

ХИМИЯ

УДК 548.31

ОСОБЕННОСТИ КООРДИНАЦИИ АТОМОВ ГЕРМАНИЯ В КОМПЛЕКСАХ GeC_n

Ю. Н. Костромина, М. О. Карасев

В данной работе с помощью стереоатомной модели строения кристаллов охарактеризованы особенности координации атомов четырехвалентного германия в комплексах GeC_n , которые входят в состав кристаллов германийорганических соединений. С использованием комплекса компьютерных топологических программ Торос методом пересекающихся секторов установлены координационные числа всех атомов, рассчитаны важнейшие характеристики полиэдров Вороного-Дирихле атомов германия в окружении атомов углерода и проведен статистический анализ полученных данных. Показано, что атомы германия (IV) по отношению к атомам углерода проявляют координационные числа 3 и 4, реализуя координационные полиэдры в виде плоского треугольника и искаженного тетраэдра.

Ключевые слова: германийорганические соединения, полиэдры Вороного-Дирихле, кристаллохимический анализ, метод пересекающихся секторов.

Германий находится практически в центре периодической системы, в результате чего обладает свойствами присущими как металлам, так и неметаллам. В промышленности германийорганические соединения используются в качестве теплоносителей и прекурсоров для химического осаждения паров диоксида германия [1]. В тоже время органические производные германия не нашли широкого применения в современном органическом синтезе [1]. Одной из причин этого ограничения является стоимость органических производных германия. Несмотря на это, химия и кристаллохимия германия представляет теоретический интерес, поскольку позволяет проследить закономерности изменения тех или иных свойств в ряду C-Si-Ge-Sn-Pb . Поскольку к настоящему моменту охарактеризовано более 5000 соединений, содержащих одновременно атомы германия и углерода, представляется важным установить основные особенности стереохимии германия, образующего в структурах кристаллов комплексы состава GeC_n .

Методика кристаллохимического анализа

Первичная кристаллоструктурная информация о строении органических производных германия была отобрана из базы данных о строении органических и координационных соединений [2]. Кристаллохимический анализ проводился с применением комплекса структурно-топологических программ ТОПОС [3], с помощью которого были рассчитаны полиэдры Вороного-Дирихле (ПВД) всех атомов и осуществлена статистическая обработка полученных данных. Кристаллохимическому анализу подвергались структуры удовлетворяющие следующим требованиям: структура решена с фактором недостоверности $R \leq 0.1$, в ней определены координаты абсолютно всех атомов, отсутствует статистическое разупорядочение каких-либо атомов, а также в структуре присутствуют координационные полиэдры (КП) Ge(IV)C_n . С учётом указанных критериев объектами кристаллохимического анализа явились 281 структура, содержащая 377 кристаллографически независимых атомов германия.

Согласно [4], полиэдром Вороного-Дирихле атома называют выпуклый многогранник, образованный путем пересечения плоскостей, проходящих перпендикулярно через середины отрезков, соединяющих данный атом со всеми окружающими его. В общем случае состав ПВД любого атома A можно охарактеризовать формулой AX_nZ_m , в которой X обозначает атомы, образующие химические связи с атомом A , n – координационное число атома A , Z – атомы, ПВД которых имеют общие грани с ПВД атома A , но не образующие с последним химических связей, m – количество атомов Z . Сумма $(n + m)$ определяет число граней (N_f) ПВД атома A . В качестве примера рассмотрим ПВД атома $Ge(1)$ в структуре 4-(триметилгермил)бензойной кислоты $Me_3GeC_6H_4COOH$ [5] (табл. 1, рис. 1). Соединение $Me_3GeC_6H_4COOH$ кристаллизуется в триклинной сингонии с пространственной группой $P\bar{1}$. На рис. 1в

представлена структура элементарной ячейки 4-(триметилгермил)бензойной кислоты.

В структуре 4-(триметилгермил)бензойной кислоты $Me_3GeC_6H_4COOH$ атом германия имеет КЧ 4 и образует химические связи с атомами углерода, длина которых лежит в диапазоне 1.940–1.956 Å (табл. 1). Однако, помимо таких четырех сравнительно коротких связей, атом германия образует 12 дополнительных более длинных невалентных контактов с атомами водорода ($d(Ge \cdots H) = 2.447–3.583$ Å). В результате ПВД атома $Ge(1)$ в обсуждаемой структуре имеет 16 граней (рис. 1).

Для определения координационного числа атомов германия был использован метод пересекающихся секторов [6], позволяющий однозначно и точно разделить все парные взаимодействия на химические ($A-X$) и нехимические ($A \cdots Z$) контакты. Пример расчета КЧ атомов германия по методу [6] представлен в таблице 1.

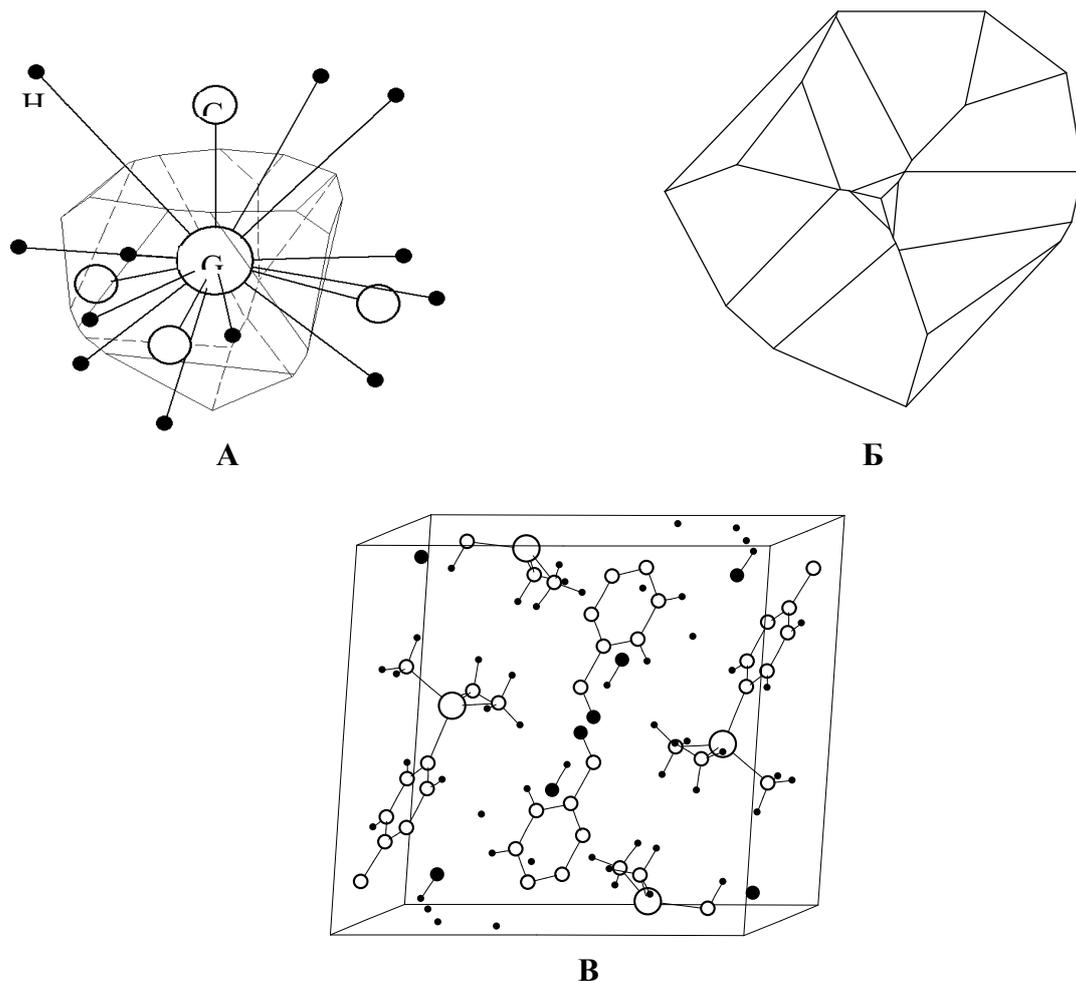


Рис. 1. Полиэдр Вороного-Дирихле атома $Ge(1)$ (А) и его проекция Шлегеля (Б) в структуре $Me_3GeC_6H_4COOH$ (В)

Таблица 1

Анализ координации атомов Ge(1) в структуре Me₃GeC₆H₄COOH

Характеристики ПВД атома Ge(1)*			Величина перекрытия (Å ³) двух сфер атомов Ge(1) и X с радиусами**				Тип перекрытия Ge-X***
Атомы окружения X	r(Ge-X), Å	Ω(Ge-X), %	r _s ×r _s	r _s ×R _{сд}	R _{сд} ×r _s	R _{сд} ×R _{сд}	
C(10)	1.94	16.12	0.0002	0.4782	0	0.3952	П ₃
C(8)	1.942	16.00	0.0001	0.4680	0	0.3810	П ₃
C(9)	1.945	16.05	0.0001	0.4704	0	0.3894	П ₃
C(5)	1.956	20.57	0	0.6427	0.0023	0.7565	П ₃
#H(12)	2.447	3.38	0	0.2301	0	0.8443	П ₀
#H(14)	2.447	3.02	0	0.1927	0	0.6914	П ₀
#H(13)	2.447	2.92	0	0.1877	0	0.6712	П ₀
#H(6)	2.449	3.23	0	0.2052	0	0.7477	П ₀
#H(8)	2.449	3.26	0	0.2121	0	0.7765	П ₀
#H(7)	2.45	2.84	0	0.1790	0	0.6424	П ₀
#H(9)	2.452	3.37	0	0.2185	0	0.8110	П ₀
#H(11)	2.452	3.02	0	0.1906	0	0.6952	П ₀
#H(10)	2.452	3.22	0	0.2116	0	0.7833	П ₀
#H(4)	2.999	1.46	0	0	0	0.1503	П ₀
#H(3)	3.006	1.09	0	0	0	0.1604	П ₀
#H(16)	3.583	0.45	0	0	0	0.0037	П ₁

Примечание: * r(Ge-X) – расстояния между атомами, Ω(Ge-X) – телесный угол, выраженный в процентах от 4π стерадиан, под которым общая грань ПВД атомов Ge и X видна из ядра любого из них. Символом # отмечены атомы Z, для которых отрезок M··Z не пересекает соответствующую ему грань ПВД [7];

** во всех случаях первым указан радиус сферы атома Ge, а вторым – атома X. Нулевое значение указывает на отсутствие пересечения соответствующих сфер;

*** в соответствии с [6], типы пересечения П₀ и П₁ следует интерпретировать как невалентные взаимодействия Ge··X, в то время как химическим связям Ge-X соответствуют типы перекрытия П₂, П₃ и П₄.

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным атомы германия (IV) по отношению к атомам углерода проявляют координационные числа 3 и 4, при этом тетракоординированное состояние является наиболее характерным. На долю комплексов GeC₄ приходится 365 комплексов, что соответствует 96.8% от изученной выборки. Комплексы GeC₄ образуются в результате координации алкильных и/или арильных лигандов к атому германия. КП таких комплексов представлен искаженным тетраэдром. Как известно, симметрия тетраэдра описывается точечной группой T_d [8]. Однако, ни один комплекс GeC₄, характеризующийся тетраэдрической координацией, не занимает в структуре кристалла позиционной

симметрии T_d. Симметрия КП GeC₄ в изученных структурах понижена до C₁, C₂, C₃, C_s и S₄. Наиболее часто комплексы GeC₄ располагаются в общих позициях в структурах кристаллов. На симметрию C₁ приходится 327 полиэдров GeC₄. На втором месте по частоте встречаемости располагается позиционная симметрия C₂. В изученной выборке сайт-симметрией C₂ характеризуются 22 комплекса GeC₄. Симметрия C₃, C_s и S₄ реализуется в случае 2, 6 и 8 КП GeC₄ соответственно. На рис. 2 представлены проекции Шлегеля ПВД тетракоординированных атомов германия, различающихся позиционной симметрией.

Трёхкоординированное состояние атомов германия (IV) встречается всего в 12

комплексах. В таких соединениях атомы германия образуют КП в виде плоского треугольника. При этом количество образуемых связей Ge–C равно 4. Три из этих связей представляют собой σ -связи, а четвертая связь – π -связь с одним из органических лигандов. Например, на рис. 3 представлена структура гексансольвата 5,8-бис(бис(2-*t*-бутил-4,5,6-триметилфенил)гермилен)-додека-6-ина, в которой трехкоординированный атом германия образует с двумя фенильными заместителями две σ -связи, а две другие связи (одну σ и одну π -связь) реализуются с атомом углерода, находящимся в пропаргильном положении додека-6-ина.

Атомы германия в комплексах GeC_3 чаще всего располагаются в структурах кристаллов в общих позициях – на долю сайт-симметрии C_1 в данном случае приходится 10 комплексов. Оставшиеся два комплекса GeC_3 располагаются на поворотных осях второго порядка, занимая тем самым позиции с сайт-симметрией C_2 .

Согласно полученным данным объем ПВД атома германия (IV) не зависит от КЧ и составляет в среднем $10.8(8) \text{ \AA}^3$. Данный факт свидетельствует в пользу модели атома как “мягкой”, обладающей способностью легко деформироваться сферы [9, 10], объем которой фиксирован и зависит исключительно от степени окисления центрального атома и химической природы атомов окружения.

Длины связей $d(\text{Ge}-\text{C})$ в изученной выборке лежат в диапазоне $1.77\text{--}2.06 \text{ \AA}$ и в среднем составляют $1.95(3) \text{ \AA}$. Отметим, что использование ПВД позволяет находить не только наиболее значимые химические взаимодействия, но и невалентные контакты, в которых принимают участие атомы в структурах кристаллов. Так, в структурах обсуждаемых соединений подавляющее большинство невалентных контактов, в которых принимают участие атомы Ge(IV) , приходится на контакты $d(\text{Ge}\cdots\text{C})$, лежащие в диапазоне $2.44\text{--}4.54 \text{ \AA}$ и в среднем составляющие $3.06(38) \text{ \AA}$.

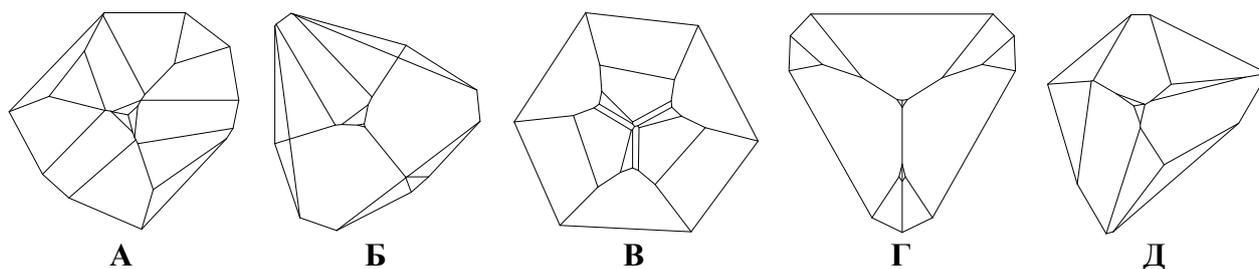


Рис. 2. Проекция Шлегеля ПВД атомов германия в комплексах GeC_4 с сайт-симметрией C_1 (А), C_2 (Б), C_3 (В), C_s (Г) S_4 (Д)

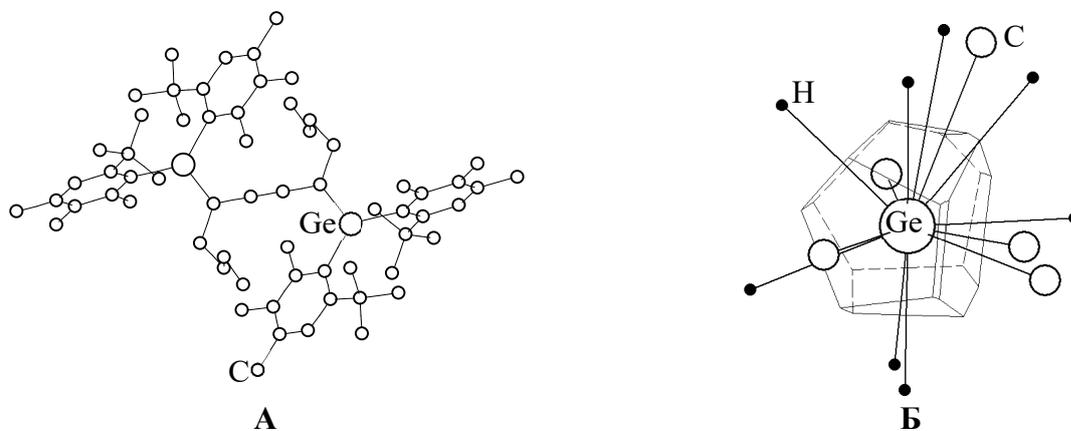


Рис. 3. Молекула (А) и ПВД атома германия (Б) в структуре гексансольвата 5,8-бис(бис(2-*t*-бутил-4,5,6-триметилфенил)гермилен)-додека-6-ина. Для упрощения на рисунке 3А не показаны атомы водорода

Заключение

В результате кристаллохимического анализа органических соединений четырехвалентного германия определены возможные КЧ атомов Ge по отношению к атомам C. Показано, что объем ПВД атомов Ge в комплексах GeC_n не зависит от величины n . Установлено, что в подавляющем большинстве случаев атомы германия располагаются в общих позициях в структурах кристаллов германийорганических соединений.

Литература

1. Эльшенбройх К. Металлоорганическая химия. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2011. 746 с.
2. Cambridge Structural Database System, Version 5.32 (Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2019).
3. Blatov V. A., Shevchenko A. P., Serezhkin V. N. Computer-aided crystallochemical analysis: TOPOS program package // Russian Journal of Coordination Chemistry. 1999. Vol. 25. № 7. P. 483–497.
4. Вайнштейн Б. К., Фридкин В. М., Инденмоб В. Л. Современная кристаллография в четырех томах. М.: Наука, 1979. Т. 1. 161 с.
5. Knauer L., Barth E. R., Golz C., Strohmann C. // Chin. J. Struct. Chem. 2015. Vol. 71. № 6. P. 687–689.
6. Blatova O. A., Blatov V. A., Serezhkin V. N. Analysis of lanthanide π complexes in terms of Voronoi-Dirichlet polyhedra // Russ. J. Coord. Chem. 2000. Vol. 26. № 12. P. 847–856.
7. Serezhkin V. N., Mikhailov Yu. N., Byslaev Yu. A. The Method of Intersecting Spheres for Determination of Coordination Numbers of Atoms in Crystal Structures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1997. Vol. 42. № 12. P. 1871–1910.
8. Егоров-Тисменко Ю. К. Кристаллография и кристаллохимия. М.: КДУ, 2005. 592 с.
9. Сержкин В. Н., Блатов В. А., Шевченко А. П. Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана (VI) в кислородсодержащих соединениях // Координац. химия. 1995. Т. 21. № 3. С. 163–171.
10. Serezhkin V. N., Byslaev Yu. A. Stereochemical Effect of Lone Pair Electrons in Antimony Fluorides // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1997. Vol. 42. № 7. P. 1064–1071.

FEATURES OF COORDINATION OF GERMANIUM ATOMS IN COMPLEXES GeC_n

Yu. N. Kostromina, M. O. Karasev

In this work, using the stereo-atomic model of the crystal structure, the coordination characteristics of tetravalent germanium atoms in GeC_n complexes, which are part of the crystals of organo-germanium compounds, are characterized. Using the Topos computer topology software package, the intersecting sectors method was used to determine the coordination numbers of all atoms, calculate the most important characteristics of the Voronoi-Dirichlet polyhedral of germanium atoms surrounded by carbon atoms, and carried out a statistical analysis of the data. It was shown that germanium (IV) atoms with respect to carbon atoms exhibit coordination numbers 3 and 4, realizing coordination polyhedral in the form of a flat triangle and a distorted tetrahedron.

Key words: organo-germanium compounds, Voronoi-Dirichlet polyhedral, crystal chemical analysis, intersecting sector method.

Статья поступила в редакцию 08.07.2020 г.

© Kostromina Yu. N., Karasev M. O., 2020.
Kostromina Julia Nikolaevna (kostrominau@mail.ru),
student III course of the Faculty of Chemistry;
Karasev Maksim Olegovich (maxkarasev@inbox.ru),
associate professor of the department of Inorganic Chemistry of the Samara University,
443086, Russia, Samara, Moskovskoye Shosse, 34.