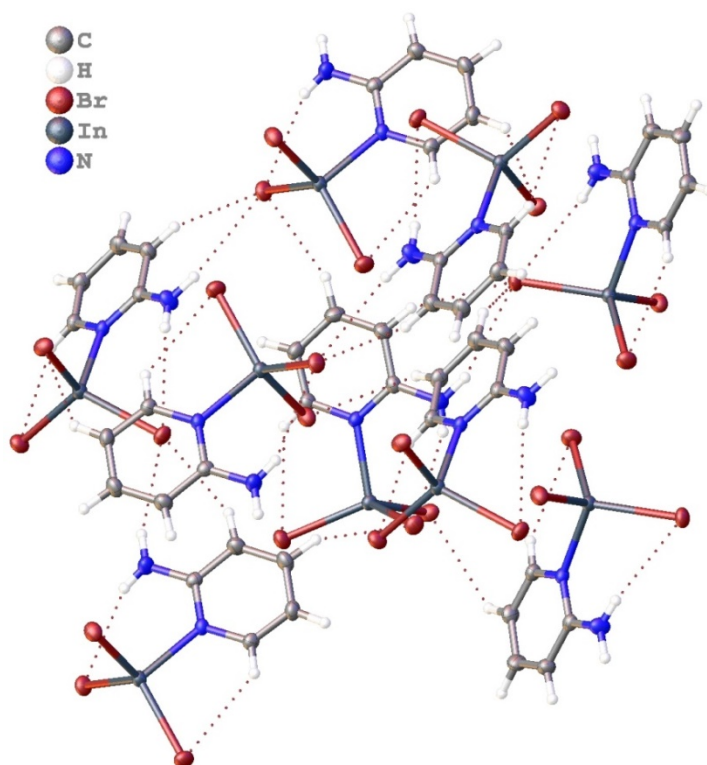


Рисунок 5П. Упаковка молекул комплекса InBr_3aPy в кристалле. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Br}$.

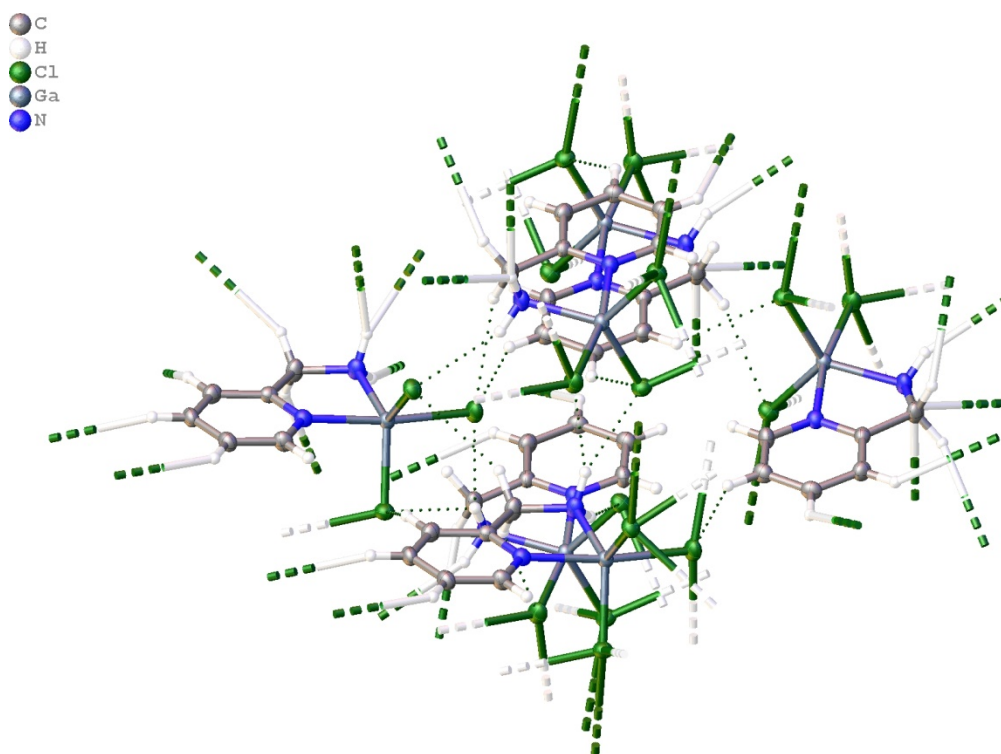


Рисунок 6П. Упаковка молекул комплекса GaCl_3amPy в кристалле. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Cl}$.

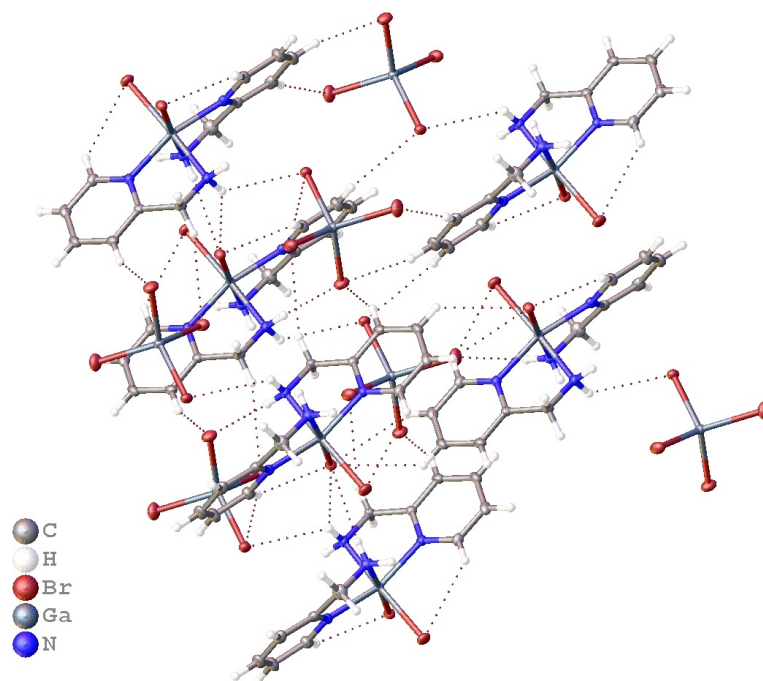


Рисунок 7П. Упаковка ионов комплекса $[\text{GaBr}_2\text{amPy}_2]^+[\text{GaBr}_4]^-$ в кристалле. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Br}$.

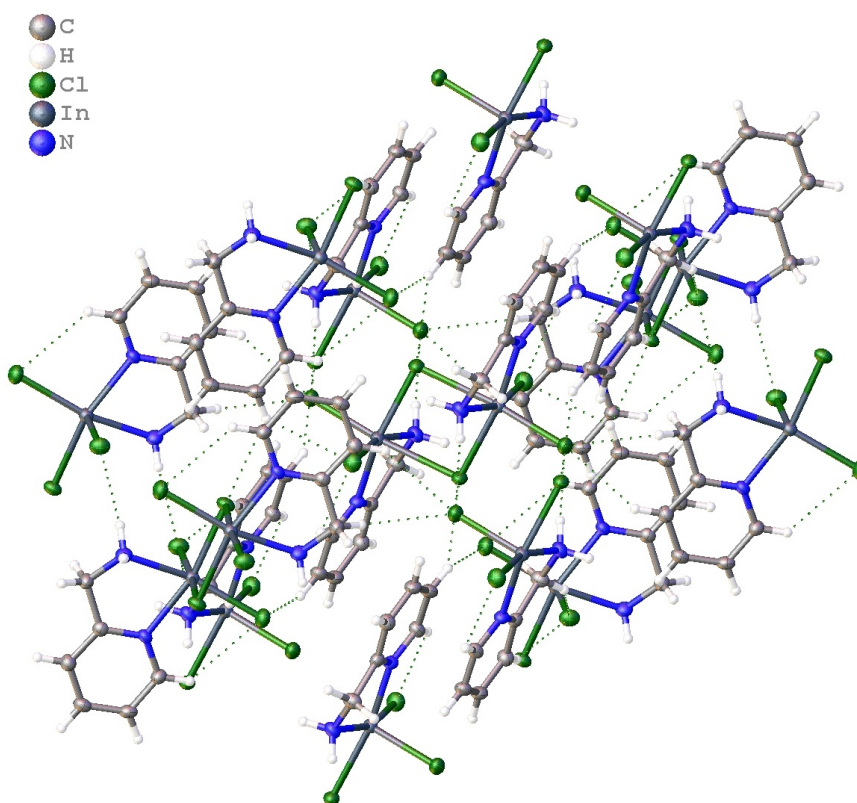


Рисунок 8П. Упаковка молекул комплексов $\text{In}_2\text{X}_6\text{amPy}_2$ в кристалле на примере $\text{In}_2\text{Cl}_6\text{amPy}_2$. Пунктирными линиями показаны контакты $\text{H}\dots\text{Cl}$.

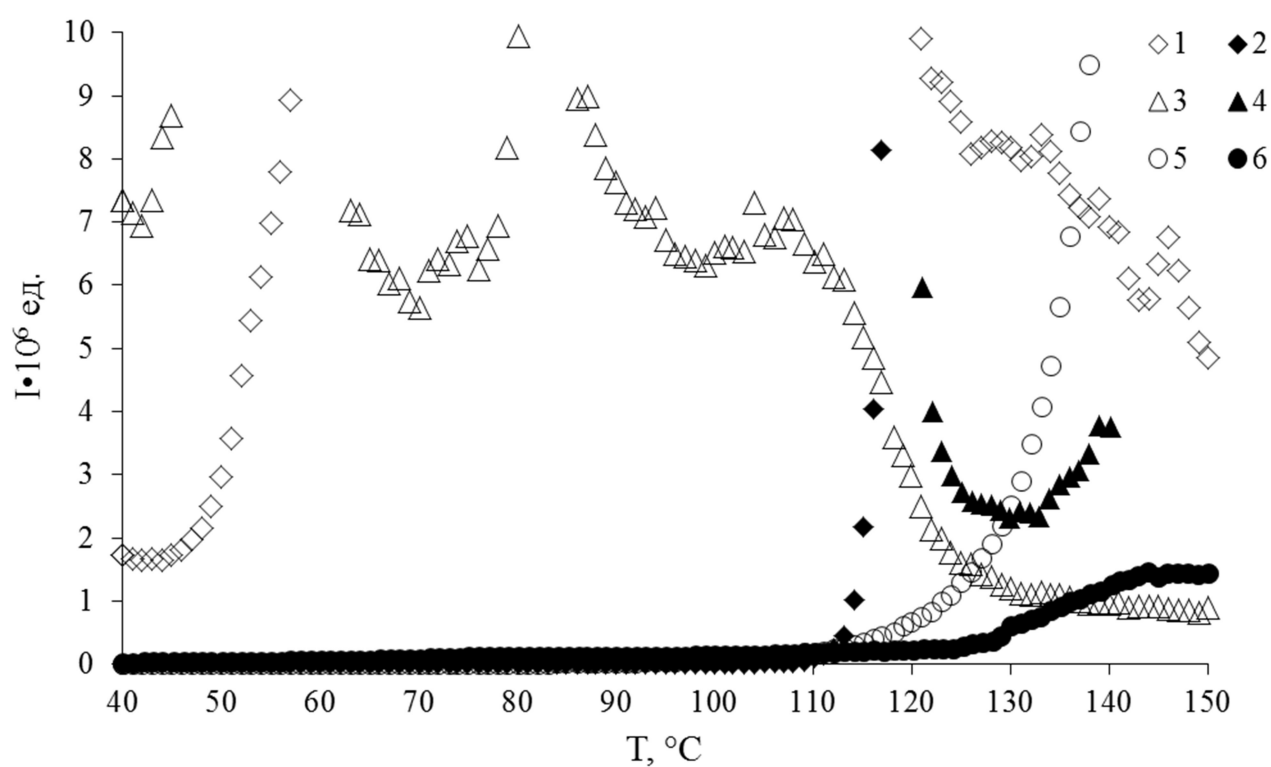
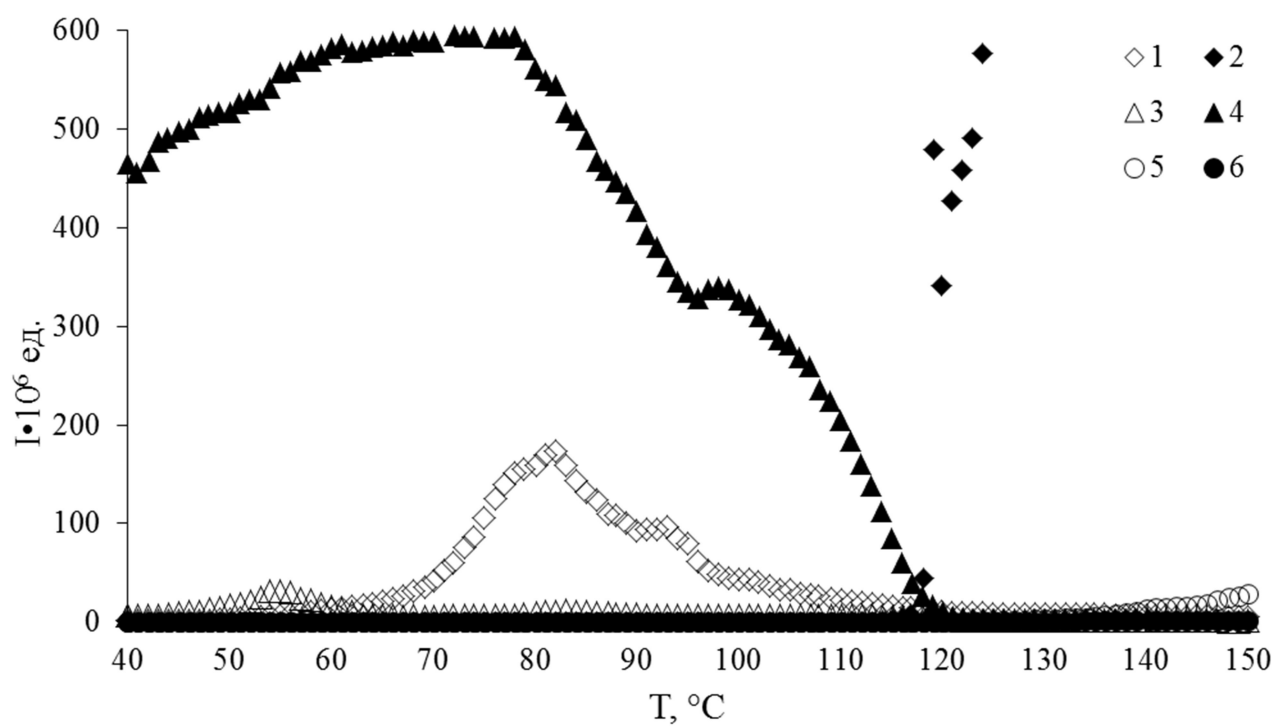


Рисунок 9П. Зависимость суммарной интенсивности ионных токов MX_nPy^+ ($n=1-3$) от температуры в масс-спектре пара над MX_3Py . 1 - AlCl_3Py , 2 - AlBr_3Py , 3 - GaCl_3Py , 4 - GaBr_3Py , 5 - InCl_3Py , 6 - InBr_3Py .