

**ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА  
Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> С ПИРИДИНОМ И ДИЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ****А.С. Завгородний, М.А. Крюкова, А.Ю. Тимошкин***Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*  
E-mail: a.zavgorodny@spbu.ru*Статья поступила*  
17.10.2024*С доработки*  
29.10.2024*Принята к публикации*  
29.10.2024

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

DOI: 10.26902/JSC\_id140068  
EDN: FGQGHZ**Ключевые слова:** кислоты Льюиса, донорно-акцепторное взаимодействие, рентгеноструктурный анализ, декафтордифениламид галлия, пиридин, ацетонитрил.**ВВЕДЕНИЕ**

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

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

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

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

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

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

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

В эксперименте по рентгеновской дифракции монокристаллов данные получены с помощью дифрактометров Rigaku «XtaLAB Synergy» ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , детектор типа HyPix-6000) и Rigaku (Oxford Diffraction) «SuperNova XtaLAB» с применением монохроматизированного излучения дифрактометра  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ , детектор типа HyPix-3000) при 100 К. Эмпирическая коррекция поглощения осуществлена в программном комплексе CrysAlisPro [22] с использованием сферических гармоник, реализованных в алгоритме масштабирования SCALE3 ABSPACK. Структуры решены с помощью программы решения структур ShelXT [24] с применением внутренней фазировки, уточнены с помощью пакета уточнения ShelXL [25] с использованием минимизации методами комбинированного поиска глобальных и локальных экстремумов, а также методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропно-изотропном приближении. Все перечисленное осуществлено с помощью пакета программного обеспечения Olex2 [23]. Все атомы водорода локализованы в геометрически рассчитанные положения и уточнены в изотропном приближении в модели «наездника».

Полный набор кристаллографических данных депонирован в Кембриджскую базу кристаллографических данных (CCDC № 2389597-2389599) и может быть получен по ссылке [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif), по электронной почте [data\\_request@ccdc.cam.ac.uk](mailto:data_request@ccdc.cam.ac.uk) или путем обращения в Кембриджский центр кристаллографических данных (12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033).

В записи формул в настоящей работе мы используем два разных символа для обозначения связей между разными молекулами в соединении: точку для обозначения донорно-акцепторной связи между кислотой Льюиса и основанием Льюиса, подчеркивая ее особенность, астериск для обозначения включения молекул растворителя в структуру кристаллосольвата.

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

**Синтез  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .** В атмосфере аргона к раствору 8.5452 г  $\text{NaNH}_2$  (219.11 ммоль, 4.5 экв.) в 100 мл ТГФ прилили 18.4 мл (36.36 г, 195.5 ммоль, 1 экв.) гексафторбензола при помощи капельной воронки при перемешивании в течение 20 мин. Раствор прокипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. После остывания колбу открыли на воздухе и прилили 150 мл дистиллированной воды. Затем, добавляя концентрированную соляную кислоту, довели pH раствора до 4, контролируя этот параметр с помощью универсальной индикаторной бумаги. Раствор перенесли на делительную воронку и отделили органическую фазу от водной, трижды промыв

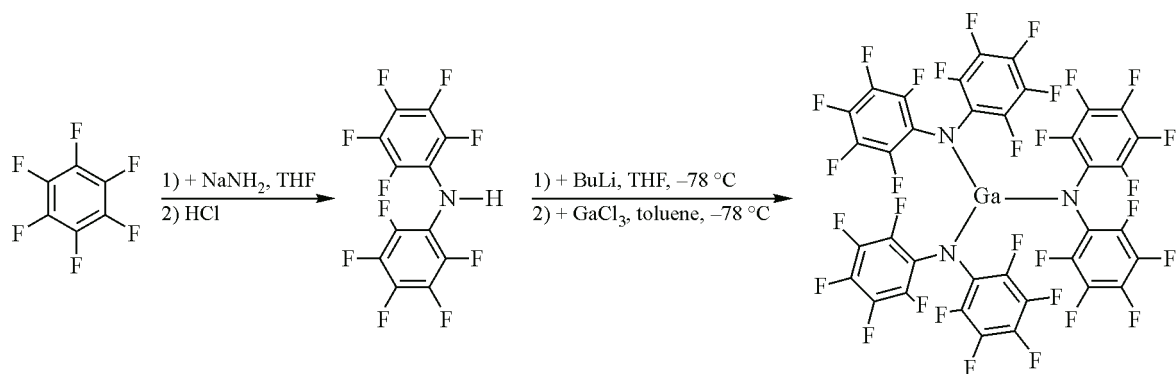


Рис. 1. Синтез кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$

125 мл диэтилового эфира. Эфирный раствор осушили над безводным сульфатом натрия в течение суток, после чего отфильтровали. Растворитель удалили на ротаторном испарителе. Оставшийся продукт в виде красного масла перенесли в колбу Шленка и пересублимировали под вакуумом на погружной холодильник при нагревании дна колбы на масляной бане до  $90\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный грязно-белый твердый продукт собрали в атмосфере аргона и пересублимировали вторично с образованием чистого белого вещества  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Выход  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  составил 19.5274 г (0.056 моль, 57.4 %).

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

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

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

В других случаях образовывались аморфные или поликристаллические белые осадки, непригодные для РСА. Тем не менее, продукты взаимодействия кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с пиридином во всех трех растворителях были растворены в  $\text{CDCl}_3$  и исследованы методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Во всех спектрах наблюдается один и тот же набор сигналов:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 8.62$  м. д. (2H, d,  $J(\text{NH}) = 5.52$  Гц, *o*-H(py)),  $\delta = 8.20$  м. д. (1H, t,  $J(\text{NH}) = 7.76$  Гц, *p*-H(py)),  $\delta = 7.65$  м. д. (2H, dd,  $J(\text{NH}) = 6.22$  Гц,  $J(\text{NH}) = 7.70$  Гц, *m*-H(py)),  $\delta = 5.20$  м. д. (s,  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ );

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -148.29$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 23.87$  Гц,  $o\text{-F}([\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3])$ ),  $\delta = -153.90$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 11.80$  Гц,  $J(\text{FF}) = 16.89$  Гц,  $o\text{-F}(\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ ),  $\delta = -159.88$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 22.19$  Гц,  $p\text{-F}([\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3])$ ),  $\delta = -162.64$  м. д. (3F, m,  $p\text{-F}$  и  $m\text{-F}(\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ ),  $\delta = -162.95$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 23.59$  Гц,  $m\text{-F}([\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3])$ ). Сигналы в спектрах принадлежат комплексу  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  (они заметно отличаются от сигналов как свободной кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , так и свободного пиридина) и  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  – продукту его гидролиза (как и исходная кислота, комплекс чрезвычайно чувствителен к влаге). Соотношение интенсивностей сигналов комплекса и продуктов его гидролиза меняется от спектра к спектру и зависит от внешних факторов – герметичности ампулы ЯМР и времени нахождения ее вне инертной атмосферы.

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

В первом случае к раствору  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (34 мг, 31 мкмоль) в 2.5 мл толуола приливали диэтиловый эфир (30 мг, 405 мкмоль), после чего раствор охладили до  $-10$  °С и выдерживали при этой температуре в течение суток. Сформировавшиеся кристаллы представляют собой сольват  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ . Во втором к раствору  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (35 мг, 31 мкмоль) в 1 мл дихлорметана приливали диэтиловый эфир (34 мг, 459 мкмоль), затем раствор охладили до  $-10$  °С и выдерживали при этой температуре в течение двух недель. Образовавшиеся кристаллы соответствуют составу  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . В обоих экспериментах кристаллы охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Оба продукта, а также непригодный для РСА образец, полученный при добавлении к  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (34 мг, 31 мкмоль) в 2 мл  $\text{CCl}_4$  диэтиловый эфир (30 мг, 405 мкмоль), растворили в  $\text{CDCl}_3$  и исследовали методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Для образцов, выделенных из дихлорметана и толуола, наблюдалось разложение кислоты Льюиса, видимо, попавшими в систему следами воды:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.30$  м. д. (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(\text{HH}) = 7.00$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.01$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), спектр соответствует амину  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$  и некоординированному эфиру;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -153.88$  м. д. (2F, m,  $o\text{-F}(\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ ),  $\delta = -162.67$  м. д. (3F, m,  $p\text{-F}$  и  $m\text{-F}(\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)$ ). Для образца, полученного в растворе  $\text{CCl}_4$ , наблюдался следующий набор сигналов:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(\text{HH}) = 7.02$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.02$  Гц,  $\text{CH}_3$ ), спектр соответствует некоординированному эфиру;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -150.72$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 25.51$  Гц,  $o\text{-F}$ ),  $\delta = -157.71$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 22.35$  Гц,  $p\text{-F}$ ),  $\delta = -160.52$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 15.57$  Гц,  $J(\text{FF}) = 37.23$  Гц,  $m\text{-F}$ ), спектр соответствует свободной кислоте  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ . Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что, несмотря на наличие комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в твердой фазе, в растворе комплекс полностью диссоциирует на свободные кислоту и основание Льюиса.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

Интересно сравнение экспериментальной кристаллической структуры сольвата донорно-акцепторного комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py} \cdot 2\text{CCl}_4$  с расчетной структурой этого  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  в газовой фазе, полученной ранее [26]. Обращают на себя внимание сразу несколько различий. В экспериментальной структуре отмечаются гораздо более короткие связи Ga—N, чем в расчетной: донорно-акцепторная связь короче на  $0.06$  Å, а связи металла с декафтордифениламиногруппами – на  $0.02$  Å. Уменьшение длин связей в кристалле по сравнению с расчетными данными может быть обусловлено межмолекулярными взаимодействиями [27]. Существенная разница

Кристаллографические данные и экспериментальные условия получения структур для комплексов Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

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

наблюдается и в значениях валентных углов. В расчетной структуре углы N—Ga—N, где ни один из атомов азота не принадлежит пиридиновому кольцу, составляют 111.04°, 111.21° и 114.17°, а их сумма 336.4°, а в экспериментальной – 104.09°, 116.30° и 124.34°, а их сумма 344.7°, что уже ближе к 360°, чем к сумме трех тетраэдрических углов (328.41°). Для углов N—Ga—N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, где один из атомов азота принадлежит пиридину, квантово-химические расчеты предсказывают значения 100.25°, 100.45° и 119.14°, т.е. два угла заметно меньше тетраэдрических, но один близок к 120°, в то время как в экспериментальной структуре – 94.92°, 105.76° и 110.11°, т.е., наоборот, один из углов лишь менее чем на 1° превышает тетраэдрический, а другой близок к 90°. При этом расчеты предсказывают сохранение  $\pi$ -взаимодействия между всеми тремя парами пентафторфенильных колец с расстоянием между кольцами около 3.4 Å в каждой паре, в то время как в экспериментальной структуре параллельными остаются лишь два из шести колец.

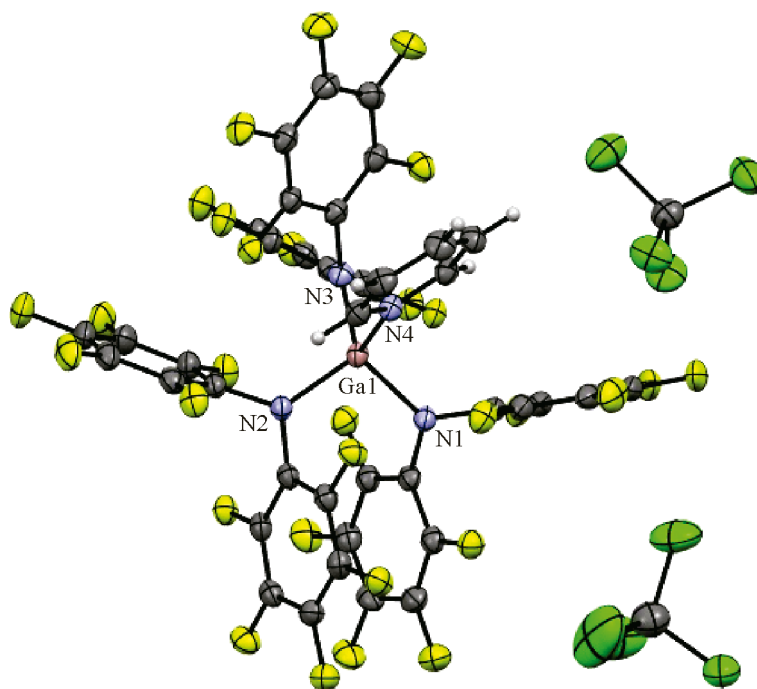


Рис. 2. Структура соединения  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Py \cdot 2CCl_4$  в кристалле. Розовый эллипсоид соответствует атому галлия, синие – азота, черные – углерода, желтые – фтора, зеленые – хлора, белые сферы – водорода (см. электронную версию)

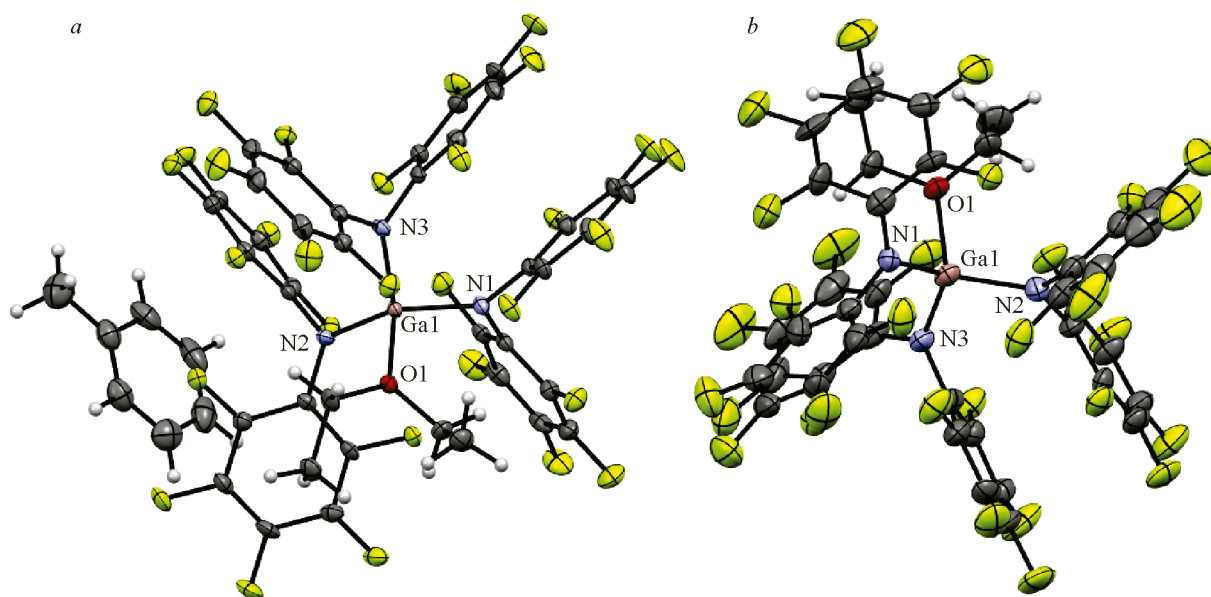


Рис. 3. Структура соединений  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O \cdot C_6H_5CH_3$  (a) и  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O$  (b) в кристалле. Розовые эллипсоиды соответствуют атомам галлия, синие – азота, черные – углерода, желтые – фтора, красные – кислорода, белые сферы – водорода (см. электронную версию)

Комплекс кислоты  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  с диэтиловым эфиром кристаллизуется из толуола в виде кристаллосольвата  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O \cdot C_7H_8$  (рис. 3b), а из дихлорометана в виде непосредственно  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$  (рис. 3a). При этом при осаждении из раствора в дихлорометане получают кристаллы более низкого качества, поэтому структура комплекса, не содержащего

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

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

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

Т а б л и ц а 2

Экспериментальные структурные параметры кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$   
и ее комплексов ( $D = \text{O}$  для  $\text{Et}_2\text{O}$  и ТНФ,  $\text{N}$  для  $\text{Py}$  и  $\text{AN}$ ,  $\text{C}$  для  $t\text{-BuNC}$  и  $\text{P}$  для  $\text{PMe}_3$ )

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

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

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

Во всех рассмотренных в настоящей работе донорно-акцепторных комплексах координационное число атома галлия равно 4, однако окружение атома далеко от тетраэдрического. Валентные углы  $E'-E-E'$  ( $E = \text{Al}, \text{Ga}; E' = \text{O}, \text{N}, \text{C}$ ) внутри акцепторного фрагмента комплекса значительно больше тетраэдрических, часто приближаются к  $120^\circ$  и близки к соответствующим углам в свободных кислотах (сумма трех валентных углов составляет  $340\text{--}345^\circ$ ), а два из трех углов  $D-E-E'$  ( $E = \text{Al}, \text{Ga}; E' = \text{O}, \text{N}, \text{C}; D = \text{O}, \text{N}$ ) соответственно значительно меньше тетраэдрических, в случае комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{THF}$  один из углов приближается к  $90^\circ$ . Подобная тригонально-пирамидальная структура свидетельствует о значительных затруднениях в изменении геометрии атома элемента 13-й группы при переходе от свободной кислоты к донорно-акцепторному комплексу. Единственным исключением служит комплекс  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{P}(\text{CH}_3)_3$ , в котором окружение атома галлия практически идеально тетраэдрическое [20].

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

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

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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



лекулярных взаимодействий в кислоте Льюиса: исчезают короткие контакты между атомами фтора и галлия, уменьшается количество пентафторфенильных колец, вовлеченных в  $\pi$ -взаимодействия друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке международного проекта РФФ-DFG, проект Российского научного фонда № 21-43-04404.

Авторы благодарят ресурсный парк СПбГУ за доступ к оборудованию ресурсных центров СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования» и «Магнитно-резонансные методы исследования».

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A. Corma, H. García. Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*(11), 4307–4366. <https://doi.org/10.1021/cr030680z>
2. J. Becica, G.E. Dobereiner. The roles of Lewis acidic additives in organotransition metal catalysis. *Org. Biomol. Chem.*, **2019**, *17*(8), 2055–2069. <https://doi.org/10.1039/c8ob02856g>
3. F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro. Recent advances in Lewis acid catalyzed Diels–Alder reactions in aqueous media. *Eur. J. Org. Chem.*, **2001**, *2001*(3), 439–455. [https://doi.org/10.1002/1099-0690\(200102\)2001:3<439::aid-ejoc439>3.3.co;2-2](https://doi.org/10.1002/1099-0690(200102)2001:3<439::aid-ejoc439>3.3.co;2-2)
4. K. Suyama, K. Matsumoto, T. Katsuki. Asymmetric Lewis acid catalysis of aluminum(salalen) complexes: Friedel–Crafts reaction of indole. *Heterocycles*, **2009**, *77*, 817–824. [https://doi.org/10.3987/com-08-8\(f\)93](https://doi.org/10.3987/com-08-8(f)93)
5. A.J. Flynn, A. Ford, A.R. Maguire. Synthetic and mechanistic aspects of sulfonyl migrations. *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, *18*(14), 2549–2610. <https://doi.org/10.1039/c9ob02587a>
6. H. Pellissier. Enantioselective magnesium-catalyzed transformations. *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*(22), 4750–4782. <https://doi.org/10.1039/c7ob00903h>
7. D.W. Stephan. Frustrated Lewis pairs. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(32), 10018–10032. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b06794>
8. I.M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing. Taming the cationic beast: Novel developments in the synthesis and application of weakly coordinating anions. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2018**, *57*(43), 13982–14024. <https://doi.org/10.1002/anie.201710782>
9. L.O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing. Simple access to the non-oxidizing Lewis superacid PhF → Al(ORF)<sub>3</sub>(RF=C(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2008**, *47*(40), 7659–7663. <https://doi.org/10.1002/anie.200800783>
10. P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb. An extensive set of accurate fluoride ion affinities for *p*-block element Lewis acids and basic design principles for strong fluoride ion acceptors. *ChemPhysChem*, **2020**, *21*(10), 987–994. <https://doi.org/10.1002/cphc.202000244>
11. A.Y. Timoshkin, K. Morokuma. Novel group 13 Lewis superacids and 13–15 donor–acceptor cryptands for hydrogen activation: A theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, *14*(43), 14911. <https://doi.org/10.1039/c2cp41795b>
12. L.A. Mück, A.Y. Timoshkin, G. Frenking. Design of neutral Lewis superacids of group 13 elements. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*(1), 640–646. <https://doi.org/10.1021/ic202152h>
13. T. Thorwart, L. Greb. Reversible C–H bond silylation with a neutral silicon Lewis acid. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*(40), 11237–11242. <https://doi.org/10.1039/d3sc03488g>
14. L. Greb. Lewis superacids: Classifications, candidates, and applications. *Chem. – Eur. J.*, **2018**, *24*(68), 17881–17896. <https://doi.org/10.1002/chem.201802698>
15. T. Kaehler, R.L. Melen. Comparative study of fluorinated triaryllanes and their borane counterparts. *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2021**, *2*(10), 100595. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100595>
16. L.A. Körte, J. Schwabedissen, M. Soffner, S. Blomeyer, C.G. Reuter, Y.V. Vishnevskiy, B. Neumann, H. Stammeler, N.W. Mitzel. Tris(perfluorotolyl)borane – a boron Lewis superacid. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2017**, *56*(29), 8578–8582. <https://doi.org/10.1002/anie.201704097>
17. J.L. Carden, A. Dasgupta, R.L. Melen. Halogenated triarylboranes: Synthesis, properties and applications in catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, **2020**, *49*(6), 1706–1725. <https://doi.org/10.1039/c9cs00769e>
18. J.F. Kögel, A.Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork, J. Beckmann. Al(OCArF<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – a thermally stable Lewis superacid. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(43), 8178–8183. <https://doi.org/10.1039/c8sc02981d>
19. J.F. Kögel, D.A. Sorokin, A. Khvorost, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer. The Lewis superacid Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> and its higher homolog Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> – Structural features, theoretical inves-

- tigation and reactions of a metal amide with higher fluoride ion affinity than  $\text{SbF}_5$ . *Chem. Sci.*, **2018**, *9*(1), 245–253. <https://doi.org/10.1039/c7sc03988c>
20. J.F. Kögel, D.A. Sorokin, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer. Lewis acid–base adducts of  $\text{Al}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_3$  and  $\text{Ga}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)_3$  – Structural features and dissociation enthalpies. *Dalton Trans.*, **2022**, *51*(12), 4829–4835. <https://doi.org/10.1039/d2dt00003b>
  21. E.G. Delany, S. Kaur, S. Cummings, K. Basse, D.J.D. Wilson, J.L. Dutton. Revisiting the perfluorinated tri-tyl cation. *Chem. – Eur. J.*, **2019**, *25*(20), 5298–5302. <https://doi.org/10.1002/chem.201806110>
  22. CrysAlisPro, 1.171.41.206a (release 127-106-2012). Oxford, UK: Rigaku Oxford Diffraction, **2021**.
  23. O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *J. Appl. Crystallogr.*, **2009**, *42*(2), 339–341. <https://doi.org/10.1107/s0021889808042726>
  24. G.M. Sheldrick. SHELXT – Integrated space-group and crystal-structure determination. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2015**, *71*(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053273314026370>
  25. G.M. Sheldrick. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, **2015**, *71*(1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/s2053229614024218>
  26. A.S. Zavgorodnii, A.V. Pomogaeva, A.Y. Timoshkin. Complexes of the Lewis acid  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  with acetonitrile and pyridine. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2020**, *90*(12), 2305–2311. <https://doi.org/10.1134/s1070363220120130>
  27. K.R. Leopold, M. Canagaratna, J.A. Phillips. Partially bonded molecules from the solid state to the stratosphere. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, *30*(2), 57–64. <https://doi.org/10.1021/ar950115l>
  28. B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez. Covalent radii revisited. *Dalton Trans.*, **2008**, (21), 2832. <https://doi.org/10.1039/b801115j>
  29. V. Gutmann. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds. *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, *18*(2), 225–255. [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(00\)82045-7](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(00)82045-7)
  30. E.I. Davydova, A.V. Virovets, E.V. Peresypkina, I.V. Kazakov, A.Y. Timoshkin. Structures of molecular complexes of  $\text{SbCl}_5$  with pyridine and acetonitrile: Equal bond lengths, different stability. *Russ. Chem. Bull.*, **2020**, *69*(1), 84–90. <https://doi.org/10.1007/s11172-020-2726-6>
  31. A.Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T.N. Sevastianova, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, C. Graßl, A.V. Butlak. Do solid-state structures reflect Lewis acidity trends of heavier group 13 trihalides? Experimental and theoretical case study. *Inorg. Chem.*, **2012**, *51*(21), 11602–11611. <https://doi.org/10.1021/ic301507c>