

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

*На правах рукописи*



Завгородний Артем Сергеевич

КИСЛОТЫ ЛЬЮИСА ЭЛЕМЕНТОВ 13-Й ГРУППЫ С ОБЪЁМНЫМИ  
ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ: КИСЛОТНОСТЬ,  
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНАЯ  
СТАБИЛИЗАЦИЯ

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук,  
доцент Тимошкин Алексей Юрьевич

Санкт-Петербург – 2025

## Оглавление

<b>1 Введение</b> .....	4
<b>2 Обзор литературы</b>	
2.1 Количественные характеристики льюисовской кислотности.....	10
2.2 Выражение кислотности по Льюису в виде сродства к реперным основаниям Льюиса.....	13
2.3 ECW-модель.....	15
2.4 Сильные кислоты и суперкислоты Льюиса.....	20
2.5 Значения параметров, характеризующих силу кислот Льюиса, полученные квантово-химическими методами.....	24
<b>3 Экспериментальные результаты и их обсуждение</b>	
3.1 Синтез кислот Льюиса.....	29
3.1.1 Синтез серии кислот Льюиса с общей формулой $[(C_6F_5)_3CO]_nAl(C_2H_5)_{3-n}$ ( $n = 1 — 3$ ).....	30
3.1.2 Синтез кислот Льюиса $Al[OC(C_6F_3H_2)_3]_3$ и $Al[OC(C_6(CF_3)_2H_3)]_3$ .....	33
3.1.3 Синтез кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ .....	35
3.2 Синтез донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса с реперными основаниями Льюиса.....	38
3.2.1 Синтез донорно-акцепторных комплексов суперкислоты Кёгеля.....	38
3.2.2 Синтез донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса III, VI и VIII.....	40
3.2.3 Синтез донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ .....	41
3.3 Структурные особенности комплексов кислот Льюиса с электронакцепторными перфторированными заместителями.....	47
3.4 Квантово-химические расчёты донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ .....	53
3.5 Квантово-химические расчёты возможности стабилизации кислотами Льюиса мономерных оснований Льюиса $EH_2E'H_2$ ( $E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb$ ).....	56
3.6 Применение ECW-модели для оценки способности кислот Льюиса стабилизировать соединения $LB \cdot EH_2E'H_2$ ( $LB = SMe_2, NMe_3; E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb$ ).....	62
3.7 Опыт по синтезу мономерного фосфанилалана, стабилизированного кислотой Кёгеля.....	67
<b>4 Заключение</b> .....	73
<b>Благодарности</b> .....	76

<b>Список используемых сокращений</b> .....	77
<b>Список литературы</b> .....	78
<b>Приложение</b> .....	89

## 1 Введение

Кислоты Льюиса играют ключевую роль во многих областях современной химии. Они широко используются в качестве катализаторов [1,2], например, в реакциях Дильса-Альдера [3], Фриделя-Крафтса [4], реакциях миграции сульфоксильной группы [5] или при энантиоселективном синтезе асимметричных соединений [6], как компоненты разделённых Льюисовских пар [7], для стабилизации реакционноспособных катионов путем образования слабо координированных анионов [8]. При выборе кислот Льюиса в качестве реагентов и катализаторов принципиальным значением обладает льюисовская кислотность или сила кислоты Льюиса. При этом, в отличие от кислотности по Брёнстеду, не существует однозначного выбора количественного параметра, которым можно охарактеризовать кислотность по Льюису. В качестве такого параметра Хаарц и МакДэниэл в 1973 предложили использовать величину энергии сродства к фторид-иону в газовой фазе (FIA, кДж/моль) [9]. Помимо FIA, для количественной характеристики силы кислот Льюиса также используют энергии сродства к другим анионам, таким как  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{CH}_3^-$  [10]. Однако подобные критерии рассматривают взаимодействие кислоты Льюиса только с анионными основаниями, в то время как большой интерес представляют донорно-акцепторные (ДА) комплексы с молекулярными основаниями Льюиса, такими как амины и фосфины. В качестве количественной характеристики льюисовской кислотности можно использовать энергию донорно-акцепторной связи с молекулярными реперными донорами [11]. В недавних работах в качестве таких реперных доноров для характеристики кислотности  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) были предложены азот-содержащие доноры аммиак [12–14] ацетонитрил (AN) и пиридин (Py) [15,16].

В последнее время были разработаны синтетические подходы, следование которым позволяет получать новые сильные кислоты и суперкислоты Льюиса. В 2008 Кроссинг [17] выделил суперкислоту  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$  в виде её аддукта с фторбензолом (FIA 465). Известны суперкислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  (FIA 555) [18],  $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (FIA 555) [19], а также галлиевый аналог  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (FIA 472) [19]. Количественно льюисовская кислотность  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  охарактеризована квантово-химическими методами значениями энергий диссоциации комплексов кислот Льюиса с несколькими ионами ( $\text{F}^-$ ,  $\text{H}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ), водой и аммиаком. Однако энергии диссоциации комплексов кислот Льюиса с одноатомными ионами, аммиаком и водой в качестве количественных характеристик льюисовской кислотности обладают недостаточной предсказательной силой при рассмотрении комплексов кислот Льюиса с объёмными молекулярными донорами, такими как, например, фосфины. Представляет интерес количественная характеристика льюисовской кислотности новых кислот при помощи энергий диссоциации комплексов кислот Льюиса с более широким кругом доноров, которые позволят

предсказывать свойства донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса со значительным набором оснований Льюиса, в том числе с более крупными, нежели аммиак и вода, молекулярными донорами.

**Актуальность темы исследования.** Одним из возможных применений сильных кислот Льюиса является их использование для стабилизации соединений вида  $H_2EE'H_2$  ( $E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb$ ). Соединения вида  $H_2E'EH_2$  играют важную роль в качестве прекурсоров для синтеза полупроводниковых материалов и тонких пленок [20–25] и композитных материалов для микро- и оптоэлектронных устройств [26,27]. Данные соединения  $H_2EE'H_2$  ( $E = B, Al, Ga; E' = P, As$ ) являются потенциальными прекурсорами для синтеза фосфидов и арсенидов алюминия и галлия методом МОСVD (металлорганическое химическое парофазное осаждение) [28]. Их применение может позволить улучшить современные методики МОСVD, включающие реакцию триметилгаллия или триметилалюминия с токсичными фосфинами и арсинами при повышенных температурах.

Однако, синтез соединений вида  $H_2EE'H_2$  сопряжен с серьезными сложностями. Незамещенные соединения вида  $H_2EE'H_2$  исследуются в основном теоретическими методами [29–33]. Из-за нестабильности мономерных соединений по отношению к полимеризации из-за вакантной орбитали атома 13-й группы, неподелённой электронной пары атома 15-й группы и склонности к отщеплению водорода соединения вида  $H_2EE'H_2$  на данный момент не выделены. Единственной известной стратегией стабилизации этих соединений является их донорно-акцепторное взаимодействие с основаниями Льюиса и с кислотами Льюиса [34].

Можно выделить следующие способы стабилизации соединений вида  $H_2E'EH_2$ : стабилизированные одновременно основанием и кислотой Льюиса (тип **А**), стабилизированные только основанием Льюиса (тип **Б**) и стабилизированные только кислотой Льюиса (тип **В**) (Рисунок 1).

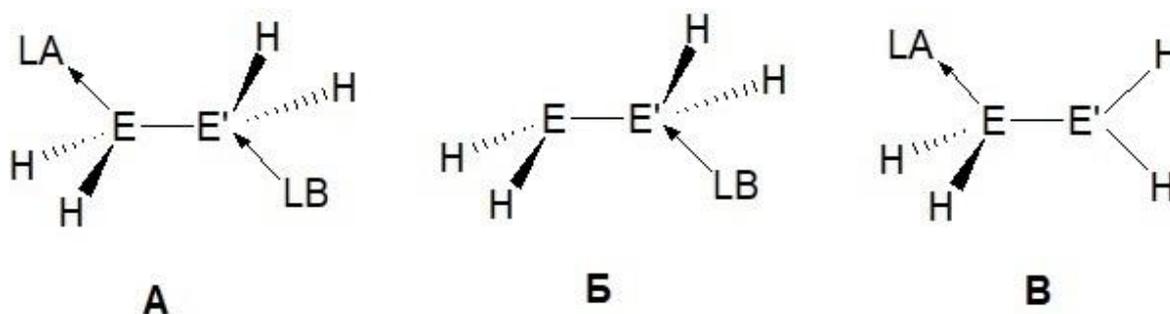


Рисунок 1 – Типы донорно-акцепторной стабилизации соединений вида  $H_2EE'H_2$  ( $E$  – элемент 15-й группы,  $E'$  – элемент 13-й группы)

**Степень разработанности темы исследования.** Наиболее хорошо на данный момент изучены соединения типа **A**. Первый фосфанилалан, содержащий только атомы водорода и на алюминии, и на фосфоре, был синтезирован в 2001 году [34]. Фосфанилалан был стабилизирован пентакарбонилем вольфрама в качестве кислоты Льюиса и триметиламином в качестве основания Льюиса и, соответственно, имел формулу  $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{H}_2\text{PAlH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ . Синтез осуществлялся через взаимодействие комплексов фосфина с карбонилем вольфрама и гидрида алюминия с триметиламином [35, 36]. Этот же подход позволил синтезировать и стабилизированный фосфанилгаллан  $[(\text{CO})_5\text{W}\{\text{H}_2\text{PGaH}_2\cdot\text{NMe}_3]$ , однако для синтеза фосфанилборана подобный подход оказался неприменим.

Квантово-химические расчеты показали, что переходное состояние для реакции  $(\text{OC})_5\text{W}\cdot\text{PH}_3 + \text{H}_3\text{E}'\cdot\text{NMe}_3$  ( $\text{E}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) содержит элемент 13-й группы в пентакоординированном состоянии (или даже гексакоординированном, если учитывать довольно большое расстояние P-E' в  $2.85\text{\AA}$ ), что не является чем-то необычным для алюминия или галлия, но несвойственно бору [37]. Поэтому Шеером с соавторами [36] был предложен синтетический подход к получению стабилизированных мономерных соединений элементов 13-й и 15-й групп, основанный на методе метатезиса. На первом этапе из  $\{(\text{CO})_5\text{W}\}\cdot\text{E}'\text{H}_3$  ( $\text{E}' = \text{P}, \text{As}$ ) получают  $\{(\text{CO})_5\text{W}\}\cdot\text{E}'\text{H}_2\text{Li}$ , а из  $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$  получают  $\text{ClH}_2\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ , а на втором этапе они взаимодействуют между собой с образованием  $[\{(\text{CO})_5\text{W}\}\cdot\text{H}_2\text{E}'\text{BH}_2\cdot\text{NMe}_3]$  (Рисунок 2). Используя эту же стратегию, но с использованием соединений  $\text{E}'\text{H}_2\text{Li}$  ( $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), удалось синтезировать фосфанил- [38], арсанил- [39] и стибанилбораны [40], стабилизированные только основаниями Льюиса, получив, таким образом, соединения типа **B**. В 2020 году синтезированы и охарактеризованы фосфанильные  $(\text{NHC}^{\text{Dipp}}\cdot\text{E}'\text{H}_2\text{AsH}_2$  ( $\text{E}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) [41], а в 2021 — арсанильные  $(\text{NHC}^{\text{Dipp}}\cdot\text{E}'\text{H}_2\text{PH}_2$  ( $\text{E}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) [42] соединения типа **B**.

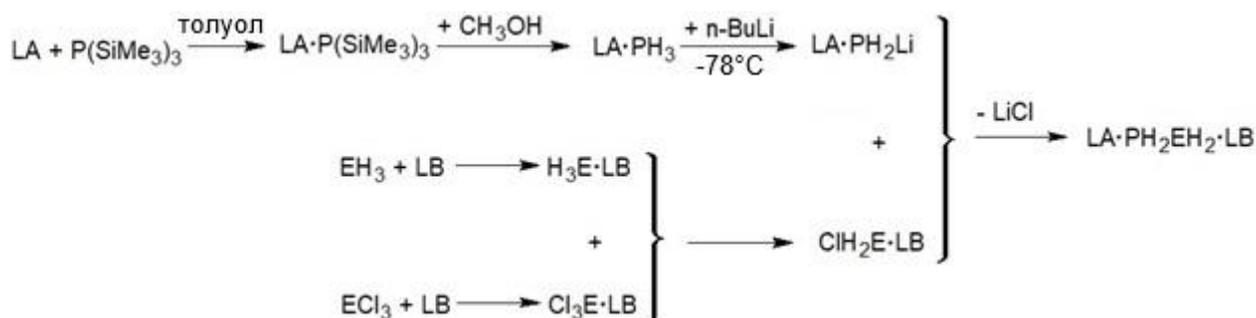


Рисунок 2 – Методика синтеза стабилизированных кислотами и основаниями Льюиса фосфанилаланов и -галланов

Все еще не решен вопрос, возможно ли стабилизировать незамещенные соединения  $[\text{H}_2\text{EE}'\text{H}_2]$  только кислотой Льюиса, получив соединения типа **B**, так, чтобы они были устойчивы по отношению к разложению на кислоту Льюиса и мономер  $[\text{H}_2\text{EE}'\text{H}_2]$  с последующей олигомеризацией мономера. При этом фосфанилаланы и -галланы, стабилизированные одной

лишь кислотой Льюиса из-за вакантной р-орбитали на атоме алюминия или галлия могут быть соединениями, интересными также в качестве строительного блока для цепочек из элементов 13-й и 15-й групп. Квантово-химические расчёты показывают, что для стабилизации соединений типа  $H_2EE'H_2$  кислота Льюиса должна обладать значительной силой.

### Цель и задачи.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны сильные кислоты Льюиса, акцепторным центром в которых выступает атом элемента 13-й группы, такие как  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  и их аналоги, а также их донорно-акцепторные комплексы с молекулярными донорами – пиридином, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром.

Целью данной работы является характеристика акцепторной способности кислот Льюиса с объёмными перфторированными заместителями  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  по отношению к молекулярным основаниям Льюиса.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Синтезировать и охарактеризовать кислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ , а так же ряд их аналогов:  $Al[OC(C_6F_5)_3]_n(C_2H_5)_{3-n}$  ( $n = 1, 2$ ) и  $Al[OCAr^F]_3$  ( $Ar^F = C_6H_2F_3, C_6H_3(CF_3)_2$ ).
2. Синтезировать и охарактеризовать донорно-акцепторные комплексы полученных кислот Льюиса с пиридином, ацетонитрилом, диэтиловым эфиром и фторид-ионом.
3. Определить способность полученных кислот Льюиса к образованию донорно-акцепторных комплексов с молекулярными основаниями Льюиса, используя в качестве количественных характеристик льюисовской кислотности термодинамические характеристики процессов диссоциации полученных комплексов.
4. Квантово-химическими методами установить возможность использования кислот Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  для стабилизации оснований Льюиса типа  $EH_2E'H_2$  ( $E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb$ ).
5. Экспериментально проверить возможность синтеза стабилизированного только кислотой Льюиса фосфанилалана  $LA \cdot PH_2AlH_2$ .

**Научная новизна.** Модифицированы методики синтеза кислот Льюиса с объёмными перфторированными заместителями. С применением модифицированных методик впервые синтезированы кислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_2Et$ ,  $Al[OC(C_6F_5)_3]Et_2$ ,  $Al[OC(C_6H_2F_3)_3]_3$  и  $Al[OC(C_6H_3(CF_3)_2)_3]_3$ . Впервые синтезированы комплексы полученных кислот Льюиса:  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3 \cdot Et_2O$ ,  $Al[OC(C_6F_5)_3]_2Et \cdot AN$ ,  $[{(CH_3)_2N}_3S]^+[Al\{OC(C_6H_2F_3)_3\}_3F]^-$ ,  $[{(CH_3)_2N}_3S]^+[Al\{OC(C_6H_3(CF_3)_2)_3\}_3F]^-$ ,  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Py$ ,  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot AN$ ,  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$ ; для комплексов  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3 \cdot Et_2O$ ,  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Py$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$  установлена структура методом рентгено-структурного анализа монокристаллов.

### **Теоретическая и практическая значимость.**

1. Установлены структурные особенности донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , свидетельствующие о существенных затруднениях при комплексообразовании, связанных с перестройкой кислоты Льюиса из геометрии свободного состояния в геометрию комплекса.

2. На основании данных ЯМР-спектроскопии, свидетельствующих о диссоциации комплексов кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в растворе, и результатов квантово-химических расчётов показано, что кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  образуют с пиридином и ацетонитрилом более прочные комплексы, чем с диэтиловым эфиром.

3. Квантово-химическими методами оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии диссоциации 346 донорно-акцепторных газофазных комплексов кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ ,  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{E}\text{H}_3$ ,  $\text{E}\text{F}_3$ ,  $\text{E}\text{Cl}_3$ ,  $\text{E}\text{Br}_3$ ,  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) с пиридином, ацетонитрилом,  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$ ,  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{NMe}_3$  и  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{SMe}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ). Для всех рассмотренных комплексов энергии диссоциации на свободные кислоту и основание Льюиса положительны, что делает их существование потенциально возможным.

4. Экспериментально установлено, что комплексы  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{PH}_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{PH}_3$  в растворе толуола неустойчивы по отношению к разложению на фосфид элемента 13-й группы и  $\text{HOC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  соответственно.

Практическая значимость работы заключается в том, что предложенная методика синтеза кислот Льюиса с различными заместителями может позволить синтезировать кислоты Льюиса с заранее выбранной кислотностью, которые могут быть использованы в качестве катализаторов и инициаторов реакций электрофильного замещения в ароматических и гетероароматических соединениях, для активации малых молекул как компоненты разведённых льюисовских пар (FLP) и для создания полифункциональных кислот Льюиса.

**Методология и методы диссертационного исследования** основаны на анализе данных из литературы о синтетических подходах к получению кислот Льюиса с объёмными перфторированными заместителями и их комплексов, получению стабилизированных соединений вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) и методах количественной характеристики льюисовской кислотности. В настоящем исследовании использовались современные физико-химические методы анализа, такие как рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$  в сочетании с квантово-химическими расчётами методом функционала плотности на уровнях теории M06-2X/6-311++G(2d,p) и B3LYP-D3/def2-TZVP.

### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Установление структур донорно-акцепторных комплексов  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,

$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$ ,  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  в кристаллах.

2. Определение величин энтальпий диссоциации комплексов  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  (112.4 кДж/моль) и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{AN}$  (80.1 кДж/моль).

3. Взаимодействие кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с основаниями Льюиса различной природы, определяется их стерической нагруженностью и наличием дополнительных внутримолекулярных взаимодействий как в свободных кислотах, так и в ДА-комплексах.

4. При взаимодействии кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с газообразным фосфином протекают реакции фосфолиза.

5. Донорно-акцепторная стабилизация соединений вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) одной только кислотой Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  с образованием комплексов вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  невозможна.

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается совокупностью использованных современных физико-химических методов установления строения и свойств полученных веществ на сертифицированном оборудовании и методов квантово-химических расчётов.

**Публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 5 статей (в международных научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах Scopus и Web of Science). Результаты данной работы прошли апробацию на международной студенческой конференции «Science and progress-2021» (Санкт-Петербург, 2021), XXVI Всероссийской конференции молодых ученых-химиков (Нижний Новгород, 2023) и третьем международном симпозиуме «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (Санкт-Петербург, 2024).

## 2 Обзор литературы

### 2.1 Количественные характеристики льюисовской кислотности

Кислотность по Льюису определяет эффективность кислоты Льюиса в активации химических связей и катализе [43]. Поэтому одним из основных вопросов, связанных с акцепторами электронной пары, является выбор количественной характеристики, определяющей их кислотность. Г. Н. Льюис сформулировал свою кислотно-основную теорию в 1923 г [44]. С тех пор как он качественно определил кислоты как акцепторы электронной пары и основания — как доноры электронной пары [44] было предложено множество параметров, которые могут количественно охарактеризовать силу кислот Льюиса [43,45–47]. ИЮПАК определяет кислотность по Льюису как термодинамически обусловленную склонность вещества вести себя в качестве акцептора электронной пары: «Льюисовская кислотность — термодинамическая склонность вещества реагировать в качестве кислоты Льюиса». «Кислота Льюиса — молекулярный объект (и соответствующее химическое соединение), который является акцептором электронной пары, и следовательно, способен реагировать с основанием Льюиса с образованием аддукта Льюиса, путём обобществления электронной пары, предоставляемой основанием Льюиса». [48]. Сравнительные измерения кислотности по Льюису ИЮПАК рекомендует проводить путём сравнения констант равновесия образования комплексов различных кислот Льюиса с реперным основанием Льюиса. В качестве альтернативы термодинамическим параметрам предлагается использовать в качестве количественной меры кислотности Льюиса характеристики кислот Льюиса, независимые от основания Льюиса: комбинацию заряда ядра, ионного радиуса и электроотрицательности центрального атома [49,50], сродство к электронной паре [51] или глобальный индекс электрофильности GEI (global electrophilicity index) [52–54]. Наиболее распространены в качестве количественной меры льюисовской кислотности величины изменений энергетических или спектральных характеристик кислоты Льюиса, происходящих при присоединении к ней реперного основания Льюиса, или величины изменений характеристик самого основания Льюиса. В настоящее время многочисленные экспериментальные шкалы кислотности базируются на изменениях в спектре ЯМР реперного основания Льюиса (обычно рассматриваются изменения в спектре на ядрах  $^{31}\text{P}$  триэтилфосфинооксида) при формировании им молекулярного комплекса с выбранной кислотой Льюиса [55–60]. В то же время энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов в газовой фазе могут быть рассчитаны квантово-химическими методами. Таким образом, на сегодняшний день можно выделить три основных способа выбора количественной характеристики кислотности по Льюису:

1). Характеристики, отражающие свойства некоординированной, свободной кислоты Льюиса. Подобной широко используемой величиной является глобальный индекс электрофильности GEI. GEI предложен Парром с соавторами [52] как мера способности молекулы присоединять электроны. GEI определяется согласно формуле (1) [54]:

$$\begin{aligned} \text{GEI} &= \mu^2/2\eta = \chi^2/2\eta & (1), \\ \mu &= 1/2(E_{\text{ВЗМО}} + E_{\text{НСМО}}) \\ \eta &= (E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}}) \end{aligned}$$

$\mu$  — это электроотрицательность по Малликену  $\chi$ , взятая с обратным знаком [61], а  $\eta$  — химическая жёсткость. Жёсткость  $\eta$  определяется как сопротивляемость молекулы к деформации и изменениям электронной структуры [52]. Таким образом, GEI вычисляется исходя из энергий высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали НСМО, которые могут быть как рассчитаны квантово-химическими методами. Также величина энергии ВЗМО может быть получена экспериментально методом фотоэлектронной спектроскопии.

Параметры кислоты Льюиса, не зависящих от основания Льюиса, с которым она реагирует, привлекательны тем, что могут быть относительно просто получены, но они не учитывают эффектов, которые появляются при реальном образовании донорно-акцепторной связи с основанием Льюиса. К таким эффектам можно отнести наличие дополнительных взаимодействий между кислотой и основанием Льюиса, помимо образования донорно-акцепторной связи и изменение геометрии донора и акцептора при комплексообразовании.

2). Величины, связанные с изменением спектральных характеристик при комплексообразовании, например, изменение оптических (в т.ч. УФ-спектров [62] и спектров в видимом диапазоне [60]) и ЯМР-спектров основания Льюиса [51,56,63–65]. Чаще всего применяется метод Гутманна, основанный на определении изменения химического сдвига  $\Delta\delta$  на ядрах  $^{31}\text{P}$  триэтилфосфиноксида  $\text{Et}_3\text{P}=\text{O}$  (ТЕРО) при его взаимодействии с кислотой Льюиса в растворе этой кислоты [55,58]. Изменение химического сдвига зависит от концентрации ТЕРО в растворе, причём для большинства кислот Льюиса эта зависимость линейна, а коэффициент линейной зависимости зависит от акцептора, с которым связывается ТЕРО. Количественной характеристикой льюисовской кислотности служит акцепторное число АЧ – величина изменения химического сдвига ТЕРО, полученная путём экстраполяции экспериментальной зависимости  $\Delta\delta$  от концентрации ТЕРО на случай бесконечно разбавленного раствора и отнесённая к реперным точкам [55]. За реперные точки приняты АЧ гексана ( $\delta = 41.0$  м.д., АЧ = 0) и АЧ раствора комплекса  $\text{ТЕРО}\cdot\text{SbCl}_5$  в 1,2-дихлорэтаноле ( $\delta = 86.1$  м.д., акцепторное число = 100). ТЕРО — относительно жёсткое основание Льюиса из-за его сильнополярной связи Р-О. Для определения

кислотности мягких кислот Льюиса, например, соединений  $[\text{Bi}(\text{diaryl})_2]^+$  ( $\text{diaryl} = [(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}_2\text{H}_2]^{2-}$ ), может использоваться изменение химического сдвига на ядрах  $^{31}\text{P}$  при координации к кислотам Льюиса таких оснований как  $\text{Me}_3\text{PS}$  и  $\text{Me}_3\text{PSe}$  [66]. Главным преимуществом использования спектральных величин для характеристики кислотности по Льюису является их прямое экспериментальное определение. Однако они характеризуют донорно-акцепторное взаимодействие лишь опосредованно, поскольку на изменение спектральных характеристик молекул при комплексообразовании влияет взаимодействие не только донорного и акцепторного центров, но и остальных частей молекул кислоты и основания Льюиса, в том числе и удалённых от атомов, между которыми образуется донорно-акцепторная связь. Например, метод Гутманна не учитывает возможную внутримолекулярную донорно-акцепторную стабилизацию кислот Льюиса [65], особенно характерную для кислот Льюиса с перфторарильными заместителями [67].

3). Термодинамические характеристики комплексов кислот Льюиса с реперными основаниями: энтальпия диссоциации донорно-акцепторного комплекса на компоненты или изменение свободной энергии Гиббса в реакции образования комплекса из компонентов. Наиболее распространённой шкалой кислотности по Льюису, использующей термодинамический параметр в качестве количественной характеристики кислотности, является шкала сродства к фторид-иону (fluoride ion affinity, FIA) [9,10,68–71]. Кислотность по Льюису, выраженная таким образом, согласуется с определением кислотности по Льюису согласно ИЮПАК [48]. Термодинамические характеристики реакций комплексообразования могут быть определены исходя из результатов экспериментов как напрямую с помощью исследования равновесий в растворах калориметрическими методами, так и косвенно спектроскопическими методами [72], а для газофазных процессов — методами масс-спектрометрии [73,74] или тензиметрии [75–77].

Высказывается также мнение, что поскольку каждый подход имеет свои ограничения, следует рассматривать кислотность по Льюису как многомерный феномен [78–80], и использовать для количественного описания силы кислот Льюиса несколько параметров.

Для некоторых пар кислот Льюиса использование различных параметров в качестве количественных характеристик льюисовской кислотности даёт различные качественные оценки силы кислот. Так, например, ион  $[\text{Me}_2\text{Si-R-I}]^+$ , который определён по методу Гутманна как более сильная кислота Льюиса, чем ион  $[\text{Me}_2\text{Si-R-OPh}]^+$  ( $\text{R} = \text{аценафтен}$ ), обладает меньшим значением FIA, чем  $[\text{Me}_2\text{Si-R-OPh}]^+$  [65], подобное обращение порядка расположения кислот Льюиса по силе при использовании разных количественных характеристик кислотности происходит и для других силильных ионов [65,81,82]. Таким образом, относительная сила двух кислот Льюиса может качественно различаться при её количественном определении с помощью различных

величин: из двух кислот Льюиса одна может быть более сильной по одному параметру, характеризующему кислотность, и более слабой при использовании другого параметра. Известно, что охарактеризовать всю совокупность возможных донорно-акцепторных взаимодействий кислоты Льюиса с помощью единственного параметра невозможно из-за зависимости донорно-акцепторного взаимодействия от химической природы основания Льюиса [44,83]. Тем не менее, были предложены различные методы построения шкал кислот Льюиса с целью предсказать характер их взаимодействия с основаниями Льюиса [45–47,84–88]. Р. Драго предложена ECW-модель, которая позволяет количественно охарактеризовать с помощью нескольких эмпирических параметров энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов на свободные кислоту и основание Льюиса [80,85,86,89].

Таким образом, при определении силы кислоты Льюиса необходимо выбрать параметры, которые будут использованы в качестве количественной характеристики кислотности по Льюису для наиболее широкого диапазона кислот Льюиса, в частности, для суперкислот.

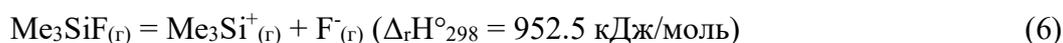
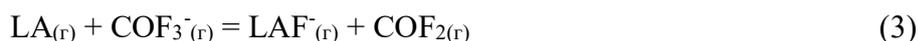
## **2.2 Выражение кислотности по Льюису в виде сродства к реперным основаниям Льюиса**

Современные квантово-химические расчёты позволяют получать значения энтальпий для реакций комплексообразования кислот Льюиса с химической точностью (4 кДж/моль) [90–93]. Взятые с обратным знаком, такие энтальпии газофазных реакций представляют из себя энергии сродства кислот Льюиса к реперным основаниям Льюиса. Основным параметром для определения кислотности по Льюису с помощью термодинамических характеристик является FIA — энтальпия газофазной реакции между фторид-ионом и кислотой Льюиса, взятая с обратным знаком [68–70]. Небольшой размер и низкая поляризуемость фторид-иона минимизирует влияние стерического отталкивания, обратного  $\pi$ -дониорования и дисперсионных взаимодействий. С учётом того, что фторид-ион — жёсткое основание Льюиса, FIA выразится числом, в основном характеризующим силу кислоты относительно жёстких оснований Льюиса [94] и позволяющую определить, какие кислоты являются суперкислотами по Льюису [17,95]. Экспериментальное определение FIA возможно с помощью масс-спектрометрии эффузионным методом Кнудсена [95,96]. Однако этот метод имеет ограничения по величинам давления насыщенных паров исследуемых веществ, а следовательно, и по температурному интервалу, в котором могут проводиться исследования. Поэтому FIA обычно определяют путём квантово-химических расчётов [78]. К настоящему времени рассчитаны сотни значений FIA, которые используются, например, для определения относительной стабильности и координирующей способности слабо-координирующихся анионов вида  $[M(L)_n]^-$ , где  $M(L)_{n-1}$  — различные кислоты

Льюиса [78,97].

Для сравнения различных кислот необходимо определение их FIA с помощью одного метода, расхождения между термодинамическими величинами, рассчитанными с использованием разных квантово-химических методов, могут достигать 100 кДж/моль, что препятствует корректному сравнению [71].

В настоящее время FIA не рассчитывается напрямую по реакции (2), поскольку существенные различия в базисных наборах, используемых для расчёта  $F^-$  и для расчёта  $[LAF]^-$ , приводят к большой величине ошибки супорпозиции базисных наборов (BSSE). Наиболее точным является метод изодесмических реакций — таких, в которых разрушаются и образуются связи одного типа. В работе [18], в частности FIA рассчитывалось исходя из термохимического цикла, для которого рассчитывались энтальпии реакции (3), а в работе [19] — реакции (4). Для построения термохимических циклов использовались экспериментальное значение энтальпии реакций (5) и рассчитанное на уровне теории BP86-D3/def-TZVP значение энтальпии реакции (6) соответственно [19,70].



Недостаток FIA как количественной характеристики кислотности по Льюису проявляется при попытках перенести результаты газофазных расчётов на реальные взаимодействия в растворах. Поскольку связывание фторид-иона представляет из себя реакцию, в которой участвуют заряженные частицы, на сродство к фторид-иону сильно влияют энергии сольватации как катионных, так и незаряженных кислот Льюиса [78,97,98]. Тем не менее, расчёты FIA обычно проводятся только в газовой фазе. Энергии сродства к другим ионам, таким как гидрид-ион (HIA) [10,97,99–104], хлорид-ион (CIA) [10,12,105,106] и метид-ион  $CH_3^-$  (MIA) [10,12,107] также могут быть использованы для выражения льюисовской кислотности [15].

Помимо энергий диссоциации комплексов кислот Льюиса с ионами  $F^-$ ,  $H^-$ ,  $Cl^-$  и  $CH_3^-$  были рассчитаны энергии диссоциации ряда комплексов кислот Льюиса с аммиаком (AA) [12,101,106,108] и водой (WA) [12]. Перспективным видится также использование других нейтральных доноров в качестве реперных оснований Льюиса, например, пиридина и ацетонитрила [11]. Большим преимуществом нейтральных оснований Льюиса по сравнению с фторид-ионом является то, что диссоциацию их донорно-акцепторных комплексов можно изучать экспериментально в газовой фазе тензиметрическими методами [76,77]. Методы

тензиметрии позволяют определить экспериментальные значения термодинамических характеристик реакций диссоциации комплексов на компоненты и в дальнейшем использовать их в качестве реперных значений [76,77].

В данной работе в качестве реперных оснований Льюиса были выбраны ацетонитрил (AN), пиридин (Py) и диэтиловый эфир (Et<sub>2</sub>O). Эти основания Льюиса имеют различную химическую природу и донорную способность (донорные числа ацетонитрила, пиридина и диэтилового эфира составляют 14.1, 33.1 и 19.2 соответственно [109]). Для того, чтобы предсказать, как будет меняться энтальпия диссоциации донорно-акцепторных комплексов одной кислоты Льюиса при изменении реперного основания Льюиса, можно использовать ECW-модель.

### 2.3 ECW-модель

Р. С. Драго и Б. Вэйланд предложили в 1965 г. [110] ECW-модель для описания энергетики донорно-акцепторного взаимодействия. Эта модель позволяет количественно предсказывать энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов на компоненты. В ECW-модели взаимодействие между кислотой и основанием Льюиса представляется в виде суммы ковалентного и электростатического вкладов. Анализ донорно-акцепторного взаимодействия с точки зрения теории молекулярных орбиталей показывает, что можно выделить два вклада в энтальпию образования комплекса из кислоты и основания Льюиса [111]. Значение электростатического вклада зависит от величины частичного положительного заряда на акцепторном центре кислоты Льюиса и степени стабилизации неподелённой электронной пары основания Льюиса. Значение ковалентного вклада зависит от разницы в энергии и степени перекрывания НСМО кислоты Льюиса и ВЗМО основания Льюиса. В ECW-модели реакции образования комплексов из свободных кислоты и основания Льюиса, в энтальпии которых преобладает влияние электростатического вклада, называются реакциями под электростатическим или зарядовым контролем, а реакции, в энтальпии которых преобладает влияние ковалентного вклада, называются реакциями под ковалентным или орбитальным контролем [86].

Кислота Льюиса А характеризуется параметрами электростатического  $E_A$  и ковалентного  $C_A$  взаимодействий, а основание Льюиса В — параметрами  $E_B$  и  $C_B$ . Поскольку электростатическая и ковалентная компоненты считаются независимыми, выражение для энтальпии диссоциации комплекса на кислоту и основание Льюиса приобретает следующий вид:

$$\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}_{298} = E_A E_B + C_A C_B + W \quad [\text{ккал/моль}] \quad (7).$$

С точки зрения теории молекулярных орбиталей параметры  $E_A$  и  $E_B$  характеризуют склонность кислоты и основания Льюиса соответственно взаимодействовать под зарядовым

контролем, в то время как  $S_A$  и  $S_B$  характеризуют склонность кислоты и основания Льюиса соответственно взаимодействовать под орбитальным контролем. Параметр  $W$  включает в себя все постоянные вклады в изменение энтальпии диссоциации, специфические для кислоты Льюиса и не зависящие от основания Льюиса, и все постоянные вклады в изменение энтальпии диссоциации, специфические для основания Льюиса и не зависящие от кислоты Льюиса. Примером ненулевого  $W$  может быть диссоциация димерной формы кислоты Льюиса (например,  $Al_2Cl_6$ ) на мономеры при формировании комплекса  $AlCl_3 \cdot LB$ . При отсутствии таких вкладов, слагаемое  $W$  равно 0. В рамках ECW-модели при  $W = 0$  энтальпию диссоциации комплекса на кислоту и основание Льюиса возможно рассчитать, используя четыре эмпирических параметра: два, характеризующие донор, и два — характеризующие акцептор. При этом необходимо произвольно задать всего 4 значения, по одному  $E_A$ ,  $S_A$ ,  $E_B$  и  $S_B$ , после чего остальные параметры могут быть получены подстановкой заданных значений в уравнения, составленные для известных из эксперимента или расчётов значений энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов. В качестве таких значений Драго предложены  $E_A$  и  $S_A$  для молекулы  $I_2$ , принятые равными 0.5 и 2.0 соответственно,  $E_B$  для молекулы диметилацетамида  $CH_3C(O)N(CH_3)_2$ , принятый равным 2.35, и  $S_B$  для молекулы диэтилсульфида  $(C_2H_5)_2S$ , принятый равным 3.92 [86]. Далее, исходя из определённых экспериментально энтальпий образования комплексов  $I_2 \cdot CH_3C(O)N(CH_3)_2$  и  $I_2 \cdot (C_2H_5)_2S$  были получены значения  $E_B[(C_2H_5)_2S] = 0.24$  и  $S_B[CH_3C(O)N(CH_3)_2] = 1.31$ . Имея эти значения, можно рассчитать  $E_A$  и  $S_A$  для любой кислоты Льюиса LA, зная энтальпии реакций  $LA + (C_2H_5)_2S = LA \cdot (C_2H_5)_2S$  и  $LA + CH_3C(O)N(CH_3)_2 = LA \cdot CH_3C(O)N(CH_3)_2$  (или реакций образования комплексов LA с любыми другими основаниями Льюиса, для которых определены параметры  $E_B$  и  $S_B$ ) и решив линейную систему уравнений. Аналогично, для определения параметров  $E_B$  и  $S_B$  для любого основания Льюиса необходимы экспериментальные или расчётные данные по энтальпиям диссоциации из свободных кислоты и основания Льюиса комплексов с двумя кислотами Льюиса, для которых уже определены параметры  $E_A$  и  $S_A$ . Полученные значения при подстановке в уравнение (7) дают значение энтальпии диссоциации в ккал/моль. Значения параметров для 60 кислот Льюиса и более чем 100 оснований Льюиса, в частности, для пиридина, ацетонитрила и диэтилового эфира приведены в работе [86].

Драго утверждает, что для более чем двух тысяч донорно-акцепторных комплексов ECW-модель позволяет предсказывать энтальпии образования из свободных кислоты и основания Льюиса с точностью до 0.2 ккал/моль [86]. Модель также применима и в случае амфотерных соединений, когда одно и то же вещество выступает и в качестве кислоты, и в качестве основания Льюиса. Тем не менее, расчёт энтальпии диссоциации комплекса на свободные кислоту и

основание Льюиса по формуле (7) может давать ошибку в 10 и более ккал/моль в случае наличия дополнительных энергетических вкладов, влияющих на формирование комплекса. В первую очередь, неучитываемым ЕСW-моделью фактором может быть энергия перестройки кислоты и основания Льюиса, как, например, в случае комплексов оснований Льюиса с  $B(CH_3)_3$ ,  $(CH_3)_3SnCl$  или  $Cu[CF_3C(O)CHC(O)CF_3]_2$  [85]. Влияние фактора стерической деформации понижает реальные величины энтальпий диссоциации по сравнению с рассчитанными по уравнению (7). Так, экспериментальные энтальпии диссоциации комплексов триметилбора с триметил-, триэтиламино и хинукледином  $N(CH_2CH_2)_3CH$  составляют 17.6, 10.0 и 19.9 ккал/моль соответственно, а рассчитанные по уравнению (7) составляют 24.5, 26.0 и 26.7 ккал/моль соответственно [85]. Другой причиной расхождений между экспериментальными значениями энтальпий и рассчитанными при помощи ЕСW-модели может быть обратное  $\pi$ -донирование. В отличие от стерического фактора, влияние обратного  $\pi$ -донирования повышает реальные значения энтальпий диссоциации по сравнению с полученными по уравнению (7). Например, экспериментальные энтальпии диссоциации комплексов  $Rh_2(C_3H_7COO)_4$  с пиридином и ацетонитрилом состава 1:1 составляют 16.6 и 9.3 ккал/моль соответственно, а рассчитанные по уравнению (7) составляют 12.6 и 4.8 ккал/моль соответственно [112,113].

ЕСW-модель позволяет взглянуть на проблему выбора количественной характеристики кислотности или основности по Льюису под другим углом. Уравнение (7) можно представить в следующем виде, если принять  $W = 0$ :

$$\frac{-\Delta_{dis}H_{298}^{\circ}}{C_A + E_A} = \frac{C_B + E_B}{2} + \frac{C_B - E_B}{2} \left( \frac{C_A - E_A}{C_A + E_A} \right) \quad (8).$$

Если рассматривать ряд донорно-акцепторных комплексов одного основания Льюиса с набором кислот, зависимость величины  $-\Delta_{dis}H_{298}^{\circ}/(C_A + E_A)$  от отношения  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A)$  будет в соответствии с уравнением (8) линейной. Отношение  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A)$  при этом является характеристикой исключительно кислоты Льюиса и характеризует склонность кислоты образовывать ДА-комплексы под зарядовым или орбитальным контролем. Будучи линейной, зависимость может быть проэкстраполирована до предельных случаев гипотетических кислот с параметрами  $E_A = 0$ ,  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A) = 1$  (только ковалентное взаимодействие) и  $C_A = 0$ ,  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A) = -1$  (только электростатическое взаимодействие). Если построить графики зависимостей  $-\Delta_{dis}H_{298}^{\circ}/(C_A + E_A)$  от  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A)$  для ряда оснований, можно расположить их в порядке увеличения основности по Льюису для любой заранее выбранной кислоты Льюиса с известным соотношением  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A)$ . Пример подобного графика приведён на рисунке 3.

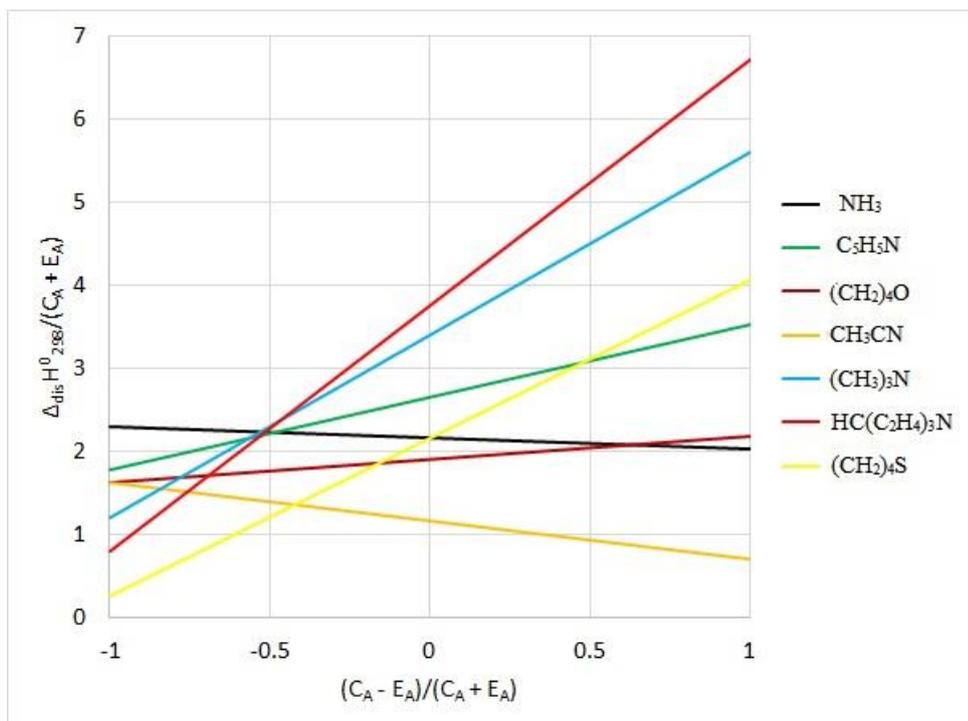


Рисунок 3 – Зависимость величин, представленных в уравнении (8) для ряда оснований Льюиса

В приведённом примере для гипотетической кислоты с  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A) = -1$  наиболее сильным донором из представленных является аммиак, остальные доноры располагаются в порядке уменьшения силы следующим образом:  $NH_3 > C_5H_5N > (CH_2)_4O > CH_3CN > (CH_3)_3N > HC(C_2H_4)_3N > (CH_2)_4S$ . Для гипотетической кислоты с  $(C_A - E_A)/(C_A + E_A) = 1$  порядок доноров по уменьшению силы принципиально меняется:  $HC(C_2H_4)_3N > (CH_3)_3N > (CH_2)_4S > C_5H_5N > (CH_2)_4O > NH_3 > CH_3CN$ . Если линии двух доноров пересекаются, то порядок, в котором эти доноры располагаются по своей льюисовской основности, отличается для кислот слева и справа от точки пересечения. Если же линии двух оснований на графике не пересекаются, то одно из них будет более сильным донором для любой кислоты, как в случае, например, пиридина и ацетонитрила (пиридин представляет более сильное основание, чем ацетонитрил, по отношению к любой кислоте Льюиса).

Аналогичным образом можно построить и графики зависимостей  $\Delta_{dis}H_{298}^{\circ}/(C_B + E_B)$  от  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$  для ряда кислот Льюиса, что позволит сравнивать силу оснований Льюиса относительно любой выбранной кислоты Льюиса, для которой определены параметры  $E_A$  и  $C_A$ . Переписав уравнение (8) так, чтобы в знаменателе слагаемых стояли параметры оснований Льюиса, получим уравнение (9):

$$\frac{\Delta_{dis}H_{298}^{\circ}}{C_B + E_B} = \frac{C_A + E_A}{2} + \frac{C_A - E_A}{2} \left( \frac{C_B - E_B}{C_B + E_B} \right) \quad (9).$$

Выводы, сделанные для него, аналогичны тем, что были сделаны для уравнения (8). Отношение  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$  является характеристикой исключительно основания Льюиса и

характеризует склонность основания образовывать ДА-комплексы под зарядовым или орбитальным контролем. Будучи линейной, зависимость может быть проэкстраполирована до предельных случаев гипотетических оснований с параметрами  $E_A = 0$ ,  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = 1$  (только ковалентный вклад) и  $C_B = 0$ ,  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = -1$  (только электростатический вклад). Если построить графики зависимостей  $-\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}_{298}/(C_B + E_B)$  от  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$  для ряда кислот Льюиса, можно расположить эти соединения в порядке увеличения кислотности по Льюису для любого заранее выбранного основания Льюиса с известным соотношением  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$ . Пример подобного графика, построенного на основе данных, приведённых в работе Драго [86], приведён на рисунке 4.

В приведённом примере для гипотетического основания с  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = -1$  наиболее сильной кислотой Льюиса из представленных является триметилалюминий, остальные акцепторы располагаются в порядке уменьшения силы следующим образом:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 > \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{B}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{SO}_2 > \text{I}_2$ . Для гипотетического основания с  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = 1$  порядок расположения кислот по их силе заметно меняется:  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 > \text{B}(\text{CH}_3)_3 > \text{I}_2 > \text{SO}_2 > \text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O}$ . Если линии двух акцепторов пересекаются, то порядок, в котором эти акцепторы располагаются по своей льюисовской кислотности, отличается для оснований слева и справа от точки пересечения. Если же линии двух кислот на графике не пересекаются, как в случае, например, фенола ( $E_A = 2.27$ ,  $C_A = 1.07$ ) и воды ( $E_A = 1.31$ ,  $C_A = 0.78$ ), то одна из этих кислот (в данном примере – фенол) будет более сильным акцептором для оснований с любым значением  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$ .

Таким образом, ECW-модель показывает, что одно и то же соединение может выступать более слабой кислотой Льюиса относительно взаимодействия с основаниями Льюиса с  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) > 0$  и более сильной кислотой Льюиса при взаимодействии с основаниями Льюиса с  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) < 0$ , и наоборот. Из-за линейного характера зависимости величины  $\Delta_{\text{dis}}H^{\circ}_{298}/(C_B + E_B)$  от отношения  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$  любая кислота Льюиса при взаимодействии с гипотетическим рядом оснований Льюиса с одинаковой суммой  $C_B + E_B$  образует наиболее прочный донорно-акцепторный комплекс либо при взаимодействии с основанием Льюиса с  $E_B = 0$  и  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = 1$ , либо при взаимодействии с основанием Льюиса с  $C_B = 0$  и  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B) = -1$ . Следовательно, существует два типа кислот Льюиса: кислоты, для которых  $C_A > E_A$  ( $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), и кислоты, для которых  $E_A > C_A$  ( $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ).

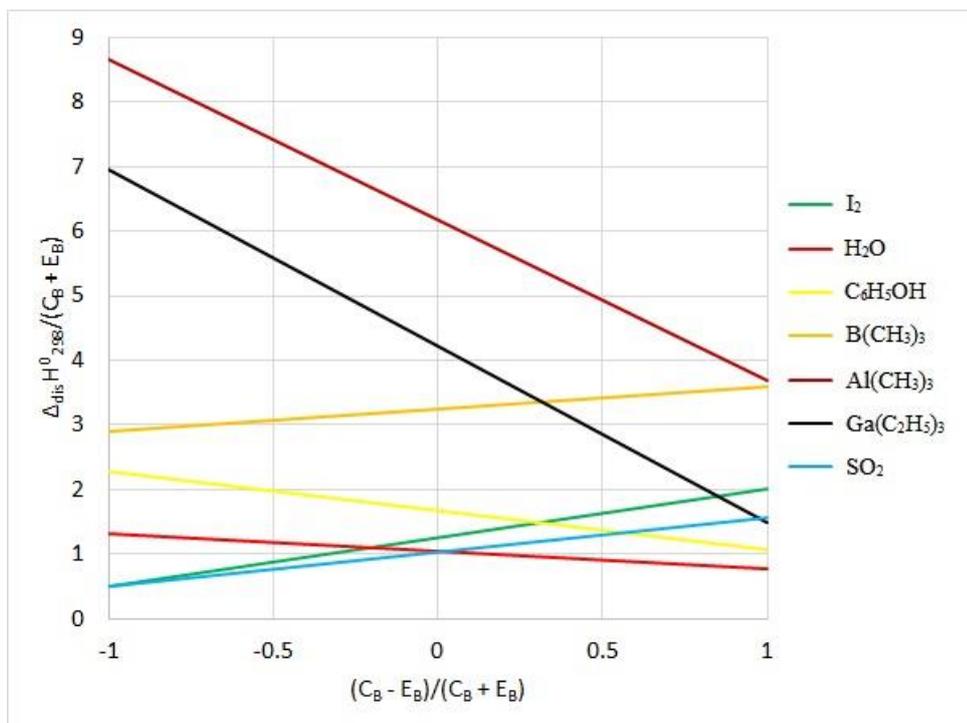


Рисунок 4 – Зависимость величины  $\Delta_{\text{dis}}H^0_{298}/(C_B + E_B)$  от отношения  $(C_B - E_B)/(C_B + E_B)$  для ряда кислот Льюиса

## 2.4 Сильные кислоты и суперкислоты Льюиса

Джордж Ола в 1979 г. предложил следующее определение суперкислоты Льюиса: кислота Льюиса, более сильная, чем мономерный трихлорид алюминия в газовой фазе [114]. В 2008 г. Кроссинг с соавторами предложил альтернативное определение суперкислоты Льюиса: «Молекулярная кислота Льюиса, более сильная, чем мономерный  $\text{SbF}_5$  в газовой фазе, является суперкислотой Льюиса» [17]. Оба определения по сути своей схожи, основное различие заключается только в выборе реперной кислоты Льюиса. Поскольку FIA  $\text{AlCl}_3$  составляет 505 кДж/моль [71], а FIA  $\text{SbF}_5$  составляет 501 кДж/моль [18], оба определения можно считать практически эквивалентными.

Существует два основных пути увеличения силы кислот Льюиса, являющихся производными элементов 13-й группы. Первый, широко применяемый на практике, заключается в увеличении электроотрицательности заместителей, связанных с атомом элемента 13-й группы. Для этого широко используются перфторированные алкильные и арильные группы, сочетание которых с атомами элементов 13-й группы позволяет синтезировать такие сильные кислоты как, например,  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ ) (FIA( $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) = 448, FIA( $\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) = 544, FIA( $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) = 454 [68]). Согласно квантово-химическим расчётам энергии диссоциации комплексов  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$  возрастают примерно на 50 кДж/моль по сравнению с энергиями диссоциации комплексов  $\text{E}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{NH}_3$  [12,14]. Сравнение льюисовской кислотности соединений с

перфторированными алкильными и арильными заместителями показывает, что  $B(CF_3)_3$  является одной из сильнейших кислот Льюиса, а  $Al(CF_3)_3$ , если бы она была синтезирована, оказалась бы ещё в 1.3 раза сильнее [115], однако эти кислоты чрезвычайно нестабильны по отношению к отщеплению лигандов.

Помимо перфторированных триалкил- и триарилпроизводных элементов 13-й группы чрезвычайно сильными кислотами Льюиса являются также перфторированные алкоголяты и амины. В 2008 Кроссинг [17] выделил комплекс суперкислоты  $Al[OC(CF_3)_3]_3$  с фторбензолом. В 2018 Кёгелем получены суперкислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  (Рисунок 5) [18],  $Al[N(C_6F_5)_2]_3$  [19], а также  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  (Рисунок 6) [19], которые, в отличие от кислоты Кроссинга, выделены в свободном виде. В связи с большим объёмом заместителей, содержащих в случае перфторированных трифенилалкоголятов более сотни атомов, эти кислоты Льюиса и их донорно-акцепторные комплексы требуют большого объёма машинного времени для их исследования квантово-химическими методами.

Молекулярная структура кислоты Кёгеля (Рисунок 5) показывает, что атом алюминия в кислоте находится в тригонально-бипирамидальном окружении: экваториальные положения занимают атомы кислорода, а аксиальные — координирующиеся на атом алюминия два орто-атома фтора пентафторбензольных колец. Длины связей Al-O (1.681(1) — 1.701(1) Å) значительно меньше длин контактов Al-F11 и Al-F41 (2.153(1) и 2.083(1) Å). Сумма валентных углов O-Al-O составляет  $360.0^\circ$ , угол F11-Al-F41 составляет  $160.8^\circ$  [18]. Авторы работы [18] предполагают, что координация атомов фтора, возможно, является причиной повышенной термической стабильности кислоты Кёгеля, однако, она также может облегчать образование связи Al-F и отщепление лиганда.

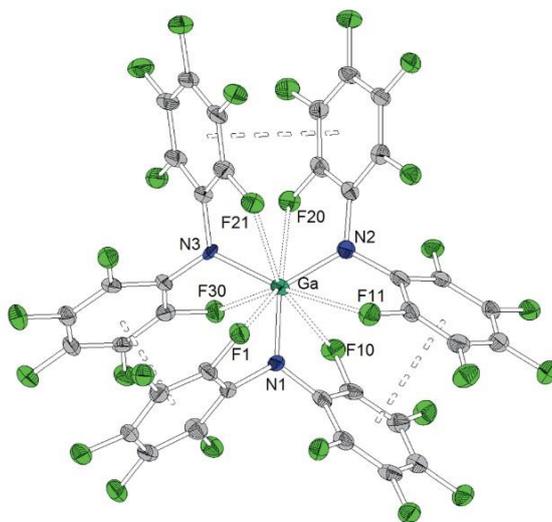


Рисунок 5 – Структура суперкислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  (кислоты Кёгеля) [18]. Некоторые значения межъядерных расстояний, Å и валентных углов, °: Al1-O1 – 1.70, Al1-O2 – 1.70, Al1-O3 – 1.68, Al1-F11 – 2.15, Al1-F41 – 2.08, F11-Al1-F41 – 160.8, O1-Al1-O2 – 125.0, O2-Al1-O3 – 118.5, O3-Al1-O1 – 116.5

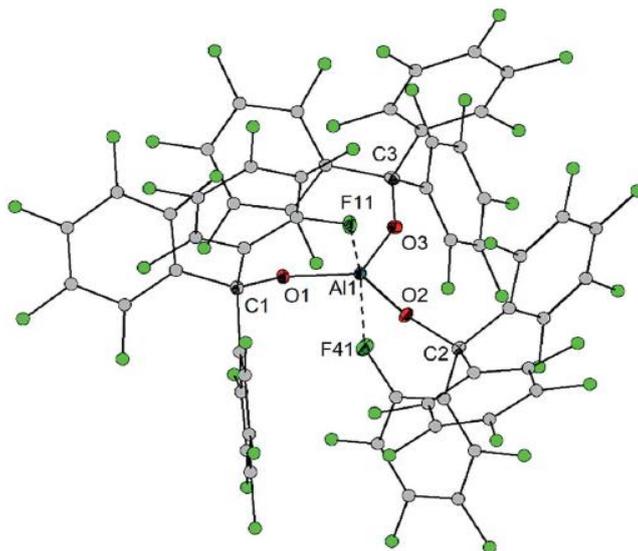


Рисунок 6 – Структура кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  [19]. Некоторые значения межъядерных расстояний, Å и валентных углов, °: Ga-N1 – 1.83, Ga-N2 – 1.80, Ga-N3 – 1.85, Ga-F1 – 3.03, Ga-F10 – 2.98, Ga-F11 – 3.10, Ga-F20 – 2.99, Ga-F21 – 3.10, Ga-F30 – 2.91, N1-Ga-N2 – 122.8, N2-Ga-N3 – 123.0, N3-Ga-N1 – 114.3

В молекуле  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (Рисунок 6) атом галлия находится в плоском тригональном окружении атомов азота (сумма углов N-Ga-N составляет  $360.1(6)^\circ$ ). Длины связей Ga-N составляют 1.826(5), 1.798(5) и 1.848(5) Å. Также атом галлия связан короткими контактами с шестью орто-атомами фтора — по одному от каждого пentaфторбензольного кольца. Межатомные расстояния Ga-F для этих контактов составляют от 2.914(4) до 3.102(4) Å. Молекула дополнительно стабилизирована  $\pi$ -взаимодействием между пentaфторбензольными кольцами соседних  $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  групп. Расстояния между центрами соседних колец составляют 3.519(1), 3.784(1) и 3.546(1) Å.

Расчитанные энергии диссоциации в газовой фазе комплексов кислот Льюиса, содержащих в качестве центрального атома элемент 13-й группы, с аммиаком показывают, что кислотность перфторированных арилпроизводных  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  близка к таковой у соответствующих трибромидов  $\text{EBr}_3$ , в то время как кислотность незамещённых арильных производных значительно меньше и примерно равна соответствующим триметилпроизводным  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$  [14]. Следует отметить, что комплексы борсодержащих кислот Льюиса имеют значительно меньшие энергии диссоциации, чем алюминийсодержащих, выбиваясь из общей тенденции понижения льюисовской кислотности в рядах кислот, содержащих элементы 13-й группы ( $\text{B} < \text{Al} > \text{Ga} > \text{In}$ ). Было показано, что это связано с более высокими энергиями перестройки борсодержащих соединений, по сравнению с алюминийсодержащими [14]. При комплексообразовании плоское тригональное окружение атома элемента 13-й группы изменяется на пирамидальное, что требует затрат энергии. Расчёты показывают, что энергия перестройки особенно высока для бор-

содержащих кислот Льюиса (100 кДж/моль для  $B(C_6F_5)_3$ ), в то время как для более тяжёлых аналогов бора она меньше, хотя и остаётся значительной (37 кДж/моль для  $Al(C_6F_5)_3$ ) [14].

Соответственно, вторым способом повышения льюисовской кислотности соединений, содержащих в качестве центрального атома элемент 13-й группы, является конструирование такой геометрии кислоты, в которой атом элемента 13-й группы будет находиться в тетраэдрическом окружении. Это позволит избежать нежелательных энергетических затрат на структурные перестройки при комплексообразовании.

Квантово-химические расчёты показывают, что пирамидализация кислотного центра является многообещающим путём увеличения кислотности по Льюису. В сравнении с  $E(C_6F_5)_3 \cdot NH_3$  энергия диссоциации пирамидализированных аналогов  $EC_{19}F_{12}H \cdot NH_3$  (Рисунок 7) возрастает на 123, 62 и 70 кДж/моль для  $E = B, Al$  и  $Ga$  соответственно [14]. Интересно, что такой же эффект проявляется и для нефторированных аналогов: энергии диссоциации  $EC_{19}H_{13} \cdot NH_3$  в сравнении с  $E(C_6H_5)_3 \cdot NH_3$  возрастает на 129, 54 и 57 кДж/моль для  $E = B, Al$  и  $Ga$  соответственно [14]. Таким образом, и соединения  $EC_{19}F_{12}H$ , и соединения  $EC_{19}H_{13}$  за исключением  $GaC_{19}H_{13}$  являются суперкислотами Льюиса, согласно определению Ола. Также следует отметить, что для кислот с пирамидализированным окружением атомов элементов 13-й группы наблюдается монотонное уменьшение энергии диссоциации донорно-акцепторных комплексов в ряду  $B > Al > Ga$ . Таким образом, пирамидализация раскрывает латентные суперкислотные свойства борсодержащих кислот Льюиса [116].

Расчётные значения параметров, характеризующих силу кислот Льюиса для некоторых борсодержащих кислот Льюиса представлены в табл. 1.

Недавно были синтезированы донорно-акцепторные комплексы 9-боратриптицена  $BC_{19}H_{13}$  с рядом оснований Льюиса и охарактеризована его льюисовская кислотность [117]. Было экспериментально показано, что для 9-боратриптицена акцепторное число Гутманна  $ACH = 76$ , что характеризует его как кислоту Льюиса несколько более слабую, чем  $B(C_6F_5)_3$  ( $ACH = 80$ ) [117]. Тем не менее, 9-боратриптицен обладает значением  $FIA$  (476 кДж/моль) даже более высоким, чем  $B(C_6F_5)_3$  ( $FIA = 466$  кДж/моль) [117].

Таким образом, представляет интерес получение новых кислот Льюиса с акцепторным центром на атоме элемента 13-й группы и перфторированными электронакцепторными заместителями.

Таблица 1 – Расчётные энергии сродства к ряду оснований Льюиса для борсодержащих кислот Льюиса с пирамидализованным и непиримидализованным кислотным центром (уровень теории M06-2X/6-311G(d)) [117]

Кислота Льюиса	Сродство к основанию Льюиса, кДж/моль				
	FIA	НIA	NH <sub>3</sub>	PPh <sub>3</sub>	Py
1-бораадамantan	282	326	74	85	116
BEt <sub>3</sub>	285	292	92	38	86
BPh <sub>3</sub>	333	352	88	72	79
1-борабаррелен	395	412	172	164	176
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	466	516	159	133	144
9-боратриптицен	476	496	206	194	200

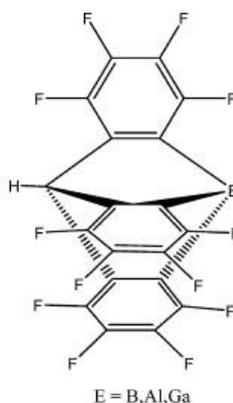


Рисунок 7 – Схема строения кислот Льюиса EC<sub>19</sub>F<sub>12</sub>H с пирамидализованным окружением атома элемента 13-й группы [14]

## 2.5 Значения параметров, характеризующих силу кислот Льюиса, полученные квантово-химическими методами

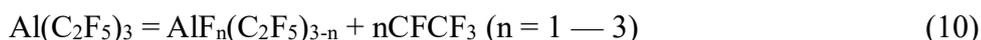
К настоящему времени значения термодинамических параметров образования комплексов с реперными основаниями Льюиса рассчитаны квантово-химическими методами для многих кислот Льюиса. Наиболее полные данные по значениям энергий сродства кислот Льюиса с центральными атомами элементов 13-й, 14-й и 15-й групп к различным основаниям Льюиса можно найти в работах Гребя [13]. В недавних работах [13,71,78] Греб предпринял попытки построить многомерную шкалу льюисовской кислотности и отыскать корреляции между значениями сродства кислот Льюиса к различным анионам и нейтральным основаниям Льюиса. Полученные им результаты представлены в табл. 2.

Представляет интерес также сравнение данных из табл. 2 с рассчитанными в работе [117] значениями FIA, НIA и AA для 9-боратриптицена: кислота Льюиса с акцепторным центром на пирамидализованном атоме бора оказывается более сильной по отношению к фторид- и

гидрид-ионам, чем другие бор-содержащие кислоты, а по отношению к аммиаку превосходит все кислоты Льюиса, представленные в табл. 2, кроме  $B(C_2F_5)_3$  и  $Al(C_2F_5)_3$ .

Сопоставление данных из табл. 2 для величин сродства к двум различным основаниям Льюиса между собой, представленное на рисунках 8–10, даёт, в зависимости от выбора пары оснований Льюиса, как высокую, так и относительно низкую величину коэффициента детерминации между энергиями сродства к этим основаниям Льюиса. В качестве количественной меры корреляции между энергиями сродства к двум различным основаниям Льюиса в дальнейшем будет использоваться среднеквадратическое отклонение  $R^2$  — квадратный корень из среднего арифметического квадратов разности между значением энергии сродства ко второму основанию Льюиса и значением линейной функции, аппроксимирующей зависимость энергии сродства ко второму основанию Льюиса от энергии сродства к первому основанию Льюиса. Наибольший коэффициент детерминации ( $R^2 = 0.946$ ) у пары HIA и MIA, в то время как для зависимости HIA от FIA линейная корреляция значительно хуже (Рисунок 8). Среднеквадратичные отклонения CIA от значений линейных функций, аргументами которых являются HIA, FIA и MIA лежат в пределах 0.714 — 0.834, и уровень корреляции между ними почти такой же, как между CIA и AA и WA (0.678 и 0.763 соответственно) (Рисунок 9). Зависимость AA от WA показывает удовлетворительную корреляцию ( $R^2 = 0.856$ ), в то время как между WA и FIA, HIA, CIA и MIA корреляции практически не наблюдается ( $R^2 \sim 0.4$ ) (Рисунок 10). Анализ этих соотношений явно показывает зависимость количественного значения кислотности по Льюису от того, сродство к какому основанию Льюиса рассматривается, и невозможность построить единую однопараметрическую шкалу кислотности по Льюису. Однако, представленных данных достаточно, чтобы выделить из рассматриваемого списка кислот Льюиса наиболее сильные: такими оказываются соединения алюминия с перфторированными заместителями [13].

Следует отметить, что в табл. 2 представлены расчётные характеристики как реально полученных, так и чисто гипотетических соединений, например, соединения вида  $E(C_2F_5)_3$  ( $E = B, Al, Ga$ ) не были получены. Проблемы в выделении перфторированных триалкилпроизводных элементов 13-й группы связаны с переносом фторид-ионов на кислотный центр по реакции (10) [118]:



В ходе реакции образуется карбен  $CF_2CF_3$ , который в дальнейшем претерпевает димеризацию с образованием перфторированного *транс*-бутена-2  $CF_3CF=CF_2CF_3$  или реагирует с растворителем [115].

Таблица 2 – Расчётные значения FIA, HIA, CIA, MIA, WA и AA (кДж/моль) соединений элементов 13-й группы в высших степенях окисления. Уровень теории DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ; DLPNO-CCSD(T)/cc-pVQZ (полужирным шрифтом); DSD-PBEP86(D3BJ)/def2-QZVPP (полужирным курсивом), DSD-BLYP(D3BJ)/def2-QZVPP (курсивом) [13,71]

Кислота Льюиса	FIA	HIA	CIA	MIA	WA	AA
BH <sub>3</sub>	279	305	144	340	46	114
BF <sub>3</sub>	346	297	146	354	29	83
BCl <sub>3</sub>	404	403	194	457	22	102
BBr <sub>3</sub>	428	439	220	497	34	121
B(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	581	624	397	662	164	260
B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>448</b>	<b>484</b>	<b>254</b>	<b>506</b>	<i>54</i>	<i>122</i>
B(OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>419</b>	393	198	422	21	65
B[OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	<b>423</b>	410	206	443	24	44
B[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<i>368</i>	<b>386</b>	<b>118</b>	<b>365</b>		<i>-14</i>
AlH <sub>3</sub>	384	317	227	360	77	114
AlF <sub>3</sub>	484	402	309	452	122	162
AlCl <sub>3</sub>	505	433	321	488	110	154
AlBr <sub>3</sub>	513	447	331	506	111	157
Al(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	607	545	430	601	158	212
Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>544</b>	476	361	528	119	154
Al(OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>541</b>	<b>483</b>	<b>366</b>	<b>537</b>	<i>113</i>	<i>151</i>
Al[OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	<b>546</b>	473	365	529	109	152
Al[OC(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	<b>539</b>	<b>459</b>	<b>329</b>	<b>485</b>	<i>50</i>	<i>76</i>
Al[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<i>541</i>	<b>471</b>	<b>342</b>	<b>519</b>	<i>89</i>	<i>127</i>
GaH <sub>3</sub>	302	309	190	345	60	99
GaF <sub>3</sub>	460	464	322	510	116	167
GaCl <sub>3</sub>	448	464	307	516	94	146
GaBr <sub>3</sub>	448	466	304	521	88	141
Ga(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	514	541	382	587	128	191
Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>454</b>	<b>480</b>	<b>329</b>	<b>524</b>	<i>97</i>	<i>143</i>
Ga(OC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	<b>481</b>	542	356	583	91	142
Ga[OC(CF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub>	<b>501</b>	538	368	584	92	149
Ga[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	<i>458</i>	<b>480</b>	<b>309</b>	<b>523</b>	<i>46</i>	<i>92</i>

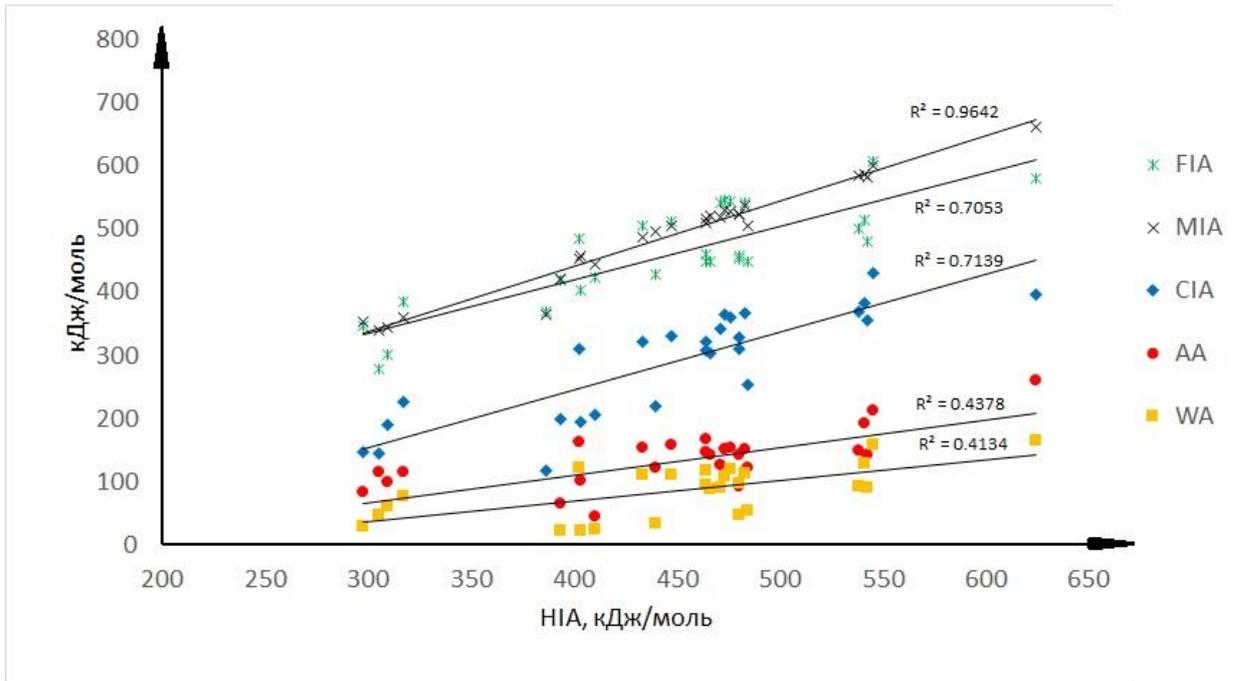


Рисунок 8 – Зависимость CIA, FIA, MIA, AA и WA от HIA для соединений, представленных в табл. 2

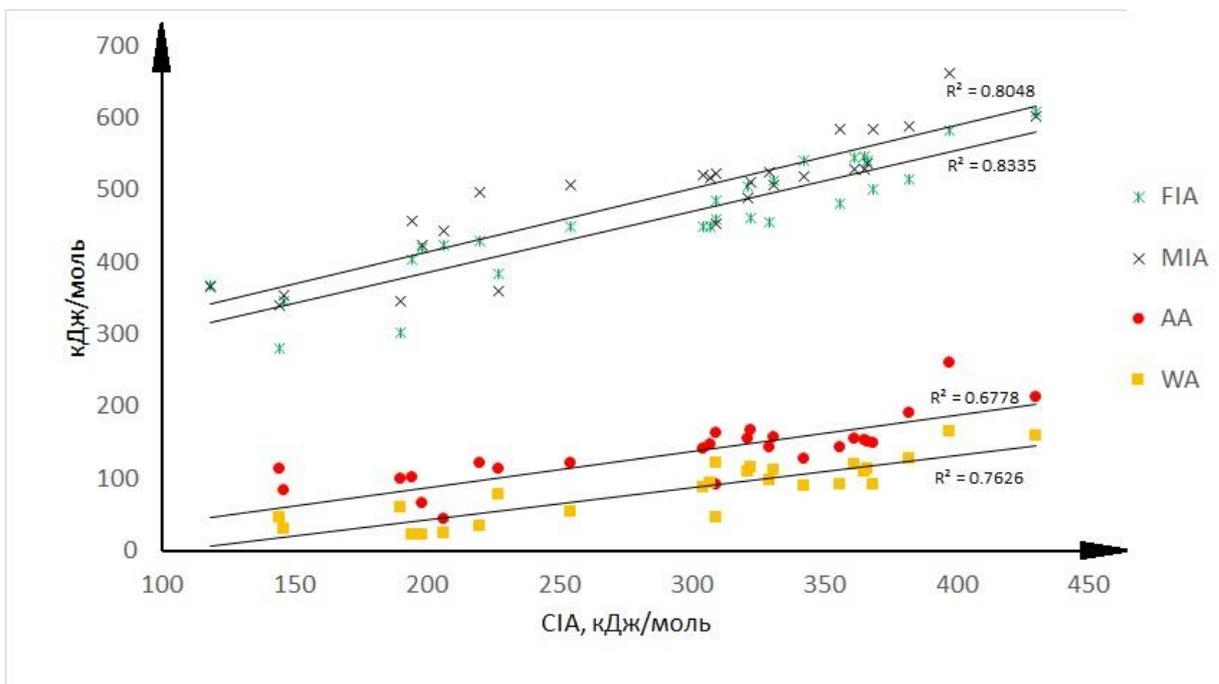


Рисунок 9 – Зависимость FIA, MIA, AA и WA от CIA для соединений, представленных в табл. 2

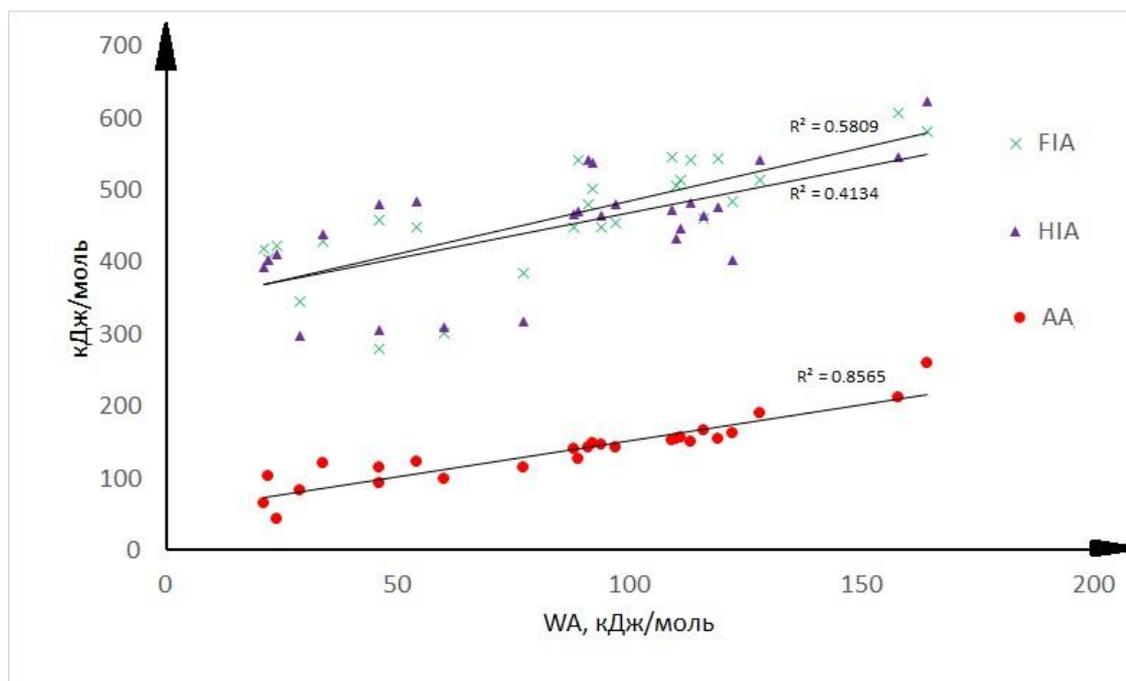


Рисунок 10 – Зависимость HIA, FIA и AA от WA для соединений, представленных в табл. 2

Также не выделены в свободном виде кислота Кроссинга  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$  и её бор- и галлий-содержащие аналоги. Кислота Кроссинга по причине её высокой реакционной способности получена только в виде аддуктов с различными основаниями Льюиса, расчётные FIA которых значительно меньше расчётного значения FIA свободной кислоты [17]. Из данных табл. 2 видно, что потенциально наиболее сильными кислотами Льюиса являются перфторированные алкилпроизводные элементов 13-й группы. Менее сильными (значения FIA меньше примерно на 160 кДж/моль) кислотами являются перфторированные арильные производные элементов 13-й группы и такие соединения, в которых связь центрального атома с органическими заместителями осуществляется через атомы кислорода или азота. Соединения  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{E}(\text{OC}_6\text{F}_5)_3$ ,  $\text{E}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$  и  $\text{E}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) обладают сопоставимыми между собой значениями энтальпий диссоциации комплексов с ионами и сопоставимыми между собой значениями энтальпий диссоциации комплексов с нейтральными молекулами на компоненты, причём в зависимости от элемента 13-й группы, и от основания Льюиса, по отношению к которому рассчитывается средство, может меняться их порядок в ряду силы кислот по Льюису.

### 3 Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1 Синтез кислот Льюиса

При выполнении синтетической части настоящей работы были поставлены следующие задачи:

- 1) синтезировать и охарактеризовать кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ ;
- 2) синтезировать донорно-акцепторные комплексы кислот Льюиса с реперными основаниями Льюиса: пиридином, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром;
- 3) использовать кислоты Льюиса для синтеза стабилизированных фосфанилаланов  $\text{LA} \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2$ .

##### Общие операции.

Поскольку большая часть используемых в работе реагентов и получаемых продуктов крайне чувствительна к кислороду и влаге воздуха, все синтетические работы, кроме синтезов  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  и  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ , выполнялись в инертной атмосфере сухого аргона с использованием перчаточных боксов mBraun Labmaster SP и Inertlab 2GB, линии Шленка или цельнопаяных стеклянных систем.

Реактивы  $\text{GaCl}_3$  (Alfa Aesar, 99.999%),  $\text{NaNH}_2$  (Sigma Aldrich, 98%),  $n\text{BuLi}$  (Acros, 2.5M раствор в гексане),  $\text{AlEt}_3$  (Sigma Aldrich, 1M раствор в гексане),  $\text{C}_6\text{F}_6$  (TCI Chemicals, 99.0%),  $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$  (abcr, 99%) использовали без дополнительной очистки. Безводные растворители ТГФ, 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:**  $n\text{BuLi}$  и  $\text{AlCl}_3$  могут самовоспламениться 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 [119].

Измерение спектров ЯМР проводили на ЯМР-спектрометрах Bruker AVANCE DPX-200 и Bruker AVANCE 400 с использованием  $\text{SiMe}_4$  и  $\text{CFCl}_3$  в качестве стандартов. Рентгено-структурные исследования выполняли на дифрактометрах Bruker Venture D8 с использованием монохроматического излучения  $\text{Mo-K}_\alpha$ , Agilent Technologies SuperNova, Rigaku «XtaLAB Synergy» и Rigaku (Oxford Diffraction) «SuperNova XtaLAB» с использованием монохроматизированного излучения дифрактометра  $\text{Cu-K}_\alpha$  при 100 К.

### 3.1.1 Синтез серии кислот Льюиса с общей формулой $[(C_6F_5)_3CO]_nAl(C_2H_5)_{3-n}$ ( $n = 1 — 3$ )

Синтез кислот Льюиса ряда  $[(C_6F_5)_3CO]_nAl(C_2H_5)_{3-n}$  ( $n = 1 — 3$ ) проводили в два этапа (Рисунок 11). На первом этапе был синтезирован прекурсор  $(C_6F_5)_3COH$ . На втором этапе проводили взаимодействие прекурсора с триалкилалюминием с образованием кислоты Льюиса.

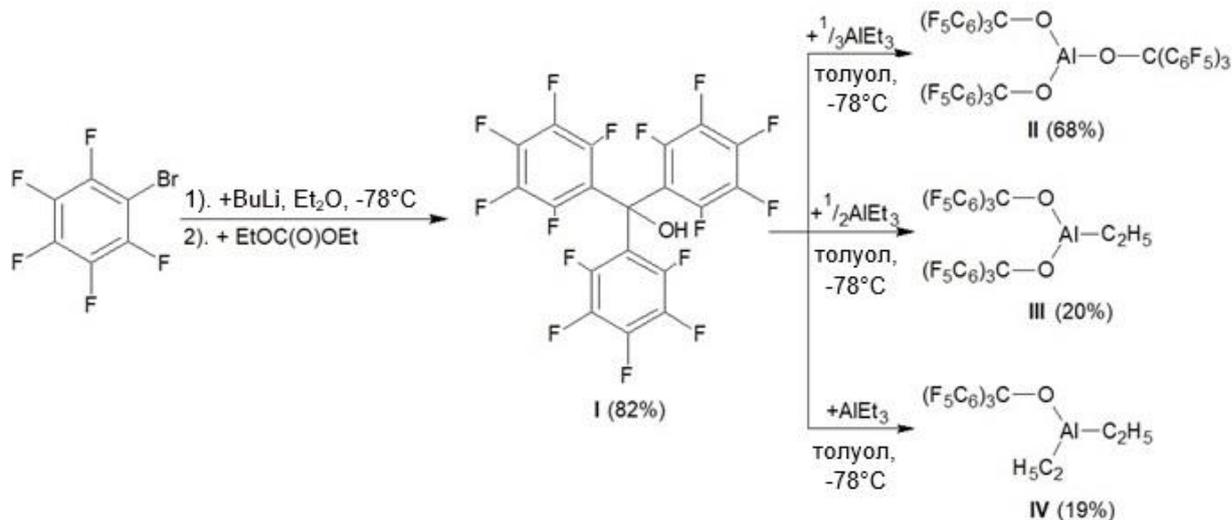


Рисунок 11 – Синтез кислот Льюиса ряда  $[(C_6F_5)_3CO]_nAl(C_2H_5)_{3-n}$  ( $n = 1 — 3$ ). В скобках даны выходы реакций по массе сухого продукта

#### Синтез $(C_6F_5)_3COH$ (I).

Бромпентафторбензол (49.246 г, 199.38 ммоль, 3 экв.) поместили в трехгорлую колбу и растворили примерно в 0.5 л диэтилового эфира. Колбу охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и по каплям прилили *n*-бутиллитий (2.5М раствор в гексане, 80 мл, 200 ммоль, 3 экв.) при помощи капельной воронки в течение часа при перемешивании. Затем перемешивание продолжали еще 1.5 часа, после чего в колбу одной порцией был добавлен диэтилкарбонат (8.1 мл, 7.9 г, 67 ммоль, 1 экв.), и колбу оставили нагреваться до комнатной температуры на ночь. 100 мл 37% соляной кислоты, разбавленной 100 мл дистиллированной воды, медленно добавили к бежевой и мутной реакционной смеси. Водную фазу отделили на делительной воронке, органическую фазу дважды промыли примерно 125 мл насыщенного раствора NaCl, после чего осушили над MgSO<sub>4</sub>, промыли диэтиловым эфиром и испарили растворитель на роторном испарителе. Полученное белое твердое вещество перекристаллизовали из 200 мл кипящего гексана при  $-30^\circ\text{C}$ . После сушки в вакууме  $(C_6F_5)_3COH$  был получен в виде кремовых кристаллов (29.035 г, 54.783 ммоль, 82%). Раствор соединения в CDCl<sub>3</sub> был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H} (<sup>1</sup>H:  $\delta = 4.25$  м.д. (s, OH); <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}:  $\delta = -140.18$  м.д. (2F, d, J(FF) = 19.66 Гц, o-F),  $\delta = -151.24$  м. д. (tt, J(FF) = 24.78 Гц, J(FF) = 3.53 Гц, p-F),  $\delta = -160.46$  м. д. (qd, J(FF) = 8.70 Гц, J(FF) = 3.97 Гц, m-F) Рисунок 1П).

Поскольку ЯМР-спектр на ядрах  $^{19}\text{F}$  специфичен для всех рассмотренных в работе соединений, содержащих группы  $\text{C}_6\text{F}_5$ -, и качественно практически одинаков для всех таких соединений, то имеет смысл рассмотреть его более подробно (Рисунок 12).

В спектре присутствуют три сигнала, отвечающих атомам фтора в орто-, пара- и мета-положении. Соответственно, отношение интенсивностей этих сигналов составляет 2:1:2. Величины химических сдвигов сигналов составляют  $\delta(\text{o-F}) \approx -140$  —  $-145$  м. д.,  $\delta(\text{p-F}) \approx -150$  —  $-155$  м. д.,  $\delta(\text{m-F}) \approx -160$  —  $-165$  м. д. Сигнал атомов фтора в орто-положении представляет собой дублет, сигналы атомов фтора в мета- и пара-положениях — триплеты. Во всех случаях величина константы спин-спинового взаимодействия между атомами фтора составляет примерно 20 Гц.

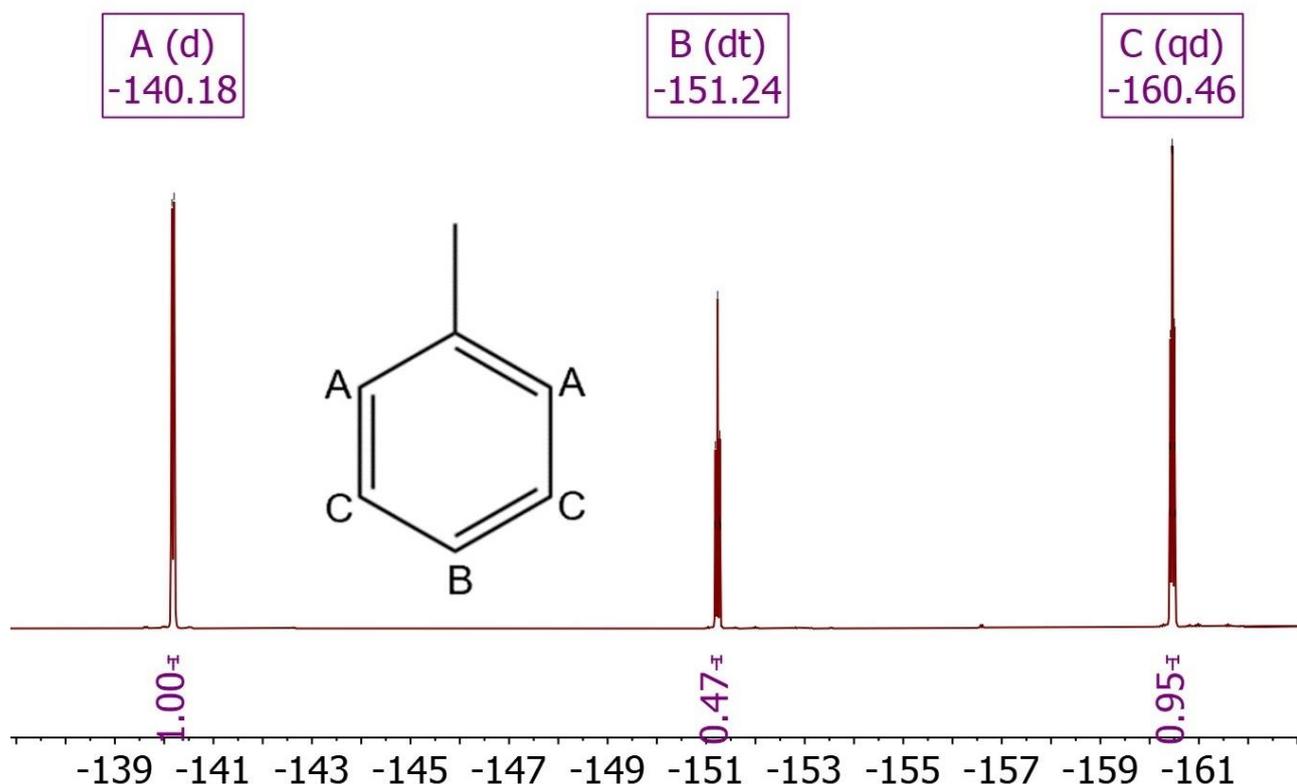


Рисунок 12 – Характерный ЯМР-спектр на ядрах  $^{19}\text{F}$  соединения, содержащего группы  $\text{C}_6\text{F}_5$ - (Соединение I)

### Синтез кислоты Кёгеля $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ (II).

Раствор триэтилалюминия в гексане (1М, 2.3 мл, 2.3 ммоль, 1 экв.) добавили в колбу с 100 мл толуола. Во второй колбе растворили  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  (3.667 г, 6.92 ммоль, 3 экв.) в 50 мл толуола. Первый раствор охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и по каплям прилили второй раствор к первому. Образовавшуюся желтую реакционную смесь перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение часа, затем нагрели до  $90^\circ\text{C}$  и держали при этой температуре до окончания выделения газа (примерно час), после чего поместили колбу в холодильник при  $-30^\circ\text{C}$ .

На следующий день в колбе образовались бесцветные кристаллы. Затем раствор был отделён от осадка и полученные кристаллы были промыты дважды 30 мл гексана. После осушки

в вакууме соединение было выделено в виде белого порошка. Выход **II** составил 2.136 г (1.32 ммоль, 57.4%). Соединение было охарактеризовано методами рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии в растворе  $\text{CDCl}_3$  на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -142.73$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.33$  Гц, o-F),  $\delta = -151.36$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 21.04$  Гц, p-F),  $\delta = -160.46$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 20.54$  Гц, m-F), Рисунок 2П). Соединение **II** образует кристаллы с триклинной сингонией, параметры решётки, Å: a — 13.557(10); b — 14.884(7); c — 15.42(3) — что соответствует литературным данным (a — 13.5287(3); b — 14.9354(3); c — 15.4422(3) [18]).

### Синтез $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ (III).

В колбе растворили 1.060 г  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  (2.000 ммоль) в 33 мл гексана. Раствор охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и добавили 1.67 мл (1.00 ммоль) 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане. Реакционную смесь перемешивали час при  $-78^\circ\text{C}$ , затем нагрели до комнатной температуры. В колбе образовался белый осадок. Раствор продукта в  $\text{CDCl}_3$  охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -144.84$  м. д. (d,  $J(\text{FF}) = 21.0$  Гц, o-F),  $\delta = -154.85$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 20.7$  Гц, p-F),  $\delta = -163.21$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 20.5$  Гц) Рисунок 3П).

В колбу добавили 10 мл гексана, довели раствор до кипения, после чего профильтровали горячий раствор и оставили остывать до комнатной температуры на ночь. На следующий день растворитель декантировали, а осадок промыли 50 мл гексана. Выход **III**, полученного в виде белого порошка, составил 226 мг (0.2 ммоль, 20%).

### Синтез $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (IV).

В колбе растворили 1.063 г  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  (2.006 ммоль) в 33 мл гексана. Раствор охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и добавили 3.33 мл (2.00 ммоль) 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане. Реакционную смесь перемешивали час при  $-78^\circ\text{C}$ , затем нагрели до комнатной температуры. В колбе образовался белый осадок. Раствор охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (два набора сигналов с соотношением интенсивностей 3:1. 1).  $\delta = -143.00$  м. д. (dd,  $J(\text{FF}) = 45.0$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.0$  Гц),  $\delta = -154.85$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 20.8$  Гц),  $\delta = -164.43$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 99.9$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.1$  Гц). 2).  $\delta = -144.85$  м. д. (d,  $J(\text{FF}) = 21.5$  Гц),  $\delta = -156.25$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 40.2$  Гц,  $J(\text{FF}) = 20.7$  Гц),  $\delta = -163.15$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 21.9$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.4$  Гц), Рисунок 4П).

В колбу добавили 10 мл гексана, довели раствор до кипения, после чего профильтровали горячий раствор и оставили остывать до комнатной температуры на ночь. На следующий день осадок не выпал, и колбу поместили в холодильник при  $-30^\circ\text{C}$ . Образовались белые кристаллы. Растворитель декантировали, а твердый продукт высушили в вакууме. Соединение было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , доля примесей составила

менее 10% ( $\delta = -142.26$  м. д. (d, J(FF) = 20.6 Гц, o-F),  $\delta = -157.43$  м. д. (t, J(FF) = 21.1 Гц, p-F),  $\delta = -165.38$  м. д. (t, J(FF) = 18.8 Гц, m-F) Рисунок 5П). Выход **IV**, полученного в виде белого порошка, составил 229 мг (0.37 ммоль, 19%).

### 3.1.2 Синтез кислот Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3]_3$ и $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)]_3$

Варьирование электронакцепторных заместителей в кислотах Льюиса позволяет изменять силу кислот в серии соединений  $(\text{R}^n_3\text{CO})_3\text{Al}$ , поэтому были синтезированы кислоты  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3]_3$  и  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)]_3$ , аналогичные кислоте Кёгеля, но отличающиеся заменой перфторфенильных групп на электронакцепторные группы ( $\text{R} = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ ).

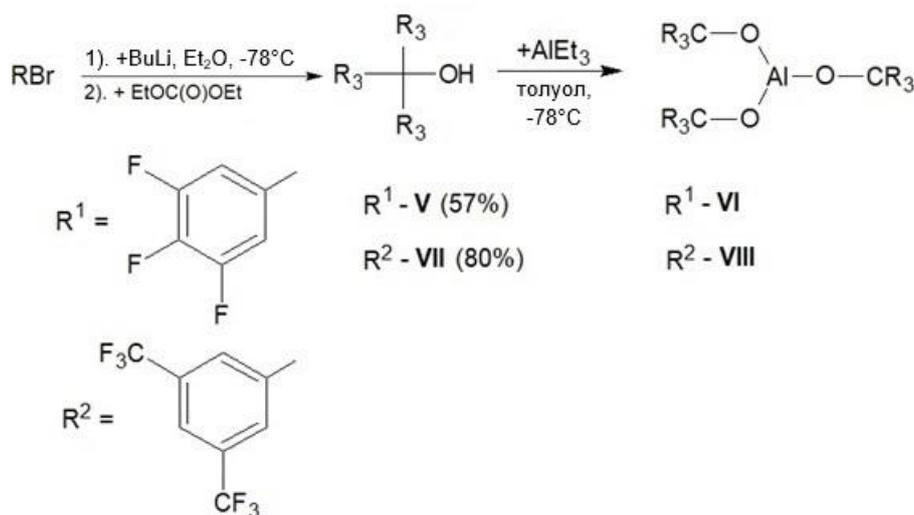


Рисунок 13 – Синтеза аналогов кислоты Кёгеля **VI** и **VIII**. В скобках даны выходы реакций по массе сухого продукта

Синтез проводили в два этапа (Рисунок 13). На первом этапе были синтезированы прекурсоры  $\text{R}_3\text{COH}$ . На втором этапе проводили взаимодействие прекурсоров с триалкилалюминием с образованием кислот Льюиса. Данные кислоты Льюиса были синтезированы впервые.

#### Синтез $(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{COH}$ (V).

21.003 г  $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2\text{Br}$  (99.54 ммоль, 3 экв.) растворили в 400 мл диэтилового эфира. Колбу охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и добавили через капельную воронку *n*-бутиллитий (2.5M раствор в гексане, 40 мл, 100 ммоль, 3 экв.). Медленное добавление заняло 45 минут, после чего раствор перемешивался 2 часа при  $-78^\circ\text{C}$ . Раствор стал желтым. Затем в каждую колбу добавили диэтилкарбонат (4 мл, 3.9 мг, 33 ммоль, 1 экв.) и оставили нагреваться до комнатной температуры. 75 мл 37% соляной кислоты, разбавленной 75 мл воды, медленно прилили в колбу, после чего в ней образовалась коричневая мутная смесь. Коричневую прозрачную водную фазу отделили от оранжево-коричневой мутной эфирной фазы. Органическая фаза была дважды промыта 200 мл насыщенного раствора  $\text{NaCl}$ . Органическую фазу осушили над сульфатом магния, промыли  $\text{Et}_2\text{O}$

и испарили растворитель в вакууме. Полученное оранжевое твердое вещество растворили в 300 мл кипящего гексана и поместили в холодильник при  $-30^{\circ}\text{C}$ . На следующий день в колбе выросли оранжевые кристаллы. Раствор отфильтровали холодным, промыв осадок 100 мл холодного гексана дважды. После испарения остатков растворителя в вакууме, соединение **V** было выделено в виде оранжевых кристаллов (18.95 ммоль, 56.8%). Раствор **V** в дейтерохлороформе охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  ( $\delta = 6.91$  м.д. (t, J(HF) = 7.3 Гц, C-H),  $\delta = 0.09$  м.д. (s, O-H)) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -131.16$  м.д. (dd, J(FF) = 20.7 Гц, J(HF) = 8.6 Гц, m-F),  $\delta = -158.57$  м. д. (tt, J(FF) = 21.0 Гц, J(HF) = 6.8 Гц, p-F) Рисунок 6П).

#### Синтез $[(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ (VI).

301.7 мг (0.715 ммоль, 3 экв.)  $(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{COH}$  в колбе растворили в 20 мл толуола и охладили до  $-78^{\circ}\text{C}$ . Затем в колбу прилили 0.5 мл 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане (0.3 ммоль, 1.25 экв.). После получаса перемешивания при  $-78^{\circ}\text{C}$  раствор, ставший бледно-белым, нагрели до  $60^{\circ}\text{C}$ . Через два часа выделение газа прекратилось и раствор оставили остывать на ночь.

В колбе выпал белый осадок, раствор остался бесцветным. Раствор над осадком декантировали, после чего осадок высушили в вакууме, а фильтрат поместили в холодильник при  $4^{\circ}\text{C}$ . Белая взвесь образовалась в колбе с фильтратом. Раствор выпавшего в осадок соединения **VI** в  $\text{CDCl}_3$  охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -135.88$  м. д. (ddd, J(FF) = 68.4 Гц, J(FF) = 20.6 Гц, J(HF) = 9.4 Гц, m-F),  $\delta = -163.91$  —  $-164.68$  м. д. (m, p-F) Рисунок 7П).

#### Синтез $[\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3]_3\text{COH}$ (VII).

29.232 г  $\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3\text{Br}$  (100.11 ммоль, 3 экв.) растворили в 400 мл диэтилового эфира. Колбу охладили до  $-78^{\circ}\text{C}$  и добавили через капельную воронку *n*-бутиллитий (2.5М раствор в гексане, 40 мл, 100 ммоль, 3 экв.). Медленное добавление заняло 45 минут, после чего раствор перемешивался 2 часа при  $-78^{\circ}\text{C}$ . Раствор стал оранжевым. Затем в колбу добавили диэтилкарбонат (4 мл, 3.9 мг, 33 ммоль, 1 экв.) и оставили нагреваться до комнатной температуры. 75 мл 37% соляной кислоты, разбавленной 75 мл воды, медленно прилили в колбу, после чего в ней образовалась коричневая мутная смесь. Коричневую прозрачную водную фазу отделили от оранжево-коричневой мутной эфирной фазы. Органическая фаза была трижды промыта 150 мл насыщенного раствора  $\text{NaCl}$ . Органическую фазу осушили над сульфатом магния, промыли  $\text{Et}_2\text{O}$  и испарили растворитель в вакууме. Полученное красное масло растворили в 300 мл кипящего гексана и поместили в холодильник при  $-30^{\circ}\text{C}$ . На следующий день в колбе выросли оранжевые кристаллы. Раствор отфильтровали холодным, промыв осадок 100 мл холодного гексана дважды.

После испарения остатков растворителя в вакууме, соединение **VII** было выделено в виде оранжевых кристаллов (17.869 г, 26.750 ммоль, 80%). Раствор соединения **VII** в дейтеротолуоле охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  ( $\delta = 7.97$  м. д. (s, p-H),  $\delta = 7.78$  (s, o-H),  $\delta = 0.09$  (s, O-H)) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -62.58$  м. д. (s) Рисунок 8П).

#### Синтез $[(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ (**VIII**).

600.7 мг (0.901 ммоль, 3 экв.) **VII** в колбе растворили в 20 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ . Затем в колбу прилили 0.5 мл 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане (0.3 ммоль, 1 экв.). После получаса перемешивания при  $-78^\circ\text{C}$  раствор, ставший оранжево-бурым, нагрели до  $60^\circ\text{C}$ . Через два часа выделение газа прекратилось и оба раствора оставили остывать на ночь. В колбе выпал коричневый осадок. После отделения раствора от осадка обнаружилось, что это был желтый раствор над черным осадком. Осадок высушили в вакууме, а фильтрат поместили в холодильник при  $4^\circ\text{C}$ . Оранжевые кристаллы соединения **VIII** образовались в колбе с фильтратом. Раствор соединения **VIII** в дейтеротолуоле охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $\delta = -64.62$  м. д. (s) Рисунок 9П).

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

Синтез  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  проводили в три этапа. На первом этапе был синтезирован прекурсор  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{NH}$ . На втором этапе проводили реакцию замещения водорода на литий в прекурсоре. На третьем этапе проводили взаимодействие литированного прекурсора с трихлоридом галлия с образованием целевого соединения. Схема синтеза кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и её донорно-акцепторных комплексов представлена на рисунке 14.

#### Синтез $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ (**IX**).

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

Полученный грязно-белый твердый продукт собрали в атмосфере аргона и пересублимировали вторично с образованием чистого белого вещества  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Выход  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  составил 19.5274 г (0.056 моль, 57.4%).

Раствор соединения **IX** в  $\text{CDCl}_3$  был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.20$  м.д. (s, NH);  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -153.88$  м.д. (2F, m),  $\delta = -162.66$  м.д. (3F, m, m-F и p-F) Рисунок 10П).

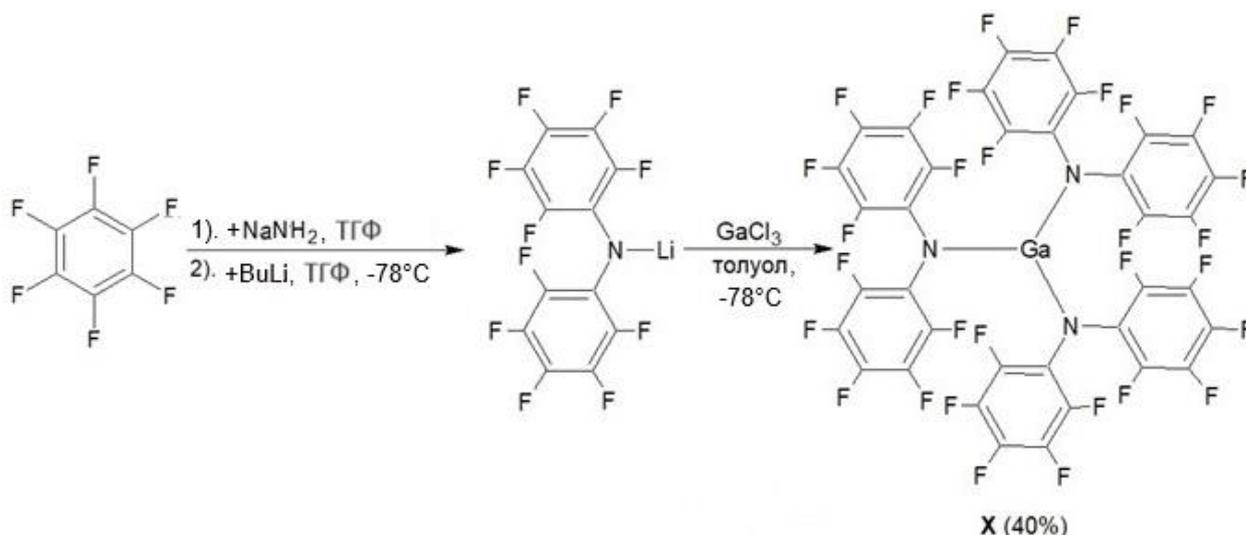


Рисунок 14 – Синтез кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$

#### Синтез $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ .

5.276 г  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (15.1 ммоль, 1 экв.) растворили в 30 мл ТГФ в атмосфере аргона. Раствор охладили до  $-78^\circ\text{C}$  после чего к нему добавили 6 мл 2.5 М раствора *n*-бутиллития в гексане (15 ммоль, 1 экв.). При этом требовалось переносить раствор бутиллития из продуваемой сухим аргоном тары в присоединённую к линии Шленка колбу с помощью шприца крайне осторожно и с минимальным контактом с воздухом в связи с возможностью самопроизвольного воспламенения *n*-бутиллития. Раствор перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение часа, в колбе при этом наблюдалось выпадение желтого осадка. Затем раствор медленно нагрели до комнатной температуры, при этом осадок растворился. Растворитель испарили в вакууме. Образовавшийся желтый порошок сушили в вакууме в течение ночи, в результате чего он стал белым. Соединение извлекли в перчаточном боксе. Выход  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  составил 4.5765 г (12.9 ммоль, 85.4%).

#### Синтез $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ (**X**).

550 мг  $\text{GaCl}_3$  (3.08 ммоль, 1 экв.) и 4.295 г  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (12.10 ммоль, 4 экв.) растворили в 20 и 60 мл толуола в атмосфере аргона с образованием бесцветного и желтоватого растворов соответственно. Раствор  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и прилили к нему раствор  $\text{GaCl}_3$ , после чего смесь перемешивали при охлаждении в течение часа. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, после чего в течение часа нагрели до  $80 - 90^\circ\text{C}$  и

выдержали при этой температуре в течение 19 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через целиты в атмосфере аргона при 70°C. Полученный раствор охарактеризовали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -147.10$  м. д. (d,  $J = 88.3$  Гц, p-F),  $\delta = -154.47$  м. д. (s, o-F),  $\delta = -163.56$  м. д. (m, m-F) Рисунок 11П). Раствор поместили в холодильник, где при температуре  $-20^\circ\text{C}$  в течение двух недель из него выкристаллизовались мелкие бесцветные кристаллы, растворяющиеся при нагревании до комнатной температуры. Кристаллы оказались непригодны для рентгеноструктурного анализа. При выпаривании раствора образуется бурое вязкое масло.

Образование полимерного продукта в виде вязкого масла свидетельствует о том, что в систему попали следы влаги, и, следовательно, целевой продукт не был получен вследствие гидролиза. Поэтому был проведён повторный синтез, в котором промежуточный продукт  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  образовывался *in situ*. 781 мг  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (2.237 ммоль, 3 экв.) растворили в 25 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ . К раствору прилили 0.9 мл 2.5M (2.25 ммоль, 3 экв.) раствора  $n\text{-BuLi}$  в гексане. Раствор перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение часа, после чего к нему добавили раствор 132 мг  $\text{GaCl}_3$  (0.750 ммоль, 1 экв.) в 5 мл толуола. Смесь перемешивали при охлаждении в течение часа. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры, после чего в течение часа нагрели до  $80 - 90^\circ\text{C}$  и выдержали при этой температуре в течение 17 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через целиты в атмосфере аргона при 70°C. Бесцветный раствор поместили в холодильник при температуре  $-30^\circ\text{C}$ . В течение нескольких дней из раствора выкристаллизовались 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 **X** 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) (Рисунок 12П).

Таким образом, были успешно отработаны методики синтеза кислот Льюиса, содержащих фторированные электронакцепторные группы на атомах элементов 13-й группы. Синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ ;  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ;  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3](\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ;  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3]_3$ ;  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6(\text{CF})_2\text{H}_3)_3]_3$ ;  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .

Для изучения кислотных свойств полученных кислот Льюиса были синтезированы их донорно-акцепторные комплексы с реперными основаниями Льюиса: пиридином, ацетонитрилом, диэтиловым эфиром.

## 3.2 Синтез донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса с реперными основаниями Льюиса

### 3.2.1. Синтез донорно-акцепторных комплексов суперкислоты Кёгеля

#### Синтез комплекса $\text{II} \cdot \text{Py}$ .

48 мг кислоты Кёгеля **II** (30 мкмоль) растворили в 1 мл толуола и добавили 27 мг пиридина (342 мкмоль). Раствор охладили до  $-30^\circ\text{C}$  и выдержали в течение месяца. Из раствора выпали бесцветные кристаллы, непригодные для рентгеноструктурного анализа. Образец кристаллов высушили в вакууме. Раствор продукта в  $\text{CDCl}_3$  был охарактеризован ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^1\text{H}$  ( $\delta = 8.31$  м. д. (2H, d,  $J(\text{HH}) = 5.0$  Гц, o-H(py)),  $\delta = 8.13$  ( $^1\text{H}$ , t,  $J(\text{HH}) = 7.6$  Гц, p-H(py)),  $\delta = 7.46$  м. д. (2H, m, m-H(py)),  $\delta = 4.31$  м. д. (s,  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ ) Рисунок 13П) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (спектр содержит два набора сигналов с соотношением интенсивностей 1:4. Первый набор:  $\delta = -140.10$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.67$  Гц, o-F),  $\delta = -151.16$  м. д. (1F, tt,  $J(\text{FF}) = 3.85$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.40$  Гц, p-F),  $\delta = -160.38$  м. д. (2F, m, m-F); второй набор:  $\delta = -140.24$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.34$  Гц, o-F),  $\delta = -153.34$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 21.11$  Гц, p-F),  $\delta = -162.22$  м. д. (2F, dt,  $J(\text{FF}) = 5.84$  Гц,  $J(\text{FF}) = 22.57$  Гц, m-F), Рисунок 14П). Первый набор сигналов в спектре на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  отвечает соединению **I** — продукту гидролиза кислоты **II**, что согласуется с наблюдением пика с  $\delta = 4.31$  м. д. в протонном спектре. Второй набор сигналов относится к комплексу  $\text{II} \cdot \text{Py}$ .

#### Синтез комплекса $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ .

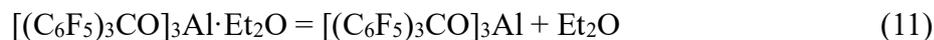
Синтез проводили неоднократно по приведённой ниже методике. Отдельные опыты отличались только навесками реагентов, при сохранении эквивалентных соотношений реагентов. Раствор триэтилалюминия в гексане (0.6M, 5 мл, 3 ммоль, 1 экв.) растворили в 50 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ , после чего медленно прилили раствор  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  (4.769 г, 8.998 ммоль, 3 экв.) в 100 мл толуола. Желтую реакционную смесь перемешивали при  $-78^\circ\text{C}$  в течение часа, затем нагрели до  $90^\circ\text{C}$  и перемешивали при этой температуре до окончания выделения газа в течение часа. При  $90^\circ\text{C}$  раствор разделили на две примерно равные части.

После охлаждения раствора до комнатной температуры к одной его половине добавили 0.3 мл диэтилового эфира (2.9 ммоль). На следующий день в колбе выросли бесцветные кристаллы. Кристаллы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа. Растворитель декантировали и кристаллы дважды промыли 30 мл гексана. После испарения остатков растворителя в вакууме выход составил 1.019 г (0.6 ммоль, 40%). Продукт был растворён в  $\text{CDCl}_3$ , и раствор охарактеризован ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^1\text{H}$  (в спектре присутствует два набора сигналов с соотношением интенсивностей 1:1, первый набор относится к донорно-акцепторному комплексу диэтилового эфира с кислотой Кёгеля, второй набор относится к свободному

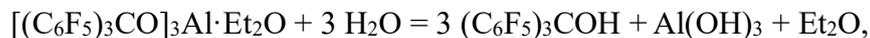
диэтиловому эфиру (свободная кислота Кёгеля не имеет в своём составе атомов водорода). Первый набор:  $\delta = 4.08$  м. д. (q,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.14$  м. д. (dt,  $J(\text{HH}) = 9.3$  Гц,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Гц,  $\text{CH}_2$ ); второй набор:  $\delta = 3.44$  м. д. (q,  $J(\text{HH}) = 7.0$  Гц,  $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 1.20$  м. д. (t,  $J(\text{HH}) = 7.1$  Гц,  $\text{CH}_2$ ) Рисунок 15П) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (в спектре также присутствует два набора сигналов с соотношением интенсивностей примерно 1:1, предположительно, второй набор отвечает свободной кислоте Кёгеля, первый — её донорно-акцепторному комплексу с диэтиловым эфиром. Первый набор:  $\delta = -141.37$  м. д. (dd,  $J(\text{FF}) = 68.9$  Гц,  $J(\text{FF}) = 20.7$  Гц, o-F),  $\delta = -155.30$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 21.3$  Гц, p-F),  $\delta = -164.28$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 45.2$  Гц,  $J(\text{FF}) = 20.4$  Гц, m-F); второй набор:  $\delta = -144.09$  м. д. (d,  $J(\text{FF}) = 20.0$  Гц, o-F),  $\delta = -153.61$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 40.5$ ,  $J = 20.9$  Гц, p-F),  $\delta = -162.69$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 20.9$  Гц, m-F) Рисунок 16П).

Для уточнения ЯМР-спектра комплекса  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  был проведён ещё один эксперимент. 49 мг кислоты Кёгеля (30 мкмоль) растворили в 1 мл толуола и добавили 40 мг диэтилового эфира (541 мкмоль). Раствор охлаждали до  $-30^\circ\text{C}$  в течение месяца. Из раствора выпали бесцветные кристаллы, непригодные для рентгеноструктурного анализа. Образец кристаллов высушили в вакууме. Раствор продукта в  $\text{CDCl}_3$  был охарактеризован ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^1\text{H}$  (спектр содержит сигнал, отвечающий спирту  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  ( $\delta = 4.24$  м. д. (m)), и два набора сигналов, отвечающих свободному диэтиловому эфиру и его комплексу с кислотой Кёгеля (Первый набор:  $\delta = 3.48$  (2H, t,  $J(\text{HH}) = 7.00$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.03$  Гц,  $\text{CH}_3$ ); второй набор:  $\delta = 4.05$  м. д. (2H, q,  $J(\text{HH}) = 7.15$  Гц,  $\text{CH}_2$ ),  $\delta = 1.11$  м. д. (3H, t,  $J(\text{HH}) = 7.01$  Гц,  $\text{CH}_3$ )) Рисунок 17П) и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  (спектр содержит три набора сигналов (Первый набор:  $\delta = -139.90$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 19.88$  Гц, o-F),  $\delta = -152.89$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 21.16$  Гц, p-F),  $\delta = -162.06$  м. д. (2F, q,  $J(\text{FF}) = 14.69$  Гц, m-F); второй набор:  $\delta = -140.11$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 21.68$  Гц, o-F),  $\delta = -151.14$  м. д. (1F, tt,  $J(\text{FF}) = 3.98$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.39$  Гц, p-F); третий набор:  $\delta = -142.72$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.44$  Гц, o-F),  $\delta = -151.37$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 20.98$  Гц, p-F); сигналы, соответствующие m-F для второго и третьего набора сигналов, накладываются друг на друга:  $\delta = -160.42$  м. д. (m, m-F), Рисунок 18П). Второй набор сигналов в спектре на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  отвечает соединению **I** — продукту гидролиза кислоты **II**, третий набор сигналов отвечает некоординированной кислоте **II**. Первый набор сигналов, таким образом, относится к комплексу  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Соотношение интенсивностей наборов сигналов 1, 2 и 3 в спектре на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  составляет 1:0.53:2.38, что согласуется с соотношением сигналов координированного и свободного диэтилового эфира в спектре на ядрах  $^1\text{H}$ . Таким образом, установлено, что в комплекс  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  подвергается в растворе частичной диссоциации.

Считая соотношение интенсивностей сигналов, отвечающих свободной кислоте Кёгеля и её донорно-акцепторному комплексу с диэтиловым эфиром, равным соотношению их концентраций, и полагая, что в растворе происходили только реакции диссоциации донорно-акцепторного комплекса (11)



и его гидролиза следами воды



можно оценить концентрации диэтилового эфира, кислоты **II** и донорно-акцепторного комплекса **II**·Et<sub>2</sub>O в ЯМР-ампуле. Они составляют 0.014 моль/л, 0.011 моль/л и 0.005 моль/л. Тогда константу диссоциации ДА-комплекса на кислоту и основание Льюиса можно оценить как  $K(\text{dis}) = 0.033$ . Тогда изменение свободной энергии Гиббса в реакции (11) можно оценить как  $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}_{298} = 8$  кДж/моль.

Для ДА-комплекса **II**·Py можно оценить максимальное возможное значение константы диссоциации комплекса на кислоту и основание Льюиса и минимальное значение изменения свободной энергии Гиббса в реакции диссоциации, исходя из того, что отсутствие сигналов свободной кислоты **II** в спектре позволяет считать её концентрацию не превышающей 5% от концентрации ДА-комплекса. Тогда минимальную концентрацию комплекса **II**·Py в растворе можно оценить в 0.019 моль/л, а максимальные концентрации свободных кислоты **II** и пиридина в 0.001 моль/л. Эти оценки дают значение  $K(\text{dis}) < 5 \cdot 10^{-5}$  и  $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}_{298} > 25$  кДж/моль.

### 3.2.2. Синтез донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса **III**, **VI** и **VIII**

#### Синтез комплекса **III**·AN.

Раствор триэтилалюминия в гексане (0.6M, 1.67 мл, 1 ммоль, 1 экв.) прилили к раствору (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>COH (1.0646 г, 2 ммоль, 2 экв.) в 60 мл гексана, охлажденному до –78°C. После получаса перемешивания при –78°C раствор нагрели до 60°C. Затем добавили 0.3 мл ацетонитрила к горячему раствору. После охлаждения были получены мелкие кристаллы, непригодные для рентгеноструктурного анализа. Раствор декантировали, кристаллы промыли 20 мл гексана и высушили в вакууме. Выход составил 561 мг (0.49 ммоль, 49%). Соединение было охарактеризовано ЯМР-спектроскопией на ядрах <sup>19</sup>F ( $\delta = -152.15$  м. д. (d, J(FF) = 21.0 Гц, o-F),  $\delta = -158.50$  м. д. (t, J(FF) = 21.6 Гц, p-F),  $\delta = -161.80$  м. д. (t, J(FF) = 21.0 Гц) Рисунок 19П).

Для кислот Льюиса, подобных кислоте Кёгеля **II** научный интерес представляют не только донорно-акцепторные комплексы кислот Льюиса с нейтральными основаниями Льюиса, но и анионные донорно-акцепторные комплексы, которые благодаря объёмным заместителям на

кислотном центре являются слабокоординирующимися анионами [97]. В настоящей работе были получены слабокоординирующиеся анионы на основе кислот Льюиса VI и VIII.

#### Синтез соединения $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{S}\}^+[\text{VI}\cdot\text{F}]^-$ .

380 мг (0.9 ммоль, 3 экв.)  $(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{COH}$  растворили в 20 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ . Затем в колбу добавили 0.5 мл 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане (0.3 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали 1.5 часа при  $-78^\circ\text{C}$ , затем нагрели до  $60^\circ\text{C}$  и час держали при этой температуре до окончания выделения газа. Затем светло-жёлтый раствор оставили остывать до комнатной температуры на ночь. В колбе выпал осадок, его высушили и растворили в 20 мл ТГФ. Образовался бесцветный раствор кислоты Льюиса  $[(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ . 83 мг  $[\text{S}(\text{NMe}_2)_3][\text{SiF}_2\text{Me}_3]$  (TASF) (0.3 ммоль, 1 экв.) растворили в 5 мл ТГФ с образованием мутной взвеси. Затем раствор кислоты Льюиса прилили к раствору TASF. Взвесь растворилась. Соединение было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -134.54$  м.д. (dd,  $J(\text{FF}) = 20.7$  Гц,  $J(\text{HF}) = 8.9$  Гц, m-F),  $\delta = -162.72$  м. д. (tt,  $J(\text{FF}) = 20.7$  Гц,  $J(\text{HF}) = 6.3$  Гц, p-F) Рисунок 20П).

#### Синтез соединения $\{[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{S}\}^+[\text{VIII}\cdot\text{F}]^-$ .

601.7 мг (0.9 ммоль, 3 экв.)  $(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)_3\text{COH}$  растворили в 20 мл толуола и охладили до  $-78^\circ\text{C}$ . Затем в колбу добавили 0.5 мл 0.6М раствора  $\text{AlEt}_3$  в гексане (0.3 ммоль, 1 экв.). Реакционную смесь перемешивали 1.5 часа при  $-78^\circ\text{C}$ , затем нагрели до  $60^\circ\text{C}$  и час держали при этой температуре до окончания выделения газа. Затем коричневый раствор оставили остывать до комнатной температуры на ночь. В колбе выпал осадок, его высушили и растворили в 20 мл ТГФ. Образовался желтый раствор кислоты Льюиса  $[(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ . 83 мг TASF (0.3 ммоль, 1 экв.) растворили в колбе в 5 мл ТГФ с образованием мутного раствора. Затем раствор кислоты Льюиса прилили к раствору TASF. Взвесь растворилась. Соединение было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -63.00$  м. д., Рисунок 21П).

### 3.2.3 Синтез донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$

Синтез комплекса X·Py проводили двумя способами. В первом способе синтез проводили путём непосредственного взаимодействия реагентов. Во втором способе кислота Льюиса X образовывалась *in situ*.

Первый способ.

753.6 мг  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (0.676 ммоль) растворили в 30 мл толуола. Образовался коричневый раствор. 0.3 мл пиридина были добавлены к раствору с образованием темно-коричневого прозрачного раствора, после чего раствор был помещён в холодильник при  $-30^\circ\text{C}$ .

На следующий день 20 мл гексана было добавлено в раствор без перемешивания, после чего раствор поместили обратно в холодильник. Кристаллы не сформировались, поэтому растворители испарили в вакууме, а твердый остаток растворили в 15 мл кипящего толуола. Затем к раствору прилили 30 мл толуола без смешивания и поместили в холодильник. Раствор был отфильтрован под аргоном и высушен в вакууме. Выход составил 319 мг (0.267 ммоль, 39.5%). Продукт был охарактеризован ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -142.22$  м. д. (m, o-F),  $\delta = -157.14$  м. д. (dt, J(FF) = 174.3 Гц, J = 20.7 Гц, p-F),  $\delta = -165.35$  м. д. (m, m-F) Рисунок 22П).

Второй способ.

1.793 г  $\text{GaCl}_3$  (10.16 ммоль, 1 экв.) и 10.785 г  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (30.38 ммоль, 3 экв.) растворили в атмосфере аргона в 50 и 150 мл толуола с образованием бесцветного раствора и желтоватой взвеси соответственно. Раствор  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и прилили к нему раствор  $\text{GaCl}_3$ , после чего смесь перемешивали при охлаждении в течение часа. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры в течение часа и грели при  $80 - 90^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через целиты в атмосфере аргона при  $70^\circ\text{C}$ .

Фильтрат разделили на две равные части. К одной из частей прилили 3 мл пиридина. Соединение  $\text{X}\cdot\text{Py}$  было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -147.41$  м. д. (s, o-F),  $\delta = -165.68$  м. д. (dt, J(FF) = 90.7 Гц, J(FF) = 21.2 Гц, p-F),  $\delta = -167.11$  м. д. (dt, J(FF) = 75.5 Гц, J(FF) = 19.8 Гц, m-F) Рисунок 23П). Были предприняты попытки вырастить кристаллы комплекса из раствора путем его охлаждения, слоевания и выпаривания. Из полученного раствора кристаллы  $\text{X}\cdot\text{Py}$  вырастить не удалось. При выпаривании раствора образуется бурое вязкое масло.

Поэтому для определения структуры соединения  $\text{X}\cdot\text{Py}$  был предпринят ряд попыток вырастить кристаллы из растворов в толуоле, дихлорметане и четырёххлористом углероде путём добавления избытка пиридина к раствору кислоты  $\text{X}$  в соответствующем растворителе при различных режимах охлаждения раствора в течение длительного времени. Успехом завершился эксперимент, в котором к раствору 34 мг (31 мкмоль)  $\text{X}$  в 2 мл  $\text{CCl}_4$  приливали 40 мг пиридина (506 мкмоль), после чего раствор постепенно охлаждали до  $-30^\circ\text{C}$  в течение нескольких месяцев. Образовавшиеся бесцветные кристаллы представляют из себя сольват  $\text{X}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{CCl}_4$ . Кристаллы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа.

В других случаях образовывались аморфные или поликристаллические белые осадки, непригодные для РСА. Тем не менее, продукты взаимодействия кислоты  $\text{X}$  с пиридином во всех трёх растворителях были растворены в  $\text{CDCl}_3$  и исследованы методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Во всех спектрах наблюдается один и тот же набор сигналов:  $^1\text{H}$ :  $\delta = 8.62$  м. д. (2H, d, J(HH) = 5.52 Гц, o-H(py)),  $\delta = 8.20$  м. д. (1H, t, J(HH) = 7.76 Гц, p-H(py)),  $\delta = 7.65$  м. д. (2H, dd, J(HH) = 6.22 Гц, J(HH) = 7.70 Гц, m-H(py)),  $\delta = 5.20$  м. д. (s, HN(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>), Рисунок 24П;

$^{19}\text{F}\{\text{H}\}$ :  $\delta = -148.29$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 23.87$  Гц, o-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -153.90$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 11.80$  Гц,  $J(\text{FF}) = 16.89$  Гц, o-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -159.88$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 22.19$  Гц, p-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -162.64$  м. д. (3F, m, p-F и m-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -162.95$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 23.59$  Гц, m-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ ), Рисунок 25П. Сигналы в спектрах принадлежат комплексу  $\text{X}\cdot\text{Py}$  (они заметно отличаются от сигналов как свободной кислоты  $\text{X}$ , так и свободного пиридина) и  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  — продукту его гидролиза (как и исходная кислота, комплекс чрезвычайно чувствителен к влаге). Соотношение интенсивностей сигналов комплекса и продуктов его гидролиза меняется от спектра к спектру и зависит от внешних факторов — герметичности ЯМР-ампулы и времени нахождения её вне инертной атмосферы.

Наличие окраски раствора, образование вязкого масла при выпаривании и принципиально отличные ЯМР-спектры, полученные в первых двух экспериментах, заставляют сделать вывод, что коричневый раствор, полученный в этих опытах, не содержит комплекса  $\text{X}\cdot\text{Py}$ , а, вероятно, представляет из себя сложную смесь продуктов гидролиза кислоты  $\text{X}$ , изучение которых выходит за рамки данной работы. Полученные результаты подчёркивают важность тщательного исключения контакта объектов исследования с кислородом и влагой воздуха.

**Синтез комплекса  $\text{X}\cdot\text{AN}$**  проводили двумя способами. В первом способе синтез проводили путём непосредственного взаимодействия реагентов. Во втором способе кислота Льюиса  $\text{X}$  образовывалась *in situ*.

Первый способ.

748.9 мг  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  (0.672 ммоль) растворили в 35 мл толуола. Образовался коричневый раствор. 0.3 мл ацетонитрила были добавлены в раствор с образованием темно-коричневого прозрачного раствора, после чего раствор был помещён в холодильник при  $-30^\circ\text{C}$ .

На следующий день из раствора выросло небольшое количество мелких кристаллов. 20 мл гексана было добавлено к раствору без перемешивания, после чего раствор поместили обратно в холодильник. Большого количества кристаллов не сформировалось, поэтому растворители испарили в вакууме, а твердый остаток растворили в 15 мл кипящего толуола. Затем к раствору прилили 30 мл толуола без смешивания и поместили в холодильник.

За сутки образовались мелкие кристаллы. Растворитель над кристаллами декантировали, продукт высушили в вакууме. Выход составил 458.7 мг (0.397 ммоль, 59%). Соединение  $\text{X}\cdot\text{AN}$  было охарактеризовано ЯМР-спектроскопией на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -152.44$  м. д. (d,  $J(\text{FF}) = 21.0$  Гц, o-F),  $\delta = -158.73$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 22.1$  Гц, p-F),  $\delta = -161.98$  м. д. (t,  $J(\text{FF}) = 21.2$  Гц, m-F) Рисунок 26П).

Второй способ.

1.793 г  $\text{GaCl}_3$  (10.16 ммоль, 1 экв.) и 10.785 г  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (30.38 ммоль, 3 экв.) растворили в атмосфере аргона в 50 и 150 мл толуола с образованием бесцветного раствора и желтоватой взвеси соответственно. Раствор  $\text{LiN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  охладили до  $-78^\circ\text{C}$  и прилили к нему раствор  $\text{GaCl}_3$ , после чего смесь перемешивали при охлаждении в течение часа. Затем реакционной смеси дали нагреться до комнатной температуры в течение часа и грели при  $80 - 90^\circ\text{C}$  в течение 20 ч. Полученный бурый раствор отфильтровали через целиты в атмосфере аргона при  $70^\circ\text{C}$ .

Фильтрат разделили на две равные части. К одной из частей прилили 3 мл ацетонитрила. Соединение  $\text{X}\cdot\text{AN}$  было охарактеризовано методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -147.46$  м. д. (dd,  $J(\text{FF}) = 45.3$  Гц,  $J(\text{FF}) = 19.8$  Гц, o-F),  $\delta = -165.10$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 190.2$  Гц,  $J(\text{FF}) = 22.1$  Гц, p-F),  $\delta = -166.85$  м. д. (dt,  $J(\text{FF}) = 204.3$  Гц,  $J(\text{FF}) = 21.1$  Гц, m-F), в спектре присутствует сигнал свободной кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ :  $\delta = -154.82$  м. д. (d,  $J(\text{FF}) = 17.1$  Гц, o-F) с относительной интенсивностью 3% Рисунок 27П). Были предприняты попытки вырастить кристаллы комплекса  $\text{X}\cdot\text{AN}$  из раствора путем его охлаждения, слоевания и выпаривания. В течение недели кристаллы вырастить не удалось. При выпаривании раствора образуется бурое вязкое масло.

Сравнение результатов, полученных при синтезе комплекса  $\text{X}\cdot\text{AN}$ , с результатами, полученными при синтезе комплекса  $\text{X}\cdot\text{Pu}$ , позволяют считать, что в описанных выше экспериментах также не удалось получить желаемый продукт  $\text{X}\cdot\text{AN}$ , а полученные растворы содержат сложную смесь продуктов гидролиза кислоты  $\text{X}$ .

Поэтому был проведён ещё один синтез соединения  $\text{X}\cdot\text{AN}$  с целью охарактеризовать его методами РСА и ЯМР-спектроскопии. К раствору 35 мг (31 мкмоль)  $\text{X}$  в 1 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  приливали 41 мг ацетонитрила (1 ммоль), после чего раствор постепенно охлаждали до  $-30^\circ\text{C}$  в течение нескольких недель. Вырастить пригодные для РСА кристаллы не удалось, однако продукт был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  в растворе  $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$ :  $\delta = 5.30$  м. д. (s,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta = 5.20$  м. д. (s,  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ),  $\delta = 2.51$  м. д. (s,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), Рисунок 28П;  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ :  $\delta = -148.68$  м. д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.48$  Гц, o-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -153.88$  м. д. (2F, dd,  $J(\text{FF}) = 6.13$  Гц,  $J(\text{FF}) = 19.37$  Гц, o-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -159.40$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 21.56$  Гц, p-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ )),  $\delta = -162.64$  м. д. (3F, m, p-F и m-F( $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ )),  $\delta = -163.04$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 23.13$  Гц, m-F( $[\text{Ga}\{\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\}_3]$ ), Рисунок 29П. Сходство химических сдвигов сигналов с  $\delta = -148.68$  м. д.,  $\delta = -159.40$  м. д. и  $\delta = -163.04$  м. д. в спектре на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ , с одной стороны, с химическими сдвигами сигналов комплекса  $\text{X}\cdot\text{Pu}$ , а с другой — с химическими сдвигами сигналов комплекса  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Al}\cdot\text{AN}$ , выделенного и структурно охарактеризованного в 2022 г. (комплекс  $\text{X}\cdot\text{AN}$  также был выделен и охарактеризован структурно, однако данные его анализа

методом ЯМР не опубликованы) [120] позволяет отнести их к комплексу  $X \cdot AN$ . Это позволяет интерпретировать сигнал с  $\delta = 2.51$  м. д. в спектре на ядрах  $^1H$  как сигнал протонов ацетонитрила в комплексе с кислотой  $X$ .

**Синтез комплекса  $X \cdot Et_2O$**  проводили путём непосредственного взаимодействия реагентов. К раствору  $X$  добавляли диэтиловый эфир. Поскольку интерес представляла структура образующегося комплекса были предприняты многочисленные попытки вырастить монокристаллы  $X \cdot Et_2O$  из растворов с использованием различных растворителей (толуол, дихлорметан, четырёххлористый углерод) и режимов роста кристаллов. Удачными оказались два эксперимента.

В первом случае к раствору 34 мг (31 мкмоль)  $X$  в 2.5 мл толуола приливали 30 мг (405 мкмоль) диэтилового эфира, после чего раствор охладили до  $-10^\circ C$  в течение суток. Образовавшиеся кристаллы представляют из себя сольват  $X \cdot Et_2O \cdot C_7H_8$ . Во втором случае к раствору 35 мг (31 мкмоль)  $X$  в 1 мл дихлорметана приливали 34 мг (459 мкмоль) диэтилового эфира, после чего раствор охладили до  $-10^\circ C$  в течение двух недель. Образовавшиеся кристаллы соответствуют составу  $X \cdot Et_2O$ . В обоих случаях кристаллы были охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов.

Оба продукта, а также непригодный для РСА образец, полученный при добавлении к 34 мг (31 мкмоль)  $X$  в 2 мл  $CCl_4$  30 мг (405 мкмоль) диэтилового эфира, растворили в  $CDCl_3$  и исследовали методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1H$  и  $^{19}F\{^1H\}$ . Для образцов, полученных из дихлорметана и толуола наблюдалось разложение кислоты Льюиса, видимо, попавшими в систему следами воды:  $^1H$ :  $\delta = 5.30$  м. д. (s,  $CH_2Cl_2$ ),  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(HH) = 7.00$  Гц,  $CH_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(HH) = 7.01$  Гц,  $CH_3$ ), спектр соответствует амину  $(C_6F_5)_2NH$  и некоординированному эфиру, Рисунок 30П;  $^{19}F\{^1H\}$ :  $\delta = -153.88$  м. д. (2F, m, o-F( $HN(C_6F_5)_2$ )),  $\delta = -162.67$  м. д. (3F, m, p-F и m-F( $HN(C_6F_5)_2$ )), Рисунок 31П). Для образца, полученного в растворе  $CCl_4$  наблюдался следующий набор сигналов:  $^1H$ :  $\delta = 3.48$  м. д. (2H, q,  $J(HH) = 7.02$  Гц,  $CH_2$ ),  $\delta = 1.21$  м. д. (3H, t,  $J(HH) = 7.02$  Гц,  $CH_3$ ), спектр соответствует некоординированному эфиру, Рисунок 32П;  $^{19}F\{^1H\}$ :  $\delta = -150.72$  м. д. (2F, d,  $J(FF) = 25.51$  Гц, o-F),  $\delta = -157.71$  м. д. (1F, t,  $J(FF) = 22.35$  Гц, p-F),  $\delta = -160.52$  м. д. (2F, dd,  $J(FF) = 15.57$  Гц,  $J(FF) = 37.23$  Гц, m-F), спектр соответствует свободной кислоте  $X$ , Рисунок 33П). Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что несмотря на наличие комплекса  $X \cdot Et_2O$  в твёрдой фазе, в растворе комплекс полностью диссоциирует на свободные кислоту и основание Льюиса.

Оценка констант равновесия и изменения свободной энергии Гиббса для реакций диссоциации ДА-комплексов кислоты  $X$ , аналогичная той, что была сделана для комплексов кислоты  $II$  в разделе 5.2.1, даёт следующие значения: для комплекса  $X \cdot Py$   $K(dis) < 6 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta_{dis}G^\circ_{298} >$

24 кДж/моль; для комплекса  $X \cdot AN$   $K(\text{dis}) < 7 \cdot 10^{-5}$ ;  $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}_{298} > 24$  кДж/моль; для комплекса  $X \cdot Et_2O$   $K(\text{dis}) > 0.5$ ;  $\Delta_{\text{dis}}G^{\circ}_{298} < 2$  кДж/моль.

Таблица 3 – Химические сдвиги на ядрах  $^{19}\text{F}$  полученных в данной работе кислот Льюиса, их прекурсоров и их донорно-акцепторных комплексов (растворитель —  $\text{CDCl}_3$  (для соединений **VII** и **VIII** — d8-толуол); эталонный сигнал —  $\text{CFCl}_3$ )

Соединение	$\delta(\text{o-F})$ (м. д.)	$\delta(\text{p-F})$ (м. д.)	$\delta(\text{m-F})$ (м. д.)	$\delta(\text{CF}_3)$ (м. д.)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ ( <b>I</b> )	-140.11	-151.17	-160.42	
$\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ ( <b>II</b> )	-142.73	-151.36	-160.46	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al} \cdot \text{Py}$ ( <b>II</b> ·Py)	-140.24	-153.34	-162.22	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ( <b>II</b> · $\text{Et}_2\text{O}$ )	-139.90	-152.89	-162.06	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_2\text{AlC}_2\text{H}_5$ ( <b>III</b> )	-144.84	-154.85	-163.21	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{AN}$ ( <b>III</b> ·AN)	-152.15	-158.50	-161.80	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}] \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ( <b>IV</b> )	-142.26	-157.43	-165.38	
$(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3\text{COH}$ ( <b>V</b> )		-158.57	-131.16	
$\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3]_3$ ( <b>VI</b> )		-164.30	-135.88	
$(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)_3\text{COH}$ ( <b>VII</b> )				-62.58
$\text{Al}[\text{OC}\{\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3\}_3]_3$ ( <b>VIII</b> )				-64.62
$\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ ( <b>IX</b> )	-153.98	-162.95	-162.95	
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ ( <b>X</b> )	-150.73	-157.72	-160.54	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga} \cdot \text{Py}$ ( <b>X</b> ·Py)	-148.29	-159.88	-162.95	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga} \cdot \text{AN}$ ( <b>X</b> ·AN)	-148.68	-159.40	-163.02	

В табл. 3 приведены величины химических сдвигов сигналов ядер  $^{19}\text{F}$  в полученных в настоящей работе соединениях. Из таблицы видно, что для соединений, кислотным центром в которых является атом алюминия, не наблюдается какой-либо закономерности, связывающей положение сигналов в спектре ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  с химическим составом основания Льюиса, связанного с кислотой Льюиса.

Обе кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  **II** и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  **X** образуют устойчивые комплексы с пиридином и ацетонитрилом. Комплексы кислот с диэтиловым эфиром гораздо менее устойчивые: хотя оба они зафиксированы в кристаллическом состоянии, в растворе комплекс **II**· $\text{Et}_2\text{O}$  в значительной степени претерпевает диссоциацию, а комплекс **X**· $\text{Et}_2\text{O}$  диссоциирует полностью. Это согласуется с тем, что кислота Льюиса **II**, согласно величине  $FIA = 555$  кДж/моль, является более сильной, чем кислота Льюиса **X** ( $FIA = 454$  кДж/моль).

### 3.3 Структурные особенности комплексов кислот Льюиса с электронакцепторными перфторированными заместителями

Рассмотрим структуры донорно-акцепторных комплексов, синтезированных и структурно охарактеризованных в настоящей работе [121].

Кристаллическая структура  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{CN}_3$  представлена на рисунке 15. Соединение образует кристаллы с триклинной сингонией, параметры решётки, Å:  $a$  — 12.4730(50);  $b$  — 12.4862(5);  $c$  — 24.3363(9);  $\alpha$  — 92.264(1)°;  $\beta$  — 102.069(1)°;  $\gamma$  — 109.518(1)°; объём ячейки — 3468.7(2) Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$  (полные кристаллографические данные представлены в таблице 1П приложения). Представляет интерес сравнение структуры комплекса  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  с известными из литературы структурами несвязанной кислоты Кёгеля и комплекса  $\text{II} \cdot \text{TГФ}$ . Все три соединения — несвязанная кислота Кёгеля и её комплексы с ТГФ и диэтиловым эфиром образуют кристаллы триклинной сингонии. Комплексы  $\text{II} \cdot \text{TГФ}$  и  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  кристаллизуются в виде кристаллосольватов с соотношением числа молекул комплекса и толуола 1:1. Наличие в структуре молекул растворителя приводит к увеличению объёма ячейки с 2679.32(1) Å<sup>3</sup> для соединения  $\text{II}$  до 3468.7(2) Å<sup>3</sup> для комплекса  $\text{II} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  и 6296.5(5) Å<sup>3</sup> для комплекса  $\text{II} \cdot \text{TГФ} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  (для первых двух соединений  $Z = 2$ , для последнего  $Z = 4$ ) и уменьшению плотности вещества с 2.001 г/см<sup>3</sup> до 1.705 г/см<sup>3</sup> и 1.876 г/см<sup>3</sup> для комплексов с диэтиловым эфиром и ТГФ соответственно.

Кристаллическая структура  $\text{X} \cdot \text{Ru} \cdot 2\text{CCl}_4$  представлена на рисунке 16. Соединение образует кристаллы с моноклинной сингонией, параметры решётки, Å:  $a$  — 11.69570(10);  $b$  — 19.0271(2);  $c$  — 22.7725(3);  $\alpha$  — 90°;  $\beta$  — 92.5950(10)°;  $\gamma$  — 90°; объём ячейки — 5062.5(1) Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho = 1.970$  г/см<sup>3</sup> (полные кристаллографические данные представлены в таблице 1П приложения).

Комплекс кислоты  $\text{X}$  с диэтиловым эфиром кристаллизуется из толуола в виде кристаллосольвата  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ , а из дихлорометана в виде непосредственно  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Первое соединение образует кристаллы с моноклинной сингонией, параметры решётки, Å:  $a$  — 17.7586(2);  $b$  — 12.3373(2);  $c$  — 21.4973(2);  $\alpha$  — 90°;  $\beta$  — 102.8210(10)°;  $\gamma$  — 90°; объём ячейки — 4592.5(1) Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$  (полные кристаллографические данные представлены в таблице 2П приложения). Структура  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  представлена на рисунке 17.  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  образует кристаллы с триклинной сингонией, параметры решётки, Å:  $a$  — 11.8227(7);  $b$  — 12.9245(6);  $c$  — 15.6956(6);  $\alpha$  — 79.932(4)°;  $\beta$  — 76.159(5)°;  $\gamma$  — 73.944(5)°; объём ячейки — 2222.6(2) Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$  (полные кристаллографические данные представлены в таблице 2П). Структура соединения представлена на рисунке 18.

В обоих случаях структуры донорно-акцепторных комплексов очень похожи друг на друга, а также на структуру донорно-акцепторного комплекса  $\text{X} \cdot \text{TГФ}$ , кристаллизующегося так же в виде сольвата  $\text{X} \cdot \text{TГФ} \cdot \text{C}_7\text{H}_8$  [120].

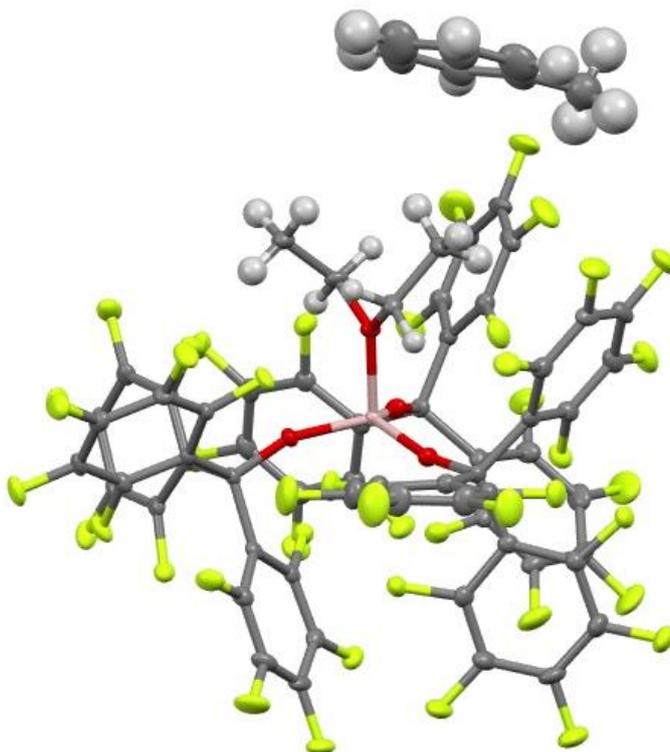


Рисунок 15 – Структура соединения  $[(C_6F_5)_3CO]_3Al \cdot Et_2O \cdot C_6H_5CH_3$  в кристалле

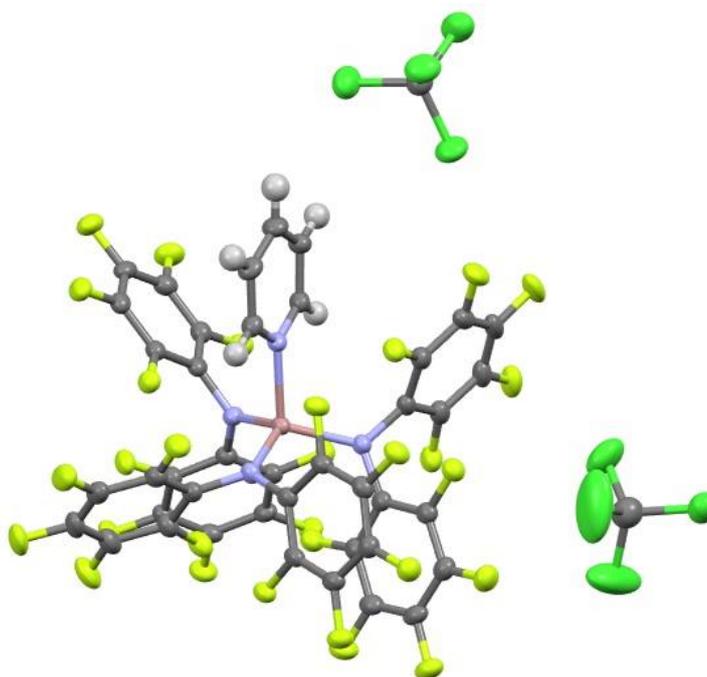


Рисунок 16 – Структура соединения  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Py \cdot 2CCl_4$  в кристалле

Для определения структурных особенностей комплексов кислот Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  с ацетонитрилом, пиридином и диэтиловым эфиром были проанализированы данные, полученные в этой работе, в сравнении с литературными данными для кислот  $Al[N(C_6F_5)_2]_3$ ,  $Al(C_6F_5)_3$  и  $Ga(C_6F_5)_3$  и их комплексов [15,16,18,19,120,122,123]. Сравнение ряда геометрических параметров свободных кислот и их комплексов представлено в табл. 4.

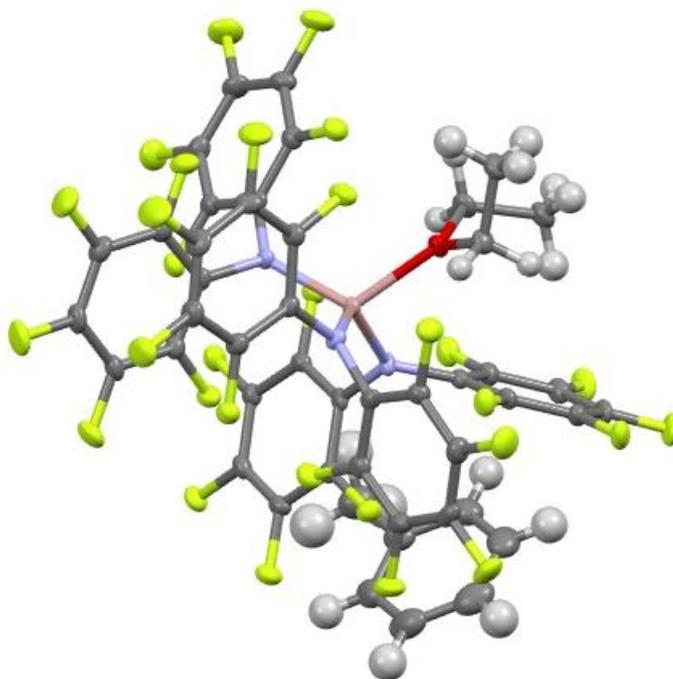


Рисунок 17 – Структура соединения  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O \cdot C_6H_5CH_3$  в кристалле

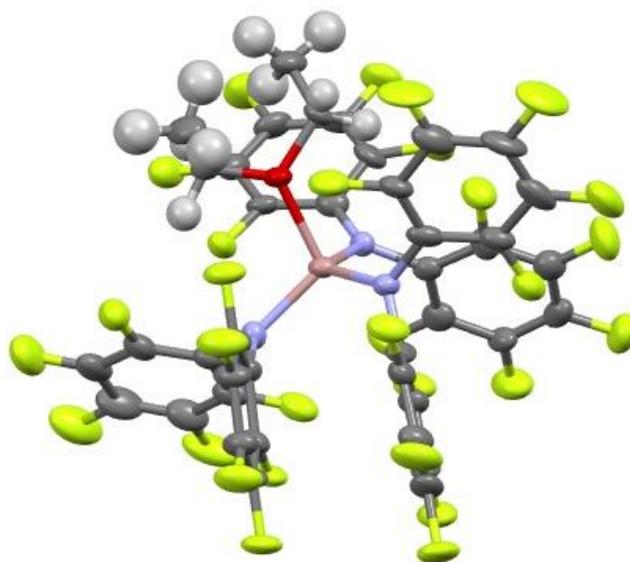


Рисунок 18 – Структура соединения  $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O$  в кристалле

При рассмотрении структурных особенностей выбранных донорно-акцепторных комплексов можно заметить ряд тенденций.

Во всех трёх рассмотренных кислотах Льюиса с кислотным центром на атоме алюминия ( $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ ,  $Al[N(C_6F_5)_2]_3$  и  $Al(C_6F_5)_3$ ) при образовании комплексов практически не меняются длины связей между атомом алюминия и связанными с ним электронакцепторными группами, независимо от того, связи ли это с кислородом, азотом или углеродом. В то же время для кислоты Льюиса X наблюдается значительное удлинение связей Ga–N при переходе от некоординированной кислоты (средняя длина связи — 1.823(5) Å) к донорно-акцепторным

комплексам. Средняя длина связей Ga–N в комплексе с ацетонитрилом составляет 1.879(4) Å, в комплексе с диэтиловым эфиром — 1.902(7) Å, а в комплексе с пиридином — 1.904(3) Å. Таким образом, связи Ga–N удлиняются на 0.056(9) Å в комплексе с ацетонитрилом и 0.08(1) Å — в комплексах с диэтиловым эфиром и пиридином, в то время как для алюминийсодержащих кислот соответствующие средние длины связей увеличиваются не более, чем на 0.022(4) Å. Несмотря на практически одинаковые ковалентные радиусы атомов алюминия и галлия (1.21 и 1.22 Å соответственно [124]), длины донорно-акцепторных связей Ga–Э значительно больше, чем таких же связей Al–Э. Особенно короткими являются донорно-акцепторные связи Al–O, наблюдаемые в комплексах Al[OC(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> и [Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> с диэтиловым эфиром — 1.877(2) Å. В этом случае межатомное расстояние практически равно сумме ковалентных радиусов алюминия и кислорода (1.87(5) Å [124]). Тем не менее, даже в этих соединениях донорно-акцепторная связь Al–O между кислотой и основанием Льюиса на 0.184(3) Å длиннее связей Al–OC(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> в кислоте **II**. В остальных донорно-акцепторных комплексах длина донорно-акцепторной связи заметно превышает сумму ковалентных радиусов соответствующих атомов.

В случае с галлийсодержащими кислотами **X** и Ga(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, для каждой которых известна структура донорно-акцепторных комплексов со всеми рассмотренными основаниями Льюиса, самые короткие донорно-акцепторные связи наблюдаются в комплексах с Et<sub>2</sub>O, однако это можно объяснить просто меньшим размером атома кислорода ( $r_{\text{ков}}(\text{O}) = 0.66(1)$  Å,  $r_{\text{ков}}(\text{N}) = 0.71(1)$  Å [124]). В отличие от очень коротких донорно-акцепторных связей Al–O, донорно-акцепторные связи Ga–O практически не отличаются по длине от донорно-акцепторных связей Ga–N. При этом для кислоты **X** связь Ga–N короче в комплексе с ацетонитрилом (2.009(7) Å), чем в комплексе с пиридином (2.020(3) Å), а для кислоты Ga(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> – в комплексе с пиридином (2.032(2) Å), чем в комплексе с ацетонитрилом (2.047(2) Å), так что однозначно ранжировать рассмотренные основания Льюиса по длине образуемых ими донорно-акцепторных связей в рассмотренных комплексах не удаётся. Ранее уже было показано, что длина связи Al–N в комплексе AlBr<sub>3</sub>·NEt<sub>3</sub> короче, чем в комплексе AlCl<sub>3</sub>·NEt<sub>3</sub>, несмотря на то что хлорид алюминия является более сильной кислотой Льюиса, чем бромид алюминия [125].

Таблица 4 – Экспериментальные структурные параметры кислот **II**, **X**, Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и Ga(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и их комплексов (E = Al, Ga; E' = O в случае кислоты **II**, N в случае кислот **X** и Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> и C в случае кислот Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> и Ga(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; D = O в случае Et<sub>2</sub>O, N в случае Py и AN и F в случае свободных кислот **II** и Al[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>). а – настоящая работа; б – в элементарной ячейке комплекса присутствует пять молекул с несколько отличающимися длинами связей и валентными углами; в – внутримолекулярное взаимодействие Al-F

Соединение \ Параметр	КЧ	R(E-E'), Å	R(E-D), Å	∠(E'-E-E'), °	∠(D-E-E'), °
Al[OC(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> <sup>[18]</sup> (II)	5	1.681(1); 1.697(1); 1.700(1)	2.083(1); 2.153(1) <sup>b</sup>	116.54(7); 118.46(7); 124.99(7)	82.65(5) – 101.35(6)
II·Et <sub>2</sub> O·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>a</sup>	4	1.696(1); 1.705(1); 1.707(1)	1.877(2)	107.99(6); 118.47(7); 119.68(6)	100.41(6); 102.15(6); 104.82(6)
II·Py <sup>[18],6</sup>	4	1.695(3) – 1.719(3)	1.956(3) – 1.974(3)	112.9(1) – 119.3(1)	98.8(1) – 105.4(2)
II·AN·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>[18]</sup>	4	1.684(1); 1.692(1); 1.700(1)	1.943(1)	114.09(5); 115.64(5); 116.79(5)	100.32(5); 101.86(5); 105.10(5)
Al[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>[19]</sup>	5	1.805(2); 1.840(2); 1.843(2)	2.060(1); 2.084(1) <sup>b</sup>	116.23(9); 120.09(9); 123.67(9)	82.08(7) – 97.97(8)
Al[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> ·AN <sup>1/2</sup> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>[18]</sup>	4	1.838(2); 1.839(2); 1.844(2)	1.940(2)	112.45(9); 113.63(9); 117.22(9)	100.90(9); 104.48(9); 106.20(9)
Ga[N(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> <sup>[19]</sup> (X)	3	1.796(5); 1.826(4); 1.848(5)	–	114.3(2); 122.7(2); 123.0(2)	–
X·Et <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	4	1.897(7); 1.907(7); 1.917(6)	2.004(5)	104.2(3); 114.9(3); 124.1(3)	94.3(2); 107.4(2); 111.3(2)
X·Et <sub>2</sub> O·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>a</sup>	4	1.897(2); 1.903(2); 1.907(2)	1.994(1)	103.51(7); 114.21(7); 123.85(8)	93.67(7); 106.41(7); 115.26(7)
X·Py·2CCl <sub>4</sub> <sup>a</sup>	4	1.897(3); 1.907(3); 1.908(3)	2.020(3)	104.1(1); 116.3(1); 124.3(1)	94.9(1); 105.8(1); 110.1(1)
X·AN <sup>1/2</sup> ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> <sup>[19]</sup>	4	1.875(4); 1.876(4); 1.887(4)	2.009(7)	112.7(2); 114.2(2); 118.4(4)	100.2(2); 103.7(2); 105.1(2)
[Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> <sup>[120]</sup>	4	1.960(2) – 1.984(2)	1.962(1); 1.983(5) <sup>b</sup>	113.15(7) – 120.75(7)	91.4(2) – 109.2(2)
Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O <sup>[122]</sup>	4	1.991(2); 1.993(2); 1.998(1)	1.878(1)	108.93(7); 112.34(7); 117.52(7)	101.77(6); 107.58(6); 108.01(6)
Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Py <sup>[123]</sup>	4	1.990(2); 1.993(2); 1.994(2)	1.959(2)	106.84(8); 112.52(8); 118.07(8)	102.81(8); 106.48(8); 109.74(8)
Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Et <sub>2</sub> O <sup>[122]</sup>	4	1.994(2); 1.996(2); 2.000(2)	2.019(2)	113.89(8); 115.40(8); 115.93(8)	97.75(7); 104.66(7); 106.68(7)
Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Py <sup>[123]</sup>	4	1.987(2); 1.987(2); 1.991(2)	2.032(2)	110.87(9); 114.68(9); 116.31(9)	102.25(8); 105.41(8); 105.69(8)
Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·AN <sup>[15]</sup>	4	1.981(2); 1.982(2); 1.985(2)	2.047(2)	112.19(0); 118.53(9); 118.95(9)	99.96(8); 100.62(8); 101.91(8)

В свободных алюминийсодержащих кислотах Льюиса атом алюминия увеличивает своё координационное число за счёт взаимодействия с атомами фтора пентафторфенильных колец, образуя короткие контакты Al-F 2.060(1) — 2.153(1) Å, что на 15 — 20% длиннее суммы ковалентных радиусов Al и F, равной 1.78(7) Å [124]. При этом в случае кислот  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Al[N(C_6F_5)_2]_3$  координационный полиэдр представляет из себя тригональную бипирамиду с плоским фрагментом, содержащим атом алюминия и три связанных с ним атома (кислорода или азота) и двумя орто-атомами фтора перфторфенильных колец в аксиальных положениях. В случае кислоты  $Al(C_6F_5)_3$  в твёрдой фазе образуется димер, в котором у атома алюминия тригонально-пирамидальное окружение. Однако и в этом случае атом алюминия и три связанных с ним атома углерода остаются практически в одной плоскости (сумма углов C–Al–C больше 350°). В случае кислоты **X** атом галлия образует короткие контакты сразу с шестью атомами фтора (координационный полиэдр – искажённая трёхшапочная тригональная призма), однако они значительно длиннее (63 — 73% от суммы ковалентных радиусов), чем в случае с алюминием – межатомные расстояния Ga-F около трёх, а не двух ангстрем.

В любом случае, атом элемента 13-й группы в свободных кислотах Льюиса находится в тригональном, тригонально-пирамидальном или тригонально-бипирамидальном окружении (при этом в третьем случае длины связей атома элемента 13-й группы с атомами фтора в аксиальных положениях на 12 — 24% больше, чем с атомами кислорода и азота в экваториальных положениях). Во всех рассмотренных донорно-акцепторных комплексах координационное число алюминия или галлия — 4, однако окружение атома далеко от тетраэдрического. Углы E'–E–E' (E = Al, Ga; E' = O, N, C) внутри акцепторного фрагмента комплекса значительно больше тетраэдрических, часто приближаются к 120° и близки к соответствующим углам в свободных кислотах (сумма трёх валентных углов составляет 340 — 345°), а два из трёх углов D–E–E' (E = Al, Ga; E' = O, N, C; D = O, N), соответственно, значительно меньше тетраэдрических, в случае комплексов кислоты **X** один из углов приближается к 90°. 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.

Особенность кислоты  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  **X** — это внутримолекулярное  $\pi$ -взаимодействие между шестью пентафторфенильными кольцами, попарно расположенными практически в параллельно на расстоянии порядка 3.5 Å. Эта особенность частично сохраняется и в комплексах кислоты **X** — в каждом из них два из шести пентафторфенильных колец располагаются параллельно друг другу, также подобное  $\pi$ -взаимодействие наблюдается в димере  $[Al(C_6F_5)_3]_2$ , хотя в этой молекуле расстояние между плоскостями колец больше —

порядка 3.65 Å, а сами они заметно сдвинуты друг относительно друга. Примечательно, что в комплексах  $X \cdot Ru$  и  $X \cdot Et_2O$  расстояния между пентафторфенильными кольцами даже меньше, чем в свободной кислоте – примерно 3.2 — 3.25 Å.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при образовании донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  и их аналоги претерпевают значительные структурные изменения, сопровождающиеся изменением совокупности внутримолекулярных взаимодействий, при этом полная структурная перестройка кислотных фрагментов комплексов с образованием тетраэдрического окружения вокруг атома 13-й группы не происходит. Для определения вкладов энергий структурной перестройки кислот Льюиса в энергии диссоциации их ДА-комплексов были проведены квантово-химические расчёты.

### 3.4 Квантово-химические расчёты донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$

Для определения структурных и термодинамических характеристик комплексов кислоты Льюиса  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  с пиридином и ацетонитрилом по нашей просьбе А. В. Помогаевой были проведены квантово-химические расчёты. Расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16 [126]. Геометрия всех соединений была оптимизирована методом функционала плотности M06-2X [127] с использованием базисного набора 6-311++G(2d,p) [128]. Для всех соединений была получена оптимизированная геометрия, отвечающая минимуму на поверхности потенциальной энергии. Оптимизированные структуры симметричной конфигурации кислоты Льюиса (точечная группа  $D_3$ ) и ее комплексов с ацетонитрилом (точечная группа  $C_3$ ) и пиридином (точечная группа  $C_1$ ) представлены на рисунке 19 [129].

Структура  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  дополнительно стабилизирована за счет попарного  $\pi$ -сопряжения бензольных колец  $N(C_6F_5)_2$  групп. Это сопряжение проявляется как в структуре молекулы  $Ga[N(C_6F_5)_3]_3$  в кристалле [19], так и в оптимизированной структуре в газовой фазе (Рисунок 19а). Оптимизированная геометрия свободной кислоты в газовой фазе хорошо согласуется с экспериментальными данными в кристалле [19].

Схема молекулярных орбиталей ДА-комплекса приведена на рисунке 20. Энергия молекулярной орбитали, значительный вклад в которую (около 50%) вносит неподелённая пара на атоме азота основания Льюиса (ВЗМО-2,  $-12.17$  эВ для AN и ВЗМО-1,  $-8.81$  эВ для Ru) при изменении геометрии от свободного основания Льюиса до основания Льюиса в

комплексе с  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  повышается на 0.02 (AN) и 0.11 (Py) эВ. В НСМО свободного  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  значительный вклад (около 32%) вносит вакантная орбиталь галлия, причём при перестройке акцепторного фрагмента в геометрию комплекса вклад этой орбитали увеличивается до 57 — 60%. При этом энергия НСМО в пирамидализованном фрагменте понижается по сравнению с энергией симметричной молекулы на 1.3 эВ (комплекс с ацетонитрилом) и на 1.8 эВ (комплекс с пиридином). Такие энергетические изменения способствуют образованию комплекса и свидетельствует о более эффективном комплексообразовании с пиридином.

Поскольку пиридин (донорное число 33.1 [109]) является более сильным донором, чем ацетонитрил (донорное число 14.1 [109]) то вполне закономерно, что энтальпия диссоциации комплекса с пиридином более эндотермична (табл. 5). Это согласуется с большей пирамидализацией акцепторного фрагмента при комплексообразовании, о чём можно судить по уменьшению суммы валентных углов N-Ga-N в фрагменте  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .

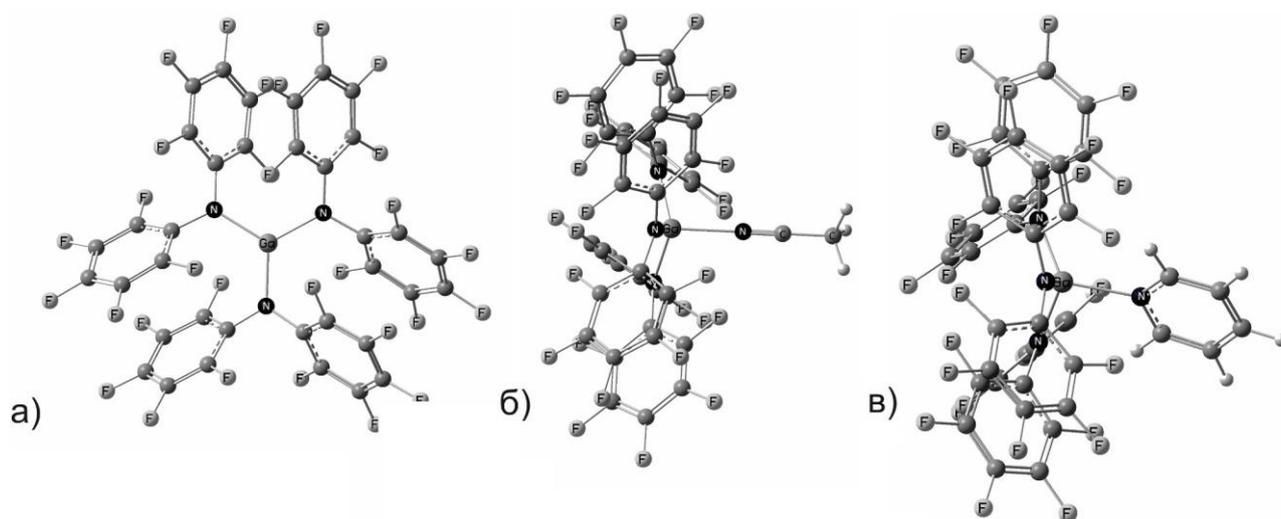


Рисунок 19 – Оптимизированные геометрии (а) кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , (б) её комплекса с ацетонитрилом и (в) её комплекса с пиридином. Уровень теории M06-2X/6-311++G(2d,p)

Стерическое напряжение (обусловленное в том числе и взаимодействием атомов фтора с атомами водорода пиридина), связанное с образованием комплекса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  отражается как в заметно большей величине энергии перестройки  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  фрагмента  $E_{\text{пер}}(\text{A})$ , так и в большей длине донорно-акцепторной связи Ga-N в  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$  (табл. 5). По-видимому, именно более короткая донорно-акцепторная связь обуславливает больший перенос заряда с донорного на акцепторный фрагменты в комплексе с ацетонитрилом ( $q_{\text{ПЗ}} = 0.18 \text{ e}^-$ ), чем в комплексе с пиридином ( $q_{\text{ПЗ}} = 0.16 \text{ e}^-$ ). Таким образом, величины переноса заряда и длины донорно-акцепторной связи свидетельствуют о большей склонности



экспериментальной структуре наблюдаются гораздо более короткие связи Ga-N, чем в расчётной: 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 газофазной молекулой может быть обусловлено межмолекулярным взаимодействием [130]. Существенная разница наблюдается и в значениях валентных углов. В расчётной структуре углы N-Ga-N, где ни один из атомов азота не принадлежит пиридиновому кольцу, составляют 111.04°, 111.21° и 114.17°, а их сумма — 336.4°. В экспериментальной структуре углы составляют 104.09°, 116.30° и 124.34°, а их сумма — 344.7°, что уже ближе к 360°, чем к сумме трёх 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 расчёты предсказывают значения 100.25°, 100.45° и 119.14°, то есть два угла заметно меньше тетраэдрических, но один близок к 120°, в то время как в экспериментальной структуре наблюдаются величины углов 94.92°, 105.76° и 110.11°, то есть наоборот, один из углов лишь менее, чем на 1° превышает тетраэдрический, а другой угол близок к 90°. При этом расчёты предсказывают сохранение π-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.

Таким образом, были синтезированы и охарактеризованы донорно-акцепторные комплексы II·Py, II·Et<sub>2</sub>O, X·Py, X·AN, X·Et<sub>2</sub>O. Следующим этапом работы является использование кислот Льюиса II и X в синтезе стабилизированного кислотами Льюиса фосфанилалана.

### **3.5 Квантово-химические расчёты возможности стабилизации кислотами Льюиса мономерных оснований Льюиса EН<sub>2</sub>E'Н<sub>2</sub> (E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb)**

Важным практическим применением сильных кислот и суперкислот Льюиса является донорно-акцепторная стабилизация неустойчивых соединений, в частности, соединений вида EН<sub>2</sub>E'Н<sub>2</sub> (E = B, Al, Ga; E' = P, As, Sb). Поскольку задача стабилизации подобным соединений только кислотой Льюиса до сих пор не решена, прежде чем приступить к ней, необходимо выбрать как потенциально наиболее эффективно стабилизирующие кислоты Льюиса, так и наиболее перспективные для стабилизации основания Льюиса.

По нашей просьбе А. В. Помогаевой и А. С. Лисовенко были выполнены квантово-химические расчёты кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , оснований Льюиса вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) и их комплексов. Расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16 [126]. Геометрия всех соединений была оптимизирована методом функционала плотности B3LYP-D3 [131–133] с использованием базисного набора def2-TZVP [134]. Для всех соединений была получена оптимизированная геометрия, отвечающая минимуму на поверхности потенциальной энергии. Для соединений также был проведён анализ частот колебаний и вычислены термодинамические характеристики, однако для кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  эти расчёты провести не удалось в связи с ограничениями на объём оперативной памяти, требуемый для расчёта столь сложных систем.

Нами был проведён анализ полученных данных. Рассчитанные геометрические параметры кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и их комплексов представлены в таблице 6 [135].

Из данных, представленных в табл. 6 можно сделать следующие выводы:

1. Длина донорно-акцепторной связи  $\text{M}-\text{E}'$  ( $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) в ряду комплексов вида  $\text{LA} \cdot \text{E}'\text{H}_2\text{EH}_2$  возрастает в ряду  $\text{E}' = \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$  на 0.1 — 0.25 Å, и в ряду  $\text{E} = \text{Al} < \text{Ga} < \text{B}$  на 0.01 — 0.06 Å.

2. Средняя длина связей  $\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{Ga}-\text{N}$  в комплексах каждой из кислот Льюиса с основанием Льюиса вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$  на 0.01 — 0.07 Å больше, чем в некоординированной кислоте Льюиса, и при изменении элемента  $\text{E}'$  возрастает в ряду  $\text{Sb} < \text{As} < \text{P}$ , а при изменении элемента  $\text{E}$  — в ряду  $\text{B} < \text{Ga} < \text{Al}$ .

3. Сумма углов  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  и  $\text{N}-\text{Ga}-\text{N}$  в комплексах каждой из кислот Льюиса с основанием Льюиса вида  $\text{E}\text{H}_2\text{E}'\text{H}_2$  меньше, чем в некоординированной кислоте Льюиса, и при изменении элемента  $\text{E}$  уменьшается в ряду  $\text{B} > \text{Ga} > \text{Al}$ .

4. Самые короткие донорно-акцепторные связи образуются в комплексах кислоты Кроссинга  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ , длины донорно-акцепторных связей в комплексах кислот  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  сопоставимы, их значения находятся в интервале 2.5 — 2.9 Å.

5. Наибольшее изменение геометрии окружения центрального атома кислоты при комплексообразовании наблюдается для комплексов кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , что может свидетельствовать о повышенной энергии перестройки для этой кислоты, и как следствие — пониженной энергии диссоциации на компоненты и стабильности её комплексов по отношению к диссоциации на кислоту и основание Льюиса.

Таблица 6 – Расчётные геометрические параметры кислот  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и их комплексов. Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP

Донор	r ДА-связи, Å	Средняя длина связи Al-O (Ga-N), Å	$\Delta r$ связи Al-O (Ga-N), Å	$\Sigma$ углов O-Al-O (N-Ga-N), °	$\Delta\Sigma$ углов O-Al-O (N-Ga-N), °
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$					
Her		1.6987		353.7	
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	2.4764	1.7092	0.0105	347.9	5.8
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	2.5723	1.7053	0.0066	345.5	8.3
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	2.4222	1.7171	0.0184	343.7	10.1
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	2.5087	1.7166	0.0179	342.7	11.1
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	2.7108	1.7154	0.0167	343.3	10.4
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	2.4326	1.7135	0.0148	341.8	11.9
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	2.5258	1.7115	0.0128	345.2	8.6
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	2.7388	1.7095	0.0108	345.7	8.1
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$					
Her		1.6933		355.0	
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	2.5585	1.7174	0.0241	351.6	3.3
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	2.6654	1.7151	0.0218	352.4	2.5
$\text{BH}_2\text{SbH}_2$	2.9077	1.7119	0.0187	353.3	1.7
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	2.4830	1.7276	0.0343	348.5	6.4
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	2.5833	1.7254	0.0322	349.3	5.7
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	2.8051	1.7235	0.0302	350.3	4.7
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	2.5024	1.7229	0.0296	349.1	5.9
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	2.6133	1.7207	0.0275	350.4	4.6
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	2.8500	1.7170	0.0238	351.6	3.4
LA = $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$					
Her		1.8649		360	
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	2.5507	1.9146	0.0497	342.8	17.2
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	2.6456	1.9122	0.0473	343.6	16.4
$\text{BH}_2\text{SbH}_2$	2.8523	1.9117	0.0468	343.0	17.0
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	2.4668	1.9312	0.0663	338.3	21.7
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	2.5595	1.9292	0.0642	338.8	21.2
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	2.7580	1.9317	0.0668	337.5	22.5
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	2.4910	1.9249	0.0600	339.8	20.2
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	2.5885	1.9228	0.0579	340.6	19.4
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	2.7935	1.9232	0.0583	340.1	19.9

Были рассчитаны энергетические характеристики молекул: энергии свободной кислоты  $E(\text{LA})$  и основания Льюиса  $E(\text{LB})$  в оптимизированной геометрии, энергии кислоты  $E_{\text{reorg}}(\text{LA})$  и основания Льюиса  $E_{\text{reorg}}(\text{LB})$  в геометрии, в которой они находятся в комплексах и энергии донорно-акцепторных комплексов. Из полученных данных для каждого донорно-акцепторного комплекса можно рассчитать два энергетических параметра, которые количественно характеризуют стабильность комплекса: энергию диссоциации комплекса на свободные кислоту и основание Льюиса  $\Delta_{\text{dis}}E$  и энергию донорно-акцепторной связи  $E_{DA}$

$$\Delta_{\text{dis}}E = E(\text{LA} \cdot \text{LB}) - E(\text{LA}) - E(\text{LB}) \quad (16);$$

$$E_{DA} = E(\text{LA} \cdot \text{LB}) - E_{\text{reorg}}(\text{LA}) - E_{\text{reorg}}(\text{LB}) \quad (17),$$

а также энергии перестройки молекул кислоты и основания Льюиса из геометрии свободного состояния в геометрию, которую фрагменты принимают в комплексе  $\Delta_{\text{reorg}}E(\text{LA})$  и  $\Delta_{\text{reorg}}E(\text{LB})$ . Эти параметры будут соотноситься между собой согласно уравнению (18):

$$E_{DA} = \Delta_{\text{dis}}E + \Delta_{\text{reorg}}E(\text{LA}) + \Delta_{\text{reorg}}E(\text{LB}). \quad (18)$$

Кроме того, были рассчитаны энергии ВЗМО донора и НСМО акцептора как для оснований и кислот Льюиса в свободном состоянии, так и для геометрии, в которой кислота и основание Льюиса находятся в донорно-акцепторном комплексе. Разность между разницей в энергии ВЗМО основания Льюиса и НСМО кислоты Льюиса в свободном состоянии  $E_{\text{gap}}$  и разницей в энергии НСМО кислоты Льюиса и ВЗМО основания Льюиса в геометрии, соответствующей донорно-акцепторному комплексу,  $E'_{\text{gap}}$  обозначена как  $\Delta E_{\text{gap}}$ , и является ещё одним параметром, по значению которого можно судить о взаимодействии между кислотой и основанием Льюиса (Рисунок 20). В табл. 7 приведены энергетические параметры донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с основаниями Льюиса вида  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ).

Энергия диссоциации комплекса на компоненты в большей степени зависит от элемента 15-й группы в основании Льюиса, чем от элемента 13-й группы. Энергия диссоциации уменьшается в рядах  $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$  и  $\text{Al} > \text{Ga} > \text{B}$ . Энергия донорно-акцепторной связи в комплексах, характеристики которых представлены в табл. 7 варьируется в пределах 130 — 244 кДж/моль для кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ , 123 — 228 кДж/моль для кислоты Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и 110 — 220 кДж/моль для кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ . Наиболее прочная связь для всех кислот наблюдается в комплексе с  $\text{AlH}_2\text{PH}_2$ , наименее прочная — в комплексе с  $\text{BH}_2\text{SbH}_2$ . В целом, прочность образуемых связей сопоставима для комплексов всех трёх кислот Льюиса со всеми девятью основаниями Льюиса, хотя наиболее прочные связи образует кислота Кроссинга  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ .

Таблица 7 – Расчётные энергетические параметры кислот  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и их комплексов. Уровень теории B3LYP-D3/def2-TZVP

Донор	$\Delta_{\text{dis}}E$ , кДж/моль	$E_{\text{DA}}$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{georg}}E(\text{LA})$ , кДж/моль	$\Delta_{\text{georg}}E(\text{LB})$ , кДж/моль	$\Delta E_{\text{gap}}$ , эВ
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$					
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	88.7	148.1	54.3	5.0	3.57
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	84.8	144.2	53.2	6.2	3.42
$\text{BH}_2\text{SbH}_2$	68.8	129.5	52.6	8.1	3.13
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	130.2	243.8	81.3	32.3	2.38
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	114.1	232.0	81.8	36.1	2.27
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	87.1	203.8	80.5	36.1	2.13
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	120.2	207.7	67.1	20.4	2.62
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	105.0	186.1	61.6	19.5	2.60
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	80.1	156.8	58.8	17.9	2.53
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$					
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	71.9	145.0	64.0	9.1	4.18
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	68.3	140.7	63.4	9.0	4.02
$\text{BH}_2\text{SbH}_2$	50.0	122.6	63.7	8.9	3.75
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	116.5	228.4	84.8	27.1	3.15
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	103.2	217.1	84.1	29.7	3.05
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	73.5	188.3	84.6	30.2	2.92
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	104.7	198.9	77.2	17.0	3.35
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	92.3	186.7	75.3	19.1	3.28
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	65.2	156.2	72.6	18.4	3.24
LA = $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$					
$\text{BH}_2\text{PH}_2$	41.1	125.3	76.5	7.8	3.20
$\text{BH}_2\text{AsH}_2$	39.1	122.5	75.5	7.8	3.04
$\text{BH}_2\text{SbH}_2$	25.9	110.1	76.1	8.1	2.74
$\text{AlH}_2\text{PH}_2$	86.3	220.1	99.1	34.7	2.05
$\text{AlH}_2\text{AsH}_2$	75.0	213.5	99.3	39.3	1.91
$\text{AlH}_2\text{SbH}_2$	51.4	196.8	102.4	43.0	1.67
$\text{GaH}_2\text{PH}_2$	73.7	183.1	89.3	20.1	2.29
$\text{GaH}_2\text{AsH}_2$	62.9	174.1	88.5	22.7	2.20
$\text{GaH}_2\text{SbH}_2$	40.3	153.5	89.5	23.7	2.04

Из данных, представленных в табл. 6 также видно, что для всех рассмотренных комплексов в энергию донорно-акцепторной связи энергия перестройки кислоты Льюиса вносит значительно больший вклад, чем энергия перестройки основания Льюиса. Наибольшей

энергией перестройки из трёх кислот Льюиса обладает кислота  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  ( $\Delta_{\text{reorg}}E(\text{LA}) = 76$  —  $102$  кДж/моль), что согласуется с наибольшим изменением геометрических параметров этой кислоты при переходе из свободного состояния в донорно-акцепторный комплекс. Все рассмотренные кислоты Льюиса обладают высокой энергией перестройки, однако при комплексообразовании это компенсируется высокой прочностью образующихся донорно-акцепторных связей, вследствие чего все рассмотренные комплексы обладают энергией диссоциации большей  $25$  кДж/моль.

Эффективность образования донорно-акцепторных комплексов может быть также оценена по величине разницы между энергией ВЗМО донора и НСМО акцептора: чем ближе по энергии находятся орбитали, тем прочнее образуемая связь. Реорганизация кислоты и основания Льюиса при комплексообразовании приводит к понижению энергии НСМО кислоты Льюиса и повышению энергии ВЗМО основания в геометрии комплекса, поэтому даже более важной является разница между энергиями граничных орбиталей в реорганизованном состоянии. Небольшое изменение этой разницы в процессе реорганизации  $\Delta E_{\text{gap}}$  свидетельствует о стерических затруднениях, препятствующих образованию донорно-акцепторной связи. Наибольшее изменение разницы энергий между ВЗМО основания Льюиса и НСМО кислоты Льюиса при структурной перестройке наблюдается для кислоты Кроссинга  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ . В то время как разница между энергией НСМО свободной кислоты Кроссинга и энергией ВЗМО оснований Льюиса для неё максимальна ( $5.5$  —  $6.1$  эВ), в геометрии комплекса эта разница уменьшается на  $2.1$  —  $3.6$  эВ. Наибольшее значение  $\Delta E_{\text{gap}}$  наблюдается для кислоты Кёгеля  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  (до  $4.23$  эВ в комплексе с  $\text{BH}_2\text{PH}_2$ ). Из-за этого, несмотря на высокое значение FIA кислоты Кёгеля, энергии диссоциации комплексов кислоты Кёгеля с основаниями Льюиса вида  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) относительно невелики. Причиной этого является малое понижение энергии НСМО кислоты Льюиса при комплексообразовании ( $0.6$  —  $0.9$  эВ для  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  против  $2.1$  —  $3.6$  эВ для  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ) из-за стерических препятствий, создаваемых более объёмными заместителями  $\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

Тем не менее, расчётные энергии диссоциации всех рассмотренных донорно-акцепторных комплексов положительны, что позволяет предположить существование и возможность выделения этих донорно-акцепторных комплексов. Для оценки энергий диссоциации соединений вида  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ), стабилизированных и кислотой, и основанием Льюиса, на кислоту Льюиса и соединение  $\text{LB} \cdot \text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$  нами была использована ECW-модель.

### 3.6 Применение ECW-модели для оценки способности кислот Льюиса стабилизировать соединения $LB \cdot EH_2E'H_2$ ( $LB = SMe_2, NMe_3$ ; $E = B, Al, Ga$ ; $E' = P, As, Sb$ )

Квантово-химическими методами для комплексов ряда кислот Льюиса с основаниями вида  $LB \cdot EH_2E'H_2$  ( $LB = SMe_2, NMe_3$ ;  $E = B, Al, Ga$ ;  $E' = P, As, Sb$ ) были рассчитаны энтальпии диссоциации комплексов на компоненты — свободные кислоту и основание. Наличие рассчитанных энтальпий диссоциации комплексов позволяет применить в отношении этих данных ECW-модель. В табл. 8 представлены расчётные энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов ряда кислот Льюиса с основаниями Льюиса вида  $LB \cdot EH_2E'H_2$  ( $LB = SMe_2, NMe_3$ ;  $E = B, Al, Ga$ ;  $E' = P, As, Sb$ ).

Для всех представленных в табл. 8 кислот и оснований параметр  $W$  в ECW-модели равен 0. Согласно ECW модели, параметры  $E_{LB}$  и  $C_{LB}$  основания Льюиса можно рассчитать, зная энтальпии диссоциации комплексов этого основания Льюиса с двумя кислотами Льюиса  $\Delta_{dis1}H$  и  $\Delta_{dis2}H$  и параметры этих кислот  $E_{LA1}$ ,  $E_{LA2}$ ,  $C_{LA1}$  и  $C_{LA2}$  по формулам:

$$C_B = \frac{\Delta_{dis2}H - \frac{\Delta_{dis1}H \cdot E_{LA2}}{E_{LA1}}}{C_{LA2} - \frac{C_{LA1} \cdot E_{LA2}}{E_{LA1}}} \quad (12);$$

$$E_B = \frac{\Delta_{dis1}H - C_{LB} \cdot C_{LA1}}{E_{LA1}} \quad (13),$$

а параметры  $E_{LA}$  и  $C_{LA}$  кислоты Льюиса можно рассчитать, зная энтальпии диссоциации комплексов этой кислоты Льюиса с двумя основаниями Льюиса  $\Delta_{dis1}H'$  и  $\Delta_{dis2}H'$  и параметры этих оснований  $E_{LB1}$ ,  $E_{LB2}$ ,  $C_{LB1}$  и  $C_{LB2}$  по формулам:

$$C_A = \frac{\Delta_{dis2}H' - \frac{\Delta_{dis1}H' \cdot E_{B2}}{E_{B1}}}{C_{B2} - \frac{C_{B1} \cdot E_{B2}}{E_{B1}}} \quad (14);$$

$$E_A = \frac{\Delta_{dis1}H' - C_A \cdot C_{B1}}{E_{B1}} \quad (15).$$

В качестве реперных кислот Льюиса были выбраны  $AlCl_3$  и  $GaCl_3$ . Были использованы рассчитанные энтальпии диссоциации их комплексов с пиридином ( $E_{LB} = 1.78$ ,  $C_{LB} = 3.54$ ) и ацетонитрилом ( $E_{LB} = 1.64$ ,  $C_{LB} = 0.71$ ) [86]. Значения энтальпии диссоциации составили  $\Delta_{dis}H^\circ_{298}(AlCl_3 \cdot AN) = 83.7$  кДж/моль,  $\Delta_{dis}H^\circ_{298}(GaCl_3 \cdot AN) = 69.5$  кДж/моль,  $\Delta_{dis}H^\circ_{298}(AlCl_3 \cdot Py) = 123.8$  кДж/моль и  $\Delta_{dis}H^\circ_{298}(GaCl_3 \cdot Py) = 115.9$  ккал/моль. Исходя из этих данных, параметры  $E_A$  и  $C_A$  для  $AlCl_3$  и  $GaCl_3$  были определены по формулам (14) и (15) равными  $E_A(AlCl_3) = 10.97$ ,  $C_A(AlCl_3) = 2.84$ ,  $E_A(GaCl_3) = 8.62$  и  $C_A(GaCl_3) = 3.49$  соответственно. Следует отметить, что поскольку в оригинальных работах Р. Драго в качестве единиц измерения энтальпии диссоциации использовались ккал/моль, то и значения параметров  $E$  и  $C$  подобраны так, чтобы

размерность произведений  $E_A E_B$  и  $C_A C_B$  была равна ккал/моль. В данной работе в качестве единиц измерения энтальпии диссоциации используются кДж/моль, однако параметры  $E$  и  $C$  для удобства сравнения с параметрами, полученными Р. Драго так же подбирались, чтобы размерность произведений  $E_A E_B$  и  $C_A C_B$  была равна ккал/моль.

Таблица 8 – Расчётные энтальпии диссоциации  $\Delta_{\text{dis}} H_{298}^{\circ}$  (кДж/моль) донорно-акцепторных комплексов оснований Льюиса вида  $LB \cdot EH_2 E' H_2$  ( $LB = SMe_2, NMe_3$ ;  $E = B, Al, Ga$ ;  $E' = P, As, Sb$ ) с рядом кислот Льюиса

	BH <sub>3</sub>	AlH <sub>3</sub>	GaH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	GaF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	GaBr <sub>3</sub>	BMe <sub>3</sub>	AlMe <sub>3</sub>	GaMe <sub>3</sub>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	162	132	121	76	169	181	97	156	152	135	155	146	58	102	90	101	158	145
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	149	133	125	81	168	180	83	154	151	117	153	145	70	106	96	94	156	145
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	145	135	129	93	163	178	72	149	149	101	147	144		109	102	91	151	144
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	153	128	117	72	165	222	109	152	148	128	166	158	52	100	88	96	158	145
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	131	119	111	71	153	166	85	139	137	102	153	147		93	84	76	145	134
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	117	109	104	71	137	153	59	123	124	76	134	133		84	78	65	128	122
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	138	112	101	56	148	167	91	135	131	94	148	140	37	83	72	79	140	127
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	115	102	94	55	135	148	66	122	119	83	121	128		76	67	57	127	119
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	100	92	87	54	118	134	40	104	105	56	114	113		67	61	47	109	103
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	196	167	156	112	206	219	133	194	190	153	192	184	92	137	124	136	196	183
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	183	168	159	113	205	218	119	191	189	156	190	183	100	140	129	130	194	183
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	176	166	161	121	197	214	105	183	185	139	182	179	113	139	132	115	186	179
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	189	165	154	109	203	215	148	209	207	166	206	199	88	136	124	136	194	181
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	168	157	148	106	191	205	124	196	196	141	194	189		130	120	119	182	172
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	153	145	140	105	174	191	99	176	181	115	174	174		120	113	102	165	158
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	161	135	124	79	172	184	115	176	174	133	173	166	59	107	95	105	162	150
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	138	126	117	77	160	173	91	162	162	107	160	155	68	99	90	87	150	139
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	123	114	109	76	142	158	65	142	146	80	139	139	72	89	83	70	131	124

Основное уравнение ECW-модели (9) можно записать в матричном виде

$$[E_A C_A] \begin{bmatrix} E_B \\ C_B \end{bmatrix} = \Delta_{\text{dis}} H_{298}^{\circ} (A \cdot B) \quad (16).$$

В таком виде уравнение можно записать сразу для набора кислот и оснований Льюиса:

$$\begin{bmatrix} E_{A1} C_{A1} \\ \dots \\ E_{Ai} C_{Ai} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{B1} \dots E_{Bj} \\ C_{B1} \dots C_{Bj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta H(A1 \cdot B1) \dots \Delta H(A1 \cdot Bj) \\ \dots \\ \Delta H(Ai \cdot B1) \dots \Delta H(Ai \cdot Bj) \end{bmatrix} \quad (17).$$

Уравнение (17) обычно не имеет точного решения в силу невозможности достоверно смоделировать зависимость энтальпии диссоциации двумя параметрами. В таком случае

можно найти приближённое решение оптимизацией (минимизацией) заданной целевой функции. Это задача многомерной оптимизации, которая может быть решена методом Пауэлла с помощью пакета программного обеспечения SciPy [136]. Метод позволяет находить локальные минимумы целевой функции.

Целевая функция была нами задана в следующем виде:

$$f(E_{A1} \dots E_{An}, C_{A1} \dots C_{An}, E_{B1} \dots E_{Bn}, C_{B1} \dots C_{Bn}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \sqrt{(\Delta H_{ij} - [E_{Ai} E_{Bj} + C_{Ai} C_{Bj}])^2} \quad (18).$$

Такая целевая функция соответствует минимизации среднеквадратичного отклонения (ошибки) рассчитанной энтальпии диссоциации от истинного (экспериментального) значения этих энтальпий. Найденные таким образом значения параметров представлены в табл. 9, рассчитанные по уравнению (9) энтальпии диссоциации комплексов представлены в табл. 10, а значения ошибок при определении энтальпий диссоциации при расчёте по уравнению (9) с использованием полученных параметров представлены в табл. 11 [137].

Таблица 9 – Параметры кислот и оснований Льюиса, обеспечивающие наименьшую среднеквадратичную ошибку при определении энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов

Кислота Льюиса	$E_A$	$C_A$	Основание Льюиса	$E_B$	$C_B$
$BH_3$	5.61	6.95	$SMe_2 \cdot BH_2PH_2$	12.31	11.48
$AlH_3$	1.14	10.20	$SMe_2 \cdot BH_2AsH_2$	11.65	11.62
$GaH_3$	3.18	7.41	$SMe_2 \cdot BH_2SbH_2$	10.88	11.78
$BF_3$	0.50	6.79	$SMe_2 \cdot AlH_2PH_2$	12.66	11.59
$AlF_3$	4.15	9.87	$SMe_2 \cdot AlH_2AsH_2$	10.93	10.53
$GaF_3$	5.91	9.43	$SMe_2 \cdot AlH_2SbH_2$	9.46	9.55
$BCl_3$	2.77	5.33	$SMe_2 \cdot GaH_2PH_2$	11.27	9.57
$AlCl_3$	10.97	2.84	$SMe_2 \cdot GaH_2AsH_2$	9.42	8.93
$GaCl_3$	8.62	3.49	$SMe_2 \cdot GaH_2SbH_2$	8.15	7.82
$BBr_3$	3.72	6.12	$NMe_3 \cdot BH_2PH_2$	14.60	15.00
$AlBr_3$	7.61	5.80	$NMe_3 \cdot BH_2AsH_2$	14.21	15.00
$GaBr_3$	4.55	8.57	$NMe_3 \cdot BH_2SbH_2$	13.14	15.00
$BMe_3$	0.50	5.51	$NMe_3 \cdot AlH_2PH_2$	15.00	15.00
$AlMe_3$	0.50	8.61	$NMe_3 \cdot AlH_2AsH_2$	14.99	13.62
$GaMe_3$	2.95	5.29	$NMe_3 \cdot AlH_2SbH_2$	13.34	12.57
$B(C_6F_5)_3$	2.83	5.28	$NMe_3 \cdot GaH_2PH_2$	14.13	11.45
$Al(C_6F_5)_3$	4.78	8.42	$NMe_3 \cdot GaH_2AsH_2$	12.68	10.66
$Ga(C_6F_5)_3$	2.02	10.46	$NMe_3 \cdot GaH_2SbH_2$	10.99	9.54

Таблица 10 – Энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов, определённые по уравнению (9) с использованием параметров кислот и оснований Льюиса, обеспечивающих наименьшую среднеквадратичную ошибку (кДж/моль)

Кислота Льюиса																		
Основание Льюиса	BH <sub>3</sub>	AlH <sub>3</sub>	GaH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	GaF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	GaBr <sub>3</sub>	BMe <sub>3</sub>	AlMe <sub>3</sub>	GaMe <sub>3</sub>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	149	131	124	84	164	181	95	168	146	116	160	154	69	105	97	95	156	145
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	146	132	123	85	163	178	94	161	141	114	156	152	70	106	96	94	154	145
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	143	132	122	85	161	175	93	153	135	113	151	150	70	107	94	93	151	145
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	152	133	126	85	167	184	97	172	150	118	164	157	70	106	99	97	158	147
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	134	120	113	77	149	164	86	150	131	105	144	140	64	96	88	86	141	132
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	119	108	101	70	134	146	77	131	115	94	127	125	57	87	78	77	126	119
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	130	110	107	71	141	157	82	151	131	101	141	133	58	88	84	82	134	123
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	115	102	96	65	127	140	74	129	112	90	124	119	54	82	75	74	120	112
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	100	89	84	57	111	12	64	112	98	78	107	104	47	72	65	64	105	98
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	186	170	157	109	209	228	120	203	178	146	198	195	90	136	122	120	196	186
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	184	169	156	109	207	226	119	198	174	145	195	193	90	136	121	119	194	186
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	178	168	153	108	203	219	116	187	166	141	187	188	89	136	118	116	189	183
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	188	170	159	109	210	230	121	207	182	148	201	197	90	137	124	122	198	187
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	179	156	148	100	197	217	114	203	177	139	193	185	82	125	116	114	186	173
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	162	143	135	92	179	197	104	182	159	127	174	168	76	115	106	104	170	158
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	159	133	130	85	172	192	100	188	162	123	174	162	70	106	102	100	164	148
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	145	123	119	79	158	176	92	169	146	112	158	149	65	98	94	92	150	137
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	128	110	106	70	140	155	81	148	128	99	139	132	58	88	83	81	133	122

Среднее значение абсолютной величины ошибки (табл. 11) составляет 5.2 кДж/моль, медианное — 4.0 кДж/моль, стандартное отклонение ошибки — 6.7 кДж/моль.

Таким образом, данная параметризация позволяет получить значение энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов в среднем с достаточно высокой точностью ( $\pm 5$  кДж/моль), однако для значительной части комплексов ошибка превышает 15 кДж/моль, а максимальная ошибка достигает 40 кДж/моль. Также можно сделать вывод о том, что энтальпии донорно-акцепторных комплексов некоторых кислот и оснований Льюиса удаётся менее точно предсказывать с использованием полученных параметров. В частности, большие абсолютные значения ошибок наблюдаются для комплексов борсодержащих кислот Льюиса.

Таблица 11 – Ошибки (в кДж/моль) в определении по уравнению (9) энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов с использованием параметров кислот и оснований Льюиса, обеспечивающих наименьшую среднеквадратичную ошибку. Жирным выделены ошибки, превышающие 1 ккал/моль

Кислота Льюиса	Основание Льюиса																	
	BH <sub>3</sub>	AlH <sub>3</sub>	GaH <sub>3</sub>	BF <sub>3</sub>	AlF <sub>3</sub>	GaF <sub>3</sub>	BCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	GaCl <sub>3</sub>	BBr <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	GaBr <sub>3</sub>	BMe <sub>3</sub>	AlMe <sub>3</sub>	GaMe <sub>3</sub>	B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Al(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	Ga(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	<b>-13</b>	-0.8	3.1	<b>8.1</b>	-4.5	0.1	-1.7	<b>12</b>	<b>-5.8</b>	<b>-19</b>	<b>5.3</b>	<b>8.4</b>	<b>11</b>	3.1	<b>7.0</b>	<b>-5.6</b>	-2.5	-0.1
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	-2.9	-1.2	-2.0	3.7	-5.0	-1.6	<b>11</b>	<b>6.8</b>	<b>-10</b>	-2.5	3.1	<b>7.5</b>	-0.2	-0.1	-0.2	0.3	-2.5	-0.1
SMe <sub>2</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	-2.1	-2.5	<b>-7.2</b>	<b>-7.6</b>	-1.6	-2.6	<b>21</b>	3.8	-14	<b>12</b>	4.1	<b>6.4</b>		-2.1	<b>-7.6</b>	1.9	0.1	1.1
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	-1.5	<b>4.7</b>	<b>9.0</b>	<b>13</b>	2.0	<b>-38</b>	<b>-12</b>	<b>20</b>	1.5	<b>-9.9</b>	-2.4	-1.1	<b>18</b>	<b>6.2</b>	<b>11</b>	1.0	0.1	1.7
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	3.4	0.8	1.7	<b>5.9</b>	-3.7	-2.1	1.3	<b>11</b>	<b>-6.1</b>	3.1	<b>-8.8</b>	<b>-7.1</b>		3.1	3.9	<b>10</b>	<b>-4.2</b>	-1.9
SMe <sub>2</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	2.4	-0.8	-3.2	-1.4	-3.5	<b>-7.0</b>	<b>18</b>	<b>7.9</b>	<b>-9.1</b>	<b>18</b>	<b>-6.6</b>	<b>-8.2</b>		3.0	0.4	<b>12</b>	-2.4	-3.1
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	<b>-8.3</b>	-1.5	<b>5.7</b>	<b>15</b>	<b>-6.7</b>	<b>-10</b>	<b>-8.8</b>	<b>16</b>	-0.4	<b>6.6</b>	<b>-6.7</b>	<b>-6.7</b>	<b>21</b>	<b>5.1</b>	<b>12</b>	3.4	<b>-5.5</b>	<b>-4.2</b>
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	-0.1	-0.2	2.0	<b>10</b>	<b>-7.8</b>	<b>-8.1</b>	7.6	6.7	<b>-6.6</b>	6.7	2.5	<b>-8.7</b>		<b>5.6</b>	<b>8.0</b>	<b>17</b>	<b>-6.8</b>	<b>-6.7</b>
SMe <sub>2</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	0.1	-2.9	-3.2	3.2	<b>-6.9</b>	<b>-12</b>	<b>24</b>	7.6	<b>-7.5</b>	<b>22</b>	<b>-6.6</b>	<b>-8.9</b>		<b>4.5</b>	<b>4.4</b>	<b>17</b>	<b>-4.2</b>	<b>-4.8</b>
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	<b>-9.9</b>	2.7	1.4	-2.8	2.7	<b>8.8</b>	<b>-13</b>	<b>8.7</b>	<b>-12</b>	<b>-6.8</b>	<b>6.1</b>	<b>11</b>	-2.0	-0.5	-1.6	<b>-16</b>	0.0	3.3
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	1.0	1.2	-2.8	-4.0	2.1	<b>7.5</b>	0.3	<b>7.5</b>	<b>-14</b>	<b>-11</b>	<b>5.2</b>	<b>10</b>	<b>-10</b>	-3.7	<b>-7.8</b>	<b>-11</b>	0.2	2.5
NMe <sub>3</sub> ·BH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	2.0	2.0	-8.2	<b>-13</b>	<b>5.6</b>	<b>5.2</b>	<b>11</b>	3.7	<b>-19</b>	1.8	<b>5.0</b>	<b>9.3</b>	<b>-24</b>	-3.2	<b>-14</b>	1.3	3.1	<b>4.3</b>
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	-0.6	<b>5.1</b>	4.7	0.4	<b>7.4</b>	<b>15</b>	<b>-27</b>	-1.9	<b>-25</b>	<b>-18</b>	<b>-4.8</b>	-2.3	2.2	0.7	-0.4	<b>-14</b>	4.0	<b>6.1</b>
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	<b>11</b>	-1.0	0.5	<b>-6.0</b>	<b>5.7</b>	<b>12</b>	<b>-9.9</b>	7.2	<b>-19</b>	-1.8	-0.9	-4.1		<b>-5.2</b>	-3.8	<b>-4.7</b>	<b>4.3</b>	0.6
NMe <sub>3</sub> ·AlH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	<b>9.1</b>	-1.6	-4.6	<b>-13</b>	<b>5.4</b>	<b>6.4</b>	<b>4.9</b>	<b>6.0</b>	<b>-22</b>	<b>12</b>	0.4	<b>-5.7</b>		<b>-5.1</b>	<b>-7.2</b>	2.0	<b>4.5</b>	0.3
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub>	-2.2	-2.0	5.7	<b>5.8</b>	-0.3	7.6	<b>-15</b>	<b>12</b>	<b>-12</b>	<b>-10</b>	1.0	-3.6	<b>11</b>	-1.3	<b>7.2</b>	<b>-4.6</b>	2.0	-1.8
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> AsH <sub>2</sub>	<b>7.2</b>	-2.8	2.2	1.7	-2.1	2.5	0.9	<b>7.3</b>	<b>-16</b>	5.4	-1.7	<b>-6.0</b>	-2.9	-0.9	3.8	<b>5.1</b>	0.3	-2.0
NMe <sub>3</sub> ·GaH <sub>2</sub> SbH <sub>2</sub>	<b>4.9</b>	<b>-4.2</b>	-3.5	<b>-5.8</b>	-2.2	-3.1	<b>16</b>	<b>5.6</b>	<b>-18</b>	<b>19</b>	0.0	<b>-7.3</b>	<b>-14</b>	-1.4	-0.2	11	1.8	-2.1

Мы предполагаем, что причиной таких аномалий является то, что значительный вклад в значения энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов борсодержащих кислот вносит энтальпия перестройки кислоты Льюиса из плоской геометрии свободной кислоты в тетраэдрическую конфигурацию в комплексе, которая не учитывается ECW-моделью. Таким образом, определение величин энтальпии диссоциации комплексов борсодержащих кислот с помощью ECW-модели приводит к значительным ошибкам.

Это обстоятельство также препятствует применению ECW-модели для предсказания энтальпии диссоциации комплексов с кислотами Льюиса Al[OC(CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>, Al[OC(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> и Ga[N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, так как, как было показано в разделе 4.5, для этих кислот энергии перестройки составляют 50 — 100 кДж/моль.

Тем не менее, основываясь на результатах квантово-химических расчётов, приведённых в разделе 4.5, можно предположить возможность стабилизации соединений вида EH<sub>2</sub>E'H<sub>2</sub> (E =

B, Al, Ga; E' = P, As, Sb) кислотами Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ . Наиболее стабильным по отношению к диссоциации на компоненты и, следовательно, перспективным для экспериментального получения является ДА-комплекс  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{PH}_2\text{AlH}_2$ , поэтому именно его получению посвящён следующий раздел.

### 3.7 Опыт по синтезу мономерного фосфанилалана, стабилизированного кислотой Кёгеля

Синтез фосфанилаланов, стабилизированных кислотой Льюиса проводили методом метатезиса, хорошо зарекомендовавшем себя при синтезе стабилизированных одновременно кислотами и основаниями Льюиса пниктогенилборанов (Рисунок 2, стр. 6) [35].

Методика была модифицирована нами для получения фосфанилалана, стабилизированного только кислотой Льюиса (Рисунок 21). Для получения стабилизированного фосфанилалана необходимо параллельно осуществить синтез литированного фосфина, стабилизированного кислотой Льюиса и моногалогензамещённого алана, а затем осуществить их взаимодействие. Было проведено два эксперимента.

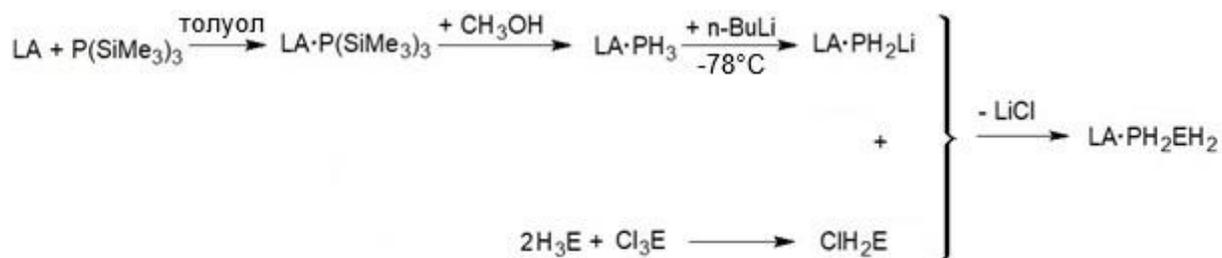


Рисунок 21 – Предложенная методика синтеза фосфанилаланов и -галланов, стабилизированных только кислотой Льюиса. E = Al, Ga.

#### Первый эксперимент.

##### Синтез $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ .

650 мг  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}$  (0.403 ммоль) растворили в 35 мл толуола. К раствору прилили 0.13 мл  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  (112 мг, 0.45 ммоль). Раствор перемешивали в течение часа, затем дали осесть образовавшемуся осадку, декантировали толуол и растворили осадок в 35 мл ТГФ. Полученный раствор охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  и  $^{31}\text{P}$  ( $^{19}\text{F}$ -спектр представлен на рисунке 34П,  $^{31}\text{P}$ -спектр представлен на рисунке 35П:  $\delta = -45.9$  м.д.,  $\delta = -244.4$  м. д.).

### Опыт по синтезу комплекса II·РН<sub>3</sub>.

В полученный в предыдущем опыте раствор прилили 1 мл метанола (0.79 г, 0.025 моль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение часа. Полученный раствор охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>19</sup>F (в спектре два набора сигналов, соответствующих, предположительно, свободной кислоте Кёгеля и её комплексу с P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 1)  $\delta = -140.6$  м.д. (o-F),  $\delta = -155.2$  м. д. (p-F),  $\delta = -163.9$  м. д. (m-F); 2)  $\delta = -141.2$  м.д. (o-F),  $\delta = -156.8$  м. д. (p-F),  $\delta = -164.7$  м. д. (m-F) Рисунок 36П) и <sup>31</sup>P (в спектре не наблюдается сигналов, Рисунок 37П). После испарения растворителя в вакууме был получен белый порошок массой 320 мг. Небольшое количество (~5 мг) порошка растворили в дейтеробензоле, однако в ЯМР-спектре полученного раствора на ядрах <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F и <sup>31</sup>P наблюдался только сигнал растворителя. ЯМР-исследование было повторено для образца с большей концентрацией (~30 мг продукта, насыщенный раствор в дейтеробензоле): <sup>1</sup>H ( $\delta = 3.55$  м. д.,  $\delta = 3.32$  м. д.,  $\delta = 1.70$  м. д.,  $\delta = 1.41$  м. д., Рисунок 38П), <sup>19</sup>F ( $\delta = -140.7$  м.д. (o-F),  $\delta = -151.1$  м. д. (p-F),  $\delta = -161.0$  м. д. (m-F) сигналы соответствуют свободной кислоте Кёгеля, Рисунок 39П) и <sup>31</sup>P (в спектре не наблюдается сигналов, Рисунок 40П).

Таким образом, ЯМР-спектры показывают только наличие свободной кислоты Кёгеля и небольшого количества комплекса кислоты Льюиса II с трис-триметилсилилфосфином, который впоследствии разлагается, из чего можно предположить, что образующийся в результате метанолиза фосфин не образует прочного комплекса с кислотой Кёгеля, а улетучивается из раствора.

### Второй эксперимент.

#### Опыт по синтезу II·РН<sub>3</sub>.

582 мг [(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>CO]<sub>3</sub>Al (0.36 ммоль) растворили в 20 мл толуола. К раствору прилили 0.1 мл P(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (86 мг, 0.34 ммоль). Раствор перемешивали в течение часа, затем дали осесть образовавшемуся осадку и оставили на ночь в холодильнике при -30°C. Из раствора выросли кристаллы, среди которых было найдено небольшое количество монокристаллов чистой кислоты Кёгеля (II). Остальные кристаллы оказались сростками микрокристаллов, непригодными для рентгеноструктурного анализа. Растворитель над кристаллами декантировали и растворили их в 20 мл ТГФ. В раствор прилили 1 мл метанола (0.79 г, 0.025 моль), после чего реакционную смесь перемешивали в течение часа. Полученный раствор охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>19</sup>F, <sup>31</sup>P и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. В спектрах <sup>31</sup>P и <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} наблюдается два сигнала ( $\delta = -4.0$  м. д. (d, J(PH) = 712.8 Гц),  $\delta = -10.4$  м. д. (s), Рисунок 42П и 43П). Величины химического сдвига и спин-спинового взаимодействия характерны для

соединений фосфора с кислородом, что может свидетельствовать о попадании в раствор кислорода и влаги воздуха, окисливших фосфин, при перенесении раствора в ЯМР-ампулу. В спектре на ядрах  $^{19}\text{F}$  два набора сигналов, соответствующих, предположительно, свободной кислоте Кёгеля и её комплексу с  $\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$ . Первый набор:  $\delta = -140.6$  м.д. (o-F),  $\delta = -156.5$  м.д. (p-F),  $\delta = -166.0$  м.д. (m-F); второй набор:  $\delta = -141.3$  м.д. (o-F),  $\delta = -159.2$  м.д. (p-F),  $\delta = -167.4$  м.д. (m-F); а также два сигнала  $\delta = -158.2$  м.д. (p-F),  $\delta = -166.8$  м.д. (m-F), которые соответствуют еще одному комплексу кислоты Кёгеля (с фосфином или фосфиноксидом), третий сигнал, соответствующий атомам фтора в орто-положении, накладывается на сигнал свободной кислоты (Рисунок 41П).

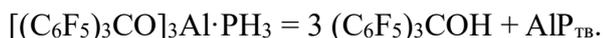
На основании наличия в спектре сигнала свободной кислоты Кёгеля был сделан вывод о том, что реакция прошла не до конца. Поэтому растворитель испарили в вакууме (образовались бесцветные кристаллы), добавили еще 15 мл толуола и 1 мл метанола и перемешивали реакционную смесь при нагревании до  $50^\circ\text{C}$  в течение полутора часов. Полученный раствор охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -140.6$  м.д. (o-F),  $\delta = -155.4$  м.д. (p-F),  $\delta = -164.1$  м.д. (m-F) сигналы соответствуют свободной кислоте Кёгеля Рисунок 44П) и  $^{31}\text{P}$  ( $\delta = -10.4$  м.д. Рисунок 45П). Сигнал в спектре на ядрах  $^{31}\text{P}$ , предположительно, отвечает соединению  $(\text{SiMe}_3)_3\text{PO}$ .

Таким образом, можно предположить, что при метанолизе комплекса  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{P}(\text{SiMe}_3)_3$  происходит образование комплекса  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{PH}_3$ , который быстро разлагается с образованием свободной кислоты Кёгеля и газообразного фосфина, покидающего зону реакции.

### **Опыт по прямому взаимодействию кислот Льюиса с фосфином.**

Для проверки этой гипотезы было осуществлено прямое взаимодействие фосфина с раствором кислоты  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ . Через раствор 225 мг  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}$  (0.14 ммоль) в 16 мл толуола в течение получаса пропускали ток фосфина, полученного гидролизом фосфида кальция, и осушенного над оксидом фосфора. О протекании реакции свидетельствовало появление жёлтой окраски раствора. После окончания реакции растворитель был испарён в вакууме. Оставшийся жёлто-серый порошок был проанализирован методами ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового и рентгено-флуоресцентного анализа. Спектр ЯМР на ядрах  $^{19}\text{F}$  в растворе  $\text{CDCl}_3$  (Рисунок 46П) показывает отсутствие в образце кислоты  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}$ , все сигналы отвечают  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$  ( $\delta = -140.11$  м.д. (2F, dt,  $J(\text{FF}) = 23.56$  Гц,  $J(\text{FF}) = 4.84$  Гц, o-F),  $\delta = -151.15$  м.д. (1F, tt,  $J(\text{FF}) = 21.60$  Гц,  $J(\text{FF}) = 3.88$  Гц, p-F),  $\delta = -160.37$  м.д. (2F, td,

$J(\text{FF}) = 21.1$  Гц,  $J(\text{FF}) = 4.8$  Гц, m-F)), в спектре на ядрах  $^1\text{H}$  также присутствует сигнал с  $\delta = 4.24$  м. д., соответствующий  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ , в спектре на ядрах  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  в диапазоне химических сдвигов  $-200$  —  $200$  м. д. сигналы отсутствуют. Порошкограмма образца (Рисунок 47П) показывает наличие в нём единственной кристаллической фазы –  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ . Рентгено-флуоресцентный анализ образца показывает наличие в нём фосфора. Исходя из полученных данных сделан вывод о том, что разложение комплекса  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{PH}_3$  происходит не на компоненты, а по реакции



При этом фосфид алюминия образуется в аморфном состоянии. Таким образом, происходит фосфолиз кислоты Кёгеля [138].

Аналогичным образом был поставлен эксперимент с кислотой  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ . Через раствор кислоты в толуоле в течение нескольких минут пропускали ток сухого фосфина. Затем растворитель испарили в вакууме, сухой остаток был охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . Спектр на ядрах  $^1\text{H}$  содержит сигнал с  $\delta = 5.204$  м. д., соответствующий амину  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ . Спектр на ядрах  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$  содержит пять сигналов:  $\delta = -150.10$  м.д. (2F, d,  $J(\text{FF}) = 20.33$  Гц, o-F кислоты),  $\delta = -153.92$  м. д. (2F, m, o-F амина),  $\delta = -158.00$  м. д. (1F, t,  $J(\text{FF}) = 21.34$  Гц, p-F кислоты),  $\delta = -160.92$  м. д. (2F, t,  $J(\text{FF}) = 20.65$  Гц, m-F кислоты),  $\delta = -162.70$  м. д. (3F, m, m-F и p-F амина) (Рисунок 48П). Соотношение интенсивностей сигналов кислоты и амина составляет 1:0.4. Отсутствие в спектре каких бы то ни было сигналов, помимо сигналов свободной кислоты и амина позволяет сделать вывод о том, что комплекс  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{PH}_3$  медленно образуется в растворе (на это указывает неполнота протекания реакции) и затем быстро претерпевает разложение аналогично комплексу  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{PH}_3$ .

Гораздо быстрее происходит фосфолиза кислот протекает их гидролиз. В аналогичном эксперименте к раствору кислоты Кёгеля в толуоле добавлялась одна капля дистиллированной воды, затем растворитель отгонялся и сухой остаток был исследован методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$  и  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ . В результате исследования было установлено, что кислота Кёгеля при этом полностью разложилась (ЯМР-спектр идентичен приведённому ранее ЯМР-спектру  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ ).

С практической точки зрения данный опыт показывает важность самой тщательной изоляции исследуемых веществ от малейших следов влаги. Однако из полученных данных можно сделать и более фундаментальные выводы. В своих работах [13,70] Греб приводит, в

частности, для кислот  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  расчётные данные по величинам сродства не только к фторид-, хлорид-, гидрид- и метил-анионам, но и к аммиаку и воде. Квантово-химическими методами возможно рассчитать энтальпию диссоциации донорно-акцепторных комплексов  $\text{LA}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LA}\cdot\text{NH}_3$ , которая будет положительной для рассматриваемых кислот. Следовательно, эти донорно-акцепторные комплексы будут устойчивы по отношению к диссоциации на свободные кислоту и основание Льюиса. Однако сложная структура кислот Льюиса, входящих в состав этих комплексов является причиной того, что они могут вступать в дополнительные взаимодействия, помимо донорно-акцепторного, даже с такими простыми основаниями Льюиса как вода, фосфин и, вероятно, аммиак. Результатом этих взаимодействий, как показывает эксперимент, может быть быстрое разложение донорно-акцепторных комплексов. Таким образом, рассматриваемые комплексы  $\text{LA}\cdot\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{LA}\cdot\text{NH}_3$  являются в значительной степени гипотетическими, существующими только короткое время в качестве интермедиатов. Из это следует вывод о том, что положительные значения сродства суперкислот Льюиса к воде, аммиаку, а также ряду других молекулярных оснований Льюиса, например, фосфину, не позволяют сделать вывод об устойчивости донорно-акцепторных комплексов этих суперкислот Льюиса с этими основаниями Льюиса по отношению к реакциям гидролиза, аммонолиза и т.п.

Как было рассмотрено выше, сочетание перфторированных ароматических заместителей с атомами элементов 13-й группы позволяет получить более стабильные кислоты Льюиса, чем при использовании перфторалкильных заместителей. Однако, данный эксперимент показывает, что и кислоты Льюиса, с заместителями, не способствующими внутримолекулярной перегруппировке в свободной кислоте Льюиса, оказываются нестабильными при взаимодействии с основаниями, содержащими атомы водорода, способными взаимодействовать с электронакцепторными группами на атомах элементов 13-й группы.

Поскольку синтез фосфанилалана, стабилизированного кислотой Кёгеля по выбранной при обзоре литературы методики не удался, было принято решение проверить возможность дополнительной стабилизации соединений вида  $\text{H}_2\text{EE}'\text{H}_2\cdot\text{LB}$  кислотой Кёгеля путём прямого взаимодействия кислоты Кёгеля с фосфанилбораном  $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ .

### **Опыт по взаимодействию фосфанилборана $\text{PH}_2\text{BH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$ с кислотой Кёгеля (II).**

Комплекс фосфанилборана с триметиламином был любезно предоставлен Оливером Хегеном (университет Регенсбурга, Германия).

В колбе растворили 175 мг (0.108 ммоль) кислоты Кёгеля (**II**) в 10 мл толуола. К раствору прилили 0.23 мл раствора  $\text{RN}_2\text{BH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в гексане (0.475М, 0.109 ммоль). Реакционную смесь перемешивали в течение часа при комнатной температуре. В результате реакции выпал белый аморфный осадок. После декантации растворителя осадок растворили в ТГФ. Растворы охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{19}\text{F}$  ( $\delta = -141.2$  м.д. (o-F),  $\delta = -156.3$  м. д. (p-F),  $\delta = -164.2$  м. д. (m-F), Рисунок 49П). Спектр соответствует спектру комплекса кислоты Кёгеля с ТГФ [15]. Спектр на ядрах  $^{31}\text{P}$  оказался неинформативен из-за отсутствия сигналов.

Проведение аналогичного синтеза в растворе ТГФ, в котором образуется донорно-акцепторный комплекс **II**·ТГФ, также не привело к образованию стабилизированного кислотой Кёгеля фосфанилборана. Однако, полученные данные позволяют заключить, что в осадок выпадает именно кислота Кёгеля или её комплекс с ТГФ, а не спирт  $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ . По этой причине можно утверждать, что наблюдается не образование комплекса с дальнейшей внутримолекулярной реакцией, а именно отсутствие взаимодействия между кислотой Кёгеля и стабилизированным триметиламином фосфанилбораном.

Таким образом, показано, что кислота Кёгеля не образует донорно-акцепторных комплексов с фосфинобораном, стабилизированным триметиламином.

Причиной отсутствия взаимодействия между кислотой Кёгеля с основаниями Льюиса, подобными стабилизированному фосфанилборану, является комбинация стерической нагруженности самой кислоты Кёгеля и объёмного основания Льюиса.

## 4 Заключение

В настоящей работе исследованы кислоты Льюиса элементов 13-й группы с объёмными перфторированными заместителями и их донорно-акцепторные комплексы. Основное внимание было уделено кислотам Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  и их комплексам с молекулярными основаниями Льюиса.

В работе синтезированы и охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии и рентгено-структурного анализа ДА-комплексы кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с пиридином, ацетонитрилом и диэтиловым эфиром. ДА-комплексы  $\text{LA} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  являются наименее прочными и диссоциируют в растворе на компоненты.

Полученные в настоящей работе данные не позволяют установить зависимостей между силой основания Льюиса и спектральными и структурными характеристиками его комплекса с кислотой Льюиса. Меньшая степень диссоциации комплекса  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  по сравнению с комплексом  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga} \cdot \text{Et}_2\text{O}$  свидетельствует о том, что по отношению к молекулярным донорам кислота Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  является более сильной, чем  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ , что согласуется с её большим значением FIA. Также косвенным подтверждением того, что кислота  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  является более сильной, являются меньшие длины ДА-связей в её ДА-комплексах по сравнению с аналогичными длинами ДА-связей в комплексах кислоты  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ .

Геометрия атома 13-й группы в ДА-комплексах, более близкая к тригонально-пирамидальной, чем к тетраэдрической, свидетельствует о существенных затруднениях при комплексообразовании, связанных с перестройкой кислоты из геометрии свободного состояния в геометрию комплекса. При этом частично изменяется характер внутримолекулярных взаимодействий в кислоте Льюиса. Результаты квантово-химических расчётов подтверждают высокие значения энергии перестройки кислот Льюиса при комплексообразовании и их влияние на энергии диссоциации ДА-комплексов. Также квантово-химические расчёты показывают существование дополнительных взаимодействий между атомами объёмных заместителей в кислотах и основаниях Льюиса. Эти особенности кислот Льюиса с объёмными электронакцепторными заместителями делают невозможным предсказание энергий диссоциации их ДА-комплексов при помощи ECW-модели, не учитывающей стерические факторы и наличие дополнительных взаимодействий.

Разложение кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  при их взаимодействии с фосфином на фосфид элемента 13-й группы и спирт  $\text{HOC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и амид  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  соответственно показывает, что донорно-акцепторные комплексы этих кислот могут

диссоциировать не только на свободные кислоту и основание Льюиса. Следовательно, необходимо учитывать альтернативные реакции разложения донорно-акцепторного комплекса при использовании средства кислоты Льюиса к выбранному основанию Льюиса в качестве количественной меры льюисовской кислотности.

Исходя из обнаруженных приведённых выше закономерностей, можно заключить, что простые модели, описывающие взаимодействие кислоты Льюиса с основанием Льюиса только как образование донорно-акцепторной связи, построенные на экспериментальных данных о взаимодействии кислот и оснований Льюиса, не обладающих объёмными заместителями, способными взаимодействовать друг с другом, и обладающие хорошей объяснительной и предсказательной силой для ДА-комплексов таких кислот и оснований Льюиса, не подходят для описания ДА-комплексов, образованных кислотами и основаниями Льюиса, обладающими объёмными заместителями, такими как, например,  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ .

Для объяснения и предсказания химического поведения кислот Льюиса, содержащих объёмные заместители, необходимо учитывать возможные взаимодействия этих заместителей как между собой, так и с основанием Льюиса.

Таким образом, можно сформулировать следующие основные результаты и выводы работы:

1. Предложены новые, модифицированные методики синтеза кислот Льюиса с перфторированными электронакцепторными заместителями. Синтезированы 6 кислот Льюиса, из которых 4 синтезированы впервые. Все полученные кислоты Льюиса охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии. Использование предложенных методик позволяет синтезировать ряд кислот Льюиса, при переходе от одного члена которого к последующему величина ГИА плавно меняется в пределах от 370 до 540 кДж/моль, что позволяет получать кислоты Льюиса с заранее выбранной силой.

2. Синтезировано 10 донорно-акцепторных комплексов, 7 из них впервые. Методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов впервые определены структурные характеристики трёх соединений. Для комплекса  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$  были охарактеризованы две кристаллические структуры, отвечающие как самому комплексу, так и его кристаллосольвату с толуолом.

3. На основании данных ЯМР-спектроскопии, свидетельствующих о диссоциации комплексов кислот Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3 \cdot Et_2O$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot Et_2O$  в растворе, и результатов квантово-химических расчётов показано, что кислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  и  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  образуют с пиридином и ацетонитрилом более прочные комплексы, чем с диэтиловым эфиром.

4. Квантово-химическими методами оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии диссоциации 346 донорно-акцепторных газофазных комплексов кислот Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ ,  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ ,  $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$ ,  $\text{EH}_3$ ,  $\text{EF}_3$ ,  $\text{ECl}_3$ ,  $\text{EBr}_3$ ,  $\text{E}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  ( $\text{E} = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ) с пиридином, ацетонитрилом,  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$ ,  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{NMe}_3$  и  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{SMe}_2$  ( $\text{E} = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ). Для всех рассмотренных комплексов энергии диссоциации на свободные кислоту и основание Льюиса положительны, что делает их существование потенциально возможным в газовой фазе.

5. Показано, что комплексы  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{PH}_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{PH}_3$  в растворе толуола неустойчивы по отношению к процессу фосфонолиза с образованием  $\text{HOC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  и  $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  соответственно.

6. Предложена и опробована методика синтеза фосфанилалана  $\text{LA} \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2$  стабилизированного кислотой Льюиса. Показано отсутствие взаимодействия между кислотой Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и стабилизированным триметиламином фосфанилбораном  $\text{H}_2\text{PBH}_2 \cdot \text{NMe}_3$ . Показано, что кислота Льюиса  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  не способна стабилизировать соединения вида  $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$  ( $\text{E} = \text{B}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ;  $\text{E}' = \text{P}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$ ).

7. Для того, чтобы количественно охарактеризовать льюисовскую кислотность  $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$  и  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  по отношению к молекулярным основаниям Льюиса, необходимо учитывать возможные взаимодействия объёмных перфторированных заместителей как между собой, так и с основанием Льюиса. Адекватными количественными характеристиками льюисовской кислотности этих соединений по отношению к выбранному основанию Льюиса являются термодинамические характеристики реакции образования соответствующего донорно-акцепторного комплекса.

## Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №18-13-00196 и совместного проекта РФФ-DFG №21-43-04404, а также совместного проекта СПбГУ-DFG №12.65.44.2017.

Автор выражает благодарность ресурсным центрам СПбГУ «Магнитно-резонансные методы исследования», «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Вычислительный центр СПбГУ».

Автор выражает благодарность Помогаевой Анне Владимировне и Лисовенко Анне Сергеевне за проведение квантово-химических расчётов, Казакову Игорю Владимировичу и Юлиусу Кёгелю за помощь в экспериментальной части работы.

**Список сокращений и условных обозначений**

АЧ — Акцепторное Число

ВЗМО — высшая занятая молекулярная орбиталь

ДА — донорно-акцепторный (-ая, -ое)

ДЧ — Донорное Число

ИЮПАК — Международный союз теоретической и прикладной химии

КЧ — координационное число

НСМО — низшая свободная молекулярная орбиталь

РСА — рентгеноструктурный анализ

ТГФ — тетрагидрофуран

ЯМР — ядерный магнитный резонанс

АА — Ammonia Affinity

АН — Acetonitrile

BSSE — Basis Set Superposition Error

СІА — Chloride Ion Affinity

FIA — Fluoride Ion Affinity

GEI — Global Electrophilicity Index

HIA — Hydride Ion Affinity

LA — Lewis Acid

LB — Lewis Base

MIA — Metide Ion Affinity

MOCVD — Metal-Organic Chemical Vapor Deposition

NHC — N-heterocyclic carbene

NHC<sup>Dipp</sup> — 1,3-бис(2,6-диизопропилфенил)имидазолин-2-илиден

Py — Pyridine

TASF — tris(dimethylamino)sulfonium difluorotrimethylsilicate

TEPO — triethylphosphine oxide

WA — Water Affinity

## Список литературы

1. Corma, A. Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis / A. Corma, H. García // *Chem. Rev.* - 2003. -Vol.103. -P.4307–4366.
2. Becica, J. The roles of Lewis acidic additives in organotransition metal catalysis / J. Becica, G. E. Dobereiner // *Org. Biomol. Chem.* - 2019. -Vol.17. -P.2055–2069.
3. Fringuelli, F. Recent Advances in Lewis Acid Catalyzed Diels–Alder Reactions in Aqueous Media / F. Fringuelli, O. Piermatti, F. Pizzo, L. Vaccaro // *Eur. J. Org. Chem.* - 2001. -Vol.3. -P.439–455.
4. Suyama, K. Asymmetric Lewis Acid Catalysis of Aluminum (Salalen) Complexes: Friedel-Crafts Reaction of Indole / K. Suyama, K. Matsumoto, T. Katsuki // *Heterocycles.* - 2009. -Vol.77. -P.817–824.
5. Flynn, A.J. Synthetic and Mechanistic Aspects of Sulfonyl Migrations / A.J. Flynn, A. Fordband, A.R. Maguire // *Org. Biomol. Chem.* - 2020. -Vol.18. -P.2549–2610.
6. Pellissier, H. Enantioselective Magnesium-Catalyzed Transformations / H. Pellissier // *Org. Biomol. Chem.* - 2017. -Vol.15. -P.4750–4782.
7. Stephan, D.W. Frustrated Lewis Pairs / D.W. Stephan // *J. Am. Chem. Soc.* - 2015 -Vol.137. -P.10018–10032.
8. Riddlestone, I.M. Taming the Cationic Beast: Novel Developments in the Synthesis and Application of Weakly Coordinating Anions / I.M. Riddlestone, A. Kraft, J. Schaefer, I. Krossing // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2018. -Vol.57. -P.13982–14024.
9. Haartz, J.C. Fluoride ion affinity of some Lewis acids / J.C. Haartz, D.H. McDaniel // *J. Am. Chem. Soc.* - 1973. -Vol. 95. -P.8562–8565.
10. Böhrer, H. From unsuccessful H<sub>2</sub>-activation with FLPs containing B(OHfp)<sub>3</sub> to a systematic evaluation of the Lewis acidity of 33 Lewis acids based on fluoride, chloride, hydride and methyl ion affinities / H. Böhrer, N. Trapp, D. Himmel, M. Schleep, I. Krossing // *Dalton Trans.* - 2015. -Vol.44. -P.7489–7499.
11. Гурьянова, Е.Н. Донорно-акцепторная связь / Е.Н. Гурьянова, И.П. Гольдштейн, И.П. Ромм. – Москва : Химия, 1973. - 397 с.
12. Timoshkin, A.Y. Gas-Phase Lewis Acidity of Perfluoroaryl Derivatives of Group 13 Elements / A.Y. Timoshkin, G. Frenking // *Organometallics.* - 2008. -Vol.27. -P.371–380.
13. Erdmann, P. Multidimensional Lewis Acidity: A Consistent Data Set of Chloride, Hydride, Methide, Water and Ammonia Affinities for 183 p-Block Element Lewis Acids / P. Erdmann, L. Greb

// Chem. Phys. Chem. - 2021. -Vol.22. -P.935–943.

14. Mück, L.A. Design of Neutral Lewis Superacids of Group 13 Elements / L.A. Mück, A.Y. Timoshkin, G. Frenking // Inorg. Chem. - 2012. -Vol.51. -P.640–646.

15. Shcherbina, N.A. Structures and Stability of Complexes of  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = B, Al, Ga, In$ ) with Acetonitrile / N.A. Shcherbina, A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, I.V. Kazakov, N.Yu. Gugin, O.V. Khoroshilova, Yu.V. Kondrat'ev, A.Y. Timoshkin // Z. Anorg. Allg. Chem. - 2020. -Vol.646. -P.873–881.

16. Shcherbina, N.A. Structures and thermal decomposition of complexes of  $E(C_6F_5)_3$  ( $E = Al, Ga, In$ ) with pyridine / N.A. Shcherbina, I.V. Kazakov, A.V. Pomogaeva, A.S. Lisovenko, M.A. Kryukova, D.A. Doinikov, N.Yu. Gugin, Yu.V. Kondrat'ev, A.Y. Timoshkin // J. Organomet. Chem. - 2021. -Vol.948. -P.1–10.

17. Müller, L.O. Simple Access to the Non-Oxidizing Lewis Superacid  $PhF \rightarrow Al(OR^F)_3(R^F=C(CF_3)_3)$  / L.O. Müller, D. Himmel, J. Stauffer, G. Steinfeld, J. Slattery, G. Santiso-Quiñones, V. Brecht, I. Krossing // Angew. Chem. Int. Ed. - 2008. -Vol.47. -P.7659–7663.

18. Kögel, J.F.  $Al(OCaR^F_3)_3$  – a thermally stable Lewis superacid / J.F. Kögel, A.Y. Timoshkin, A. Schröder, E. Lork, J. Beckmann // Chem. Sci. - 2018. -Vol.9. -P.8178–8183.

19. Kögel, J.F. The Lewis superacid  $Al[N(C_6F_5)_2]_3$  and its higher homolog  $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$  – structural features, theoretical investigation and reactions of a metal amide with higher fluoride ion affinity than  $SbF_5$  / J.F. Kögel, D.A. Sorokin, A. Khvorost, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer // Chem. Sci. - 2018. -Vol.9. -P.245–253.

20. Fischer, R.A. Coordination chemistry of aluminum, gallium, and indium at transition metals / R.A. Fischer, J. Weiß // Angew. Chem. Int. Ed. - 1999. -Vol.38. -P.2830–2850.

21. Wells, R.L. Pathways to Nanocrystalline III-V (13-15) Compound Semiconductors / R.L. Wells, W.L. Gladfelter // J. Clust. Sci. - 1997. -Vol.8. -P.217–238.

22. Joo, O.-S. MOCVD of Aluminum Nitride Thin Films with a New Type of Single-Source Precursor:  $AlCl_3:tBuNH_2$  / O.-S. Joo, K.-D. Jung, S.-H. Cho, J.-H. Kyoung, C.-K. Ahn, S.-C. Choi, Y. Dong, H. Yun, S.-H. Han // Chem. Vap. Depos. - 2002. -Vol.8. -P.273–276.

23. Rushworth, S.A. Alternative precursor systems for the MOCVD of aluminium nitride and gallium nitride / S.A. Rushworth, J.R. Brown, D.J. Houlton, A.C. Jones, V. Roberts, J.S. Roberts, G.W. Critchlow // Adv. Mater. For Optics and Electronics - 1996. -Vol.6. -P.119–126.

24. Schulz, S. Group 13/15 Organometallic Compounds-Synthesis, Structure, Reactivity and Potential Applications / S. Schulz // Adv. Organomet. Chem. - 2003. -Vol.49. -P.225–317.

25. Schulz, S. The chemistry of Group 13/15 compounds (III-V compounds) with the higher

homologues of Group 15, Sb and Bi / S. Schulz // *Coord. Chem. Rev.* - 2001. -Vol.215. -P.1–37.

26. Tukiainen, A. High-efficiency GaInP/GaAs/GaInNAs solar cells grown by combined MBE-MOCVD technique / A. Tukiainen, A. Aho, G. Gori, V. Polojärvi, M. Casale, E. Greco, R. Isoaho, T. Aho, M. Raappana, R. Campesato, M. Guina // *Progress in Photovoltaics* - 2016. -Vol.24. -P.914–919.

27. Teng, Y. Evaluation of lateral diffusion length in InAs/GaSb superlattice detectors grown by MOCVD / Y. Teng, X. Hao, Y. Zhao, Q. Wu, X. Li, J. Liu, H. Zhu, Y. Chen, H. Zhu, Y. Huang // *Electronics Letters* - 2020. -Vol.56. -P.785–787.

28. Stringfellow, G.B. Epitaxy / G.B. Stringfellow // *Reports Prog. Phys.* -1982. -Vol.45. -P.469–525.

29. Allen, T.L. Theoretical Studies of Borylphosphine and Its Conjugate Base. 2. Internal Rotation and Inversion Transition States / T.L. Allen, W.H. Fink // *Inorg. Chem.* - 1992. -Vol.31. -P.1703–1705.

30. Allen, T.L. Theoretical Studies of Borylphosphine, Its Conjugate Base, and the Lithium Salt of Its Conjugate Base. The Use of Orbital Kinetic Energies To Determine the Origin of the Driving Force for Changes in Molecular Geometry / T.L. Allen, A.C. Scheiner, H.F. Schaefer // *Inorg. Chem.* - 1990. -Vol.29. -P.1930–1936.

31. Coolidge, M.B. Ab Initio Calculations on Borylphosphines: Prediction of a Synergistic Substituent Effect in Diborylphosphine / M.B. Coolidge, W.T. Borden // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. -Vol.112. -P.1704–1706.

32. Himmel, H.J. Structural motifs and reactivity of small molecules containing subvalent Group 13 elements: Matrix isolation and quantum chemical studies / H.J. Himmel // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* - 2003. -Vol.3. -P.3639–3649.

33. Himmel, H. J. Calculated Enthalpies for Dimerisation of Binary, Unsaturated, Main-Group Element Hydrides as a Means to Analyse Their Potential for Multiple Bonding / H.J. Himmel // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2003. -Vol.2003. -P.2153–2163.

34. Vogel, U. Lewis Acid / Base Stabilized Phosphanlylalanine / U. Vogel, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2001. -Vol.40. -P.4409–4412.

35. Marquardt, C. Cationic Chains of Parent Arsanylboranes and Substituted Phosphanlylboranes / C. Marquardt, G. Balázs, J. Baumann, A.V. Virovets, M. Scheer // *Chem. Eur. J.* - 2017. -Vol.23. -P.11423–11429.

36. Vogel, U. The stabilisation of monomeric parent compounds of phosphanyl- and arsanylboranes / U. Vogel, P. Hoemensch, K.C. Schwan, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Chem. Eur. J.* - 2003. -Vol.9. -P.515–519.

37. Vogel, U. The formation of Lewis acid/base stabilised phosphanyltrialanes - A theoretical and experimental study / U. Vogel, A.Y. Timoshkin, K.C. Schwan, M. Bodensteiner, M. Scheer // *J. Organomet. Chem.* - 2006. -Vol.691. -P.4556–4564.
38. Schwan, K.C. Lewis base stabilized phosphanylborane / K.C. Schwan, A.Y. Timoshkin, M. Zabel, M. Scheer // *Chem. Eur. J.* - 2006. -Vol.12. -P.4900–4908.
39. Marquardt, C. The lewis base stabilized parent arsanylborane  $H_2AsBH_2 \times NMe_3$  / C. Marquardt, A. Adolf, A. Stauber, M. Bodensteiner, A.V. Virovets, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Chem. Eur. J.* - 2013. -Vol.19. -P.11887–11891.
40. Marquardt, C. Isolation and Characterization of Lewis Base Stabilized Monomeric Parent Stibanylboranes / C. Marquardt, O. Hegen, M. Hautmann, G. Balázs, M. Bodensteiner, A.V. Virovets, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2015. -Vol.54. -P.13122–13125.
41. Weinhart, M.A.K. Phosphanylalanes and Phosphanylgallanes Stabilized only by a Lewis Base / M.A.K. Weinhart, A.S. Lisovenko, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2020. -Vol.59. -P.5541–5545.
42. Weinhart, M.A.K. NHC-stabilized Parent Arsanylalanes and -gallanes / M.A.K. Weinhart, M. Seidl, A.Y. Timoshkin, M. Scheer // *Angew. Chemie Int. Ed.* - 2021. -Vol.60. -P.3806–3811.
43. Satchell, D.P.N. Quantitative aspects of Lewis acidity / D.P.N. Satchell, R.S. Satchell // *Q. Rev. Chem. Soc.* - 1971. -Vol. 25. -P.171–199.
44. Lewis, G.N. Valence and the structure of atoms and molecules / G. N. Lewis. New York: The Chemical Catalog Company, Book Department, 1923. - 172 p.
45. Jensen, W.B. Overview Lecture The Lewis acid-base concepts: recent results and prospects for the future / W.B. Jensen // *J. Adhes. Sci. Technol.* - 1991. -Vol.5. -P.1–21.
46. Fărcașiu, D. Determination of acidity functions and acid strengths by  $^{13}C$  NMR / D. Fărcașiu, A. Ghenciu // *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* - 1996. -Vol.29. -P.129–168.
47. Willcox, D. Illuminating Lewis Acidity Strength / D. Willcox, R.L. Melen // *Chem* - 2019. -Vol.5. -P.1362–1363.
48. Muller, P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994) / P. Muller // *Pure Appl. Chem.* - 1994. -Vol.66. -P.1077.
49. Zhang, Y. Electronegativities of elements in valence states and their applications. 2. A scale for strengths of Lewis acids / Y. Zhang // *Inorg. Chem.* - 1982. -Vol.21. -P.3889–3893.
50. Brown, I.D. Electronegativity and Lewis acid strength / I.D. Brown, A. Skowron // *J. Am. Chem. Soc.* - 1990. -Vol.112. -P.3401–3403.
51. Krahl, T. The very strong solid Lewis acids aluminium chlorofluoride (ACF) and bromofluoride (ABF)—Synthesis, structure, and Lewis acidity / T. Krahl, E. Kemnitz // *J. Fluorine*

Chem. - 2006. -Vol.127. -P.663–678.

52. Parr, R.G. Electrophilicity Index / R.G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu // J. Am. Chem. Soc. - 1999. -Vol.121. -P.1922–1924.

53. Jupp, A.R. The global electrophilicity index as a metric for Lewis acidity / A.R. Jupp, T.C. Johnstone, D.W. Stephan // Dalton Trans. - 2018. -Vol.47. -P.7029–7035.

54. Jupp, A.R. Improving the Global Electrophilicity Index (GEI) as a Measure of Lewis Acidity / A.R. Jupp, T.C. Johnstone, D.W. Stephan // Inorg. Chem. 2018. Vol. 57. P. 14764–14771.

55. Mayer, U. The acceptor number — A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents / U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger // Monatsh. Chem. - 1975. -Vol.106. -P.1235–1257.

56. Childs, R.F. The Lewis acid complexes of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl and nitrile compounds. A nuclear magnetic resonance study / R.F. Childs, D.L. Mulholland, A. Nixon // Can. J. Chem. - 1982. -Vol.60. -P.801–808.

57. Laszlo, P. Determination of the acidity of Lewis acids / P. Laszlo, M. Teston // J. Am. Chem. Soc. - 1990. -Vol.112. -P.8750–8754.

58. Beckett, M.A. A convenient n.m.r. method for the measurement of Lewis acidity at boron centres: correlation of reaction rates of Lewis acid initiated epoxide polymerizations with Lewis acidity / M.A. Beckett, G.C. Strickland, J.R. Holland, K.S. Varma // Polymer - 1996. -Vol.37. -P.4629–4631.

59. Jennings, J.J. NMR Quantification of the Effects of Ligands and Counterions on Lewis Acid Catalysis / J.J. Jennings, B.W. Wigman, B.M. Armstrong, A.K. Franz // J. Org. Chem. - 2019. -Vol.84. -P.15845–15853.

60. Gaffen, J.R. A Simple and Effective Method of Determining Lewis Acidity by Using Fluorescence / J.R. Gaffen, J.N. Bentley, L.C. Torres, C. Chu, T. Baumgartner, C.B. Caputo // Chem - 2019. -Vol.5. -P.1567–1583.

61. Mulliken, R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities / R.S. Mulliken // J. Chem. Phys. - 1934. -Vol.2. -P.782 – 793.

62. Fukuzumi, S. Fluorescence Maxima of 10-Methylacridone–Metal Ion Salt Complexes: A Convenient and Quantitative Measure of Lewis Acidity of Metal Ion Salts / S. Fukuzumi, K. Ohkubo // J. Am. Chem. Soc. - 2002. -Vol.124. -P.10270–10271.

63. Miller, J.M. The Relative Acceptor Power of Boron Trihalides and Borane toward Trimethylamine by Proton n.m.r. Measurements / J.M. Miller, M. Onyszchuk // Can. J. Chem. - 1964. -Vol.42. -P.1518–1523.

64. Satchell, R.S. Quantitative aspects of Lewis acidity. Part XIII. Basicity of substituted benzamides towards metal halides. The validity of nuclear magnetic resonance chemical shifts as measures of Lewis acid strength / R.S. Satchell, K. Bukka, C.J. Payne // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* - 1975. -P.541–545.

65. Künzler, S. An Experimental Acidity Scale for Intramolecularly Stabilized Silyl Lewis Acids / S. Künzler, S. Rathjen, A. Merk, M. Schmidtman, T. Muller // *Chem. Eur. J.* - 2019. -Vol.25. -P.15123–15130.

66. Ramler, J. Molecular Bismuth Cations: Assessment of Soft Lewis Acidity / J. Ramler, C. Lichtenberg // *Chem. Eur. J.* - 2020. -Vol.26. -P.10250–10258.

67. Ketkov, S. Pnictogen effects on the electronic interactions in the Lewis pair complexes  $\text{Ph}_3\text{EB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  (E = P, As, Sb) / S. Ketkov, E. Rychagova, R. Kather, J. Beckmann // *J. Organomet. Chem.* - 2021. -Vol.949. Article 121944. -P.1–8.

68. Mallouk, T.E. Fluoride ion affinities of germanium tetrafluoride and boron trifluoride from thermodynamic and structural data for  $(\text{SF}_3)_2\text{GeF}_6$ ,  $\text{ClO}_2\text{GeF}_5$ , and  $\text{ClO}_2\text{BF}_4$  / T.E. Mallouk, G.L. Rosenthal, G. Mueller, R. Brusasco, N. Bartlett // *Inorg. Chem.* - 1984. -Vol.23. -P.3167–3173.

69. O'Keeffe, M. Calculated structures and fluoride affinities for fluorides / M. O'Keeffe // *J. Am. Chem. Soc.* - 1986. -Vol.108. -P.4341–4343.

70. Christe, K.O. On a quantitative scale for Lewis acidity and recent progress in polynitrogen chemistry / K.O. Christe, D.A. Dixon, D. McLemore, W.W. Wilson, J.A. Sheehy, J.A. Boatz // *J. Fluorine Chem.* - 2000. -Vol.101. -P.151–153.

71. Erdmann, P. An Extensive Set of Accurate Fluoride Ion Affinities for *p*-Block Element Lewis Acids and Basic Design Principles for Strong Fluoride Ion Acceptors / P. Erdmann, J. Leitner, J. Schwarz, L. Greb // *Chem. Phys. Chem.* - 2020. -Vol.21. -P.987–994.

72. Mayer, R.J. Lewis Acidic Boranes, Lewis Bases, and Equilibrium Constants: A Reliable Scaffold for a Quantitative Lewis Acidity/Basicity Scale / R.J. Mayer, N. Hampel, A.R. Ofial // *Chem. Eur. J.* - 2021. -Vol.27. -P.4070–4080.

73. Chiliganov, N.S. Electron Affinity of Rhodium Tetrafluoride / N.S. Chiliganov, M.V. Korobov, L.N. Sidorov, V.N. Mit'kin, V.A. Shipachev, S.V. Zemskov // *J. Chem. Thermodyn.* - 1984. -Vol.16. -P.965 – 973.

74. Zhuravleva, L.V. Mass-spectrometric determination of the enthalpies of dissociation of gaseous complex fluorides into neutral and charged particles. VIII. MF-GaF<sub>3</sub> systems (M = Li, Na, K, Rb, Cs) / L.V. Zhuravleva, M.I. Nikitin, L.N. Sidorov // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* - 1985. -Vol.65. -P.253–261.

75. Трусов, В.И. Термодинамическое изучение парообразных моноаммиакатов

$\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$  и  $\text{AlI}_3 \cdot \text{NH}_3$  / В.И. Трусов, А.В. Суворов // ЖХХ - 1974. -Т.19. -С.3253—3256.

76. Davydova, E.I. Standard formation enthalpies of gas phase molecular complexes derived by taking into account the heat capacity difference of the gas phase dissociation processes: Experimental tensimetry data revisited / E.I. Davydova, Yu.V. Kondrat'ev, A.S. Lisovenko, A.V. Pomogaeva, T.N. Sevastianova, A.Y. Timoshkin // *Therm. Acta.* - 2020. -Vol.686. Article 178571. - P.1–6.

77. Davydova, E.I. 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 / E.I. Davydova, T.N. Sevastianova, A.V. Suvorov, A.Y. Timoshkin // *Coord. Chem. Rev.* - 2010. -Vol.254. -P.2031–2077.

78. Greb, L. Lewis Superacids: Classifications, Candidates, and Applications / L. Greb // *Chem. Eur. J.* - 2018. -Vol.24. -P.17881–17896.

79. Erdmann, P. What Distinguishes the Strength and the Effect of a Lewis Acid: Analysis of the Gutmann–Beckett Method / P. Erdmann, L. Greb // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2021. -Vol.61. e202114550. -P.1–8.

80. Drago, R. S. The role of one-parameter plots in a two-parameter world / R.S. Drago // *Inorg. Chem.* - 1990. -Vol.29. -P.1379–1382.

81. Chu, Y. Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine / Y. Chu, Z. Yu, A. Zheng, H. Fang, H. Zhang, S.-J. Huang, S.-B. Liu, F. Deng // *J. Phys. Chem. C* - 2011. -Vol.115. -P.7660–7667.

82. Großekappenberg, H. Quantitative Assessment of the Lewis Acidity of Silylium Ions / H. Großekappenberg, M. Reißmann, M. Schmidtman, T. Müller // *Organometallics* - 2015. -Vol.34. - P.4952–4958.

83. Drago, R. S. Quantitative evaluation and prediction of donor-acceptor interactions / R. S. Drago. – Berlin: Springer, 1973. - P. 73–139.

84. Satchell, D.P.N. Quantitative aspects of the Lewis acidity of covalent metal halides and their organo derivatives / D.P.N. Satchell, R.S. Satchell // *Chem. Rev.* - 1969. -Vol.69. -P.251–278.

85. Drago, R. S. The interpretation of reactivity in chemical and biological systems with the *E* and *C* model / R.S. Drago // *Coord. Chem. Rev.* - 1980. -Vol.33. -P.251–277.

86. Vogel, G.C. The ECW Model / G.C. Vogel, R.S. Drago // *J. Chem. Educ.* - 1996. -Vol.73. -P.701.

87. Zheng, A.  $^{31}\text{P}$  NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts / A. Zheng, S.-B. Liu, F. Deng // *Chem. Rev.* - 2017. - Vol.117. -P.12475–12531.

88. Maria, P. C. Chemometrics of solvent basicity: multivariate analysis of the basicity scales relevant to nonprotogenic solvents / P.C. Maria, J.F. Gal, J. De Franceschi, E. Fargin // *J. Am. Chem. Soc.* - 1987. -Vol.109. -P.483–492.
89. Drago, R.S. Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation / R. S. Drago, G.C. Vogel, T.E. Needham // *J. Am. Chem. Soc.* - 1971. -Vol.93. -P.6014–6026.
90. Feller, D. Performance of coupled cluster theory in thermochemical calculations of small halogenated compounds / D. Feller, K.A. Peterson, W.A. de Jong, D.A. Dixon // *J. Chem. Phys.* - 2003. -Vol.118 -P.3510–3522.
91. Goerigk, L. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions / L. Goerigk, A. Hansen, C. Bauer, S. Ehrlich, A. Najibi, S. Grimme // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2017. -Vol.19. -P.32184–32215.
92. Mardirossian, N. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals / N. Mardirossian, M. Head-Gordon // *Mol. Phys.* - 2017. -Vol.115. -P.2315–2372.
93. Goerigk, L. A Trip to the Density Functional Theory Zoo: Warnings and Recommendations for the User / L. Goerigk, N. Mehta // *Aust. J. Chem.* - 2019. -Vol.72. -P.563–573.
94. Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases / R.G. Pearson // *J. Am. Chem. Soc.* - 1963. -Vol.85. -P.3533–3539.
95. Никитин, М.И. Отрицательные ионы в насыщенном паре систем MF – AlF<sub>3</sub>. Теплота образования AlF<sub>4</sub><sup>-</sup> / М.И. Никитин, Е.В. Скокан, И.Д. Сорокин, Л.И. Сидоров // Доклады АН СССР. - 1979. -Т.247. -С.151—155.
96. Кузнецов, С.В. Энтальпия присоединения аниона F<sup>-</sup> к дифторидам меди и железа / С.В. Кузнецов, М.В. Коробов, Л.Н. Савинова, Л.И. Сидоров // ЖФХ - 1986. -Т.60. -С.1285—1287.
97. Krossing, I. Relative Stabilities of Weakly Coordinating Anions: A Computational Study / I. Krossing, I. Raabe // *Chem. Eur. J.* - 2004. -Vol.10. -P.5017–5030.
98. Marczenko, K.M. Synthesis of a Perfluorinated Phenoxyphosphorane and Conversion to Its Hexacoordinate Anions / K.M. Marczenko, C.L. Johnson, S.S. Chitnis // *Chem. Eur. J.* - 2019. Vol.25. -P.8865–8874.
99. Rosenberg, R. E. Hydride Affinities of Carbonyl Compounds. An ab Initio Study / R.E. Rosenberg // *J. Am. Chem. Soc.* - 1995. -Vol.117. -P.10358–10364.
100. Vianello, R. Hydride Affinities of Borane Derivatives: Novel Approach in Determining the Origin of Lewis Acidity Based on Triadic Formula / R. Vianello, Z.B. Maksić // *Inorg. Chem.* -

2005. -Vol.44. -P.1095–1102.

101. Méndez, M. Gas phase Lewis acidity and basicity scales for boranes, phosphines and amines based on the formation of donor–acceptor complexes/ M.Méndez, A. Cedillo // *Comp. Theor. Chem.* - 2013. -Vol.1011. -P.44–56.

102. Heiden, Z.M. Establishing the Hydride Donor Abilities of Main Group Hydrides / Z.M. Heiden, A.P. Lathem // *Organometallics* - 2015. -Vol.34. -P. 818–1827.

103. Ilic, S. Thermodynamic and kinetic hydricities of metal-free hydrides / S. Ilic, A. Alherz, C.B. Musgrave, K.D. Glusac // *Chem. Soc. Rev.* - 2018. -Vol.47. -P.2809–2836.

104. Ilic, S. Thermodynamic Hydricities of Biomimetic Organic Hydride Donors / S. Ilic, U. Pandey Kadel, Y. Basdogan, J.A. Keith, K.D. Glusac // *J. Am. Chem. Soc.* - 2018. -Vol.140. -P.4569–4579.

105. Kraft, A. Facile Access to the Pnictocenium Ions  $[\text{Cp}^*\text{ECI}]^+$  (E=P, As) and  $[(\text{Cp}^*)_2\text{P}]^+$ : Chloride Ion Affinity of  $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$  / A. Kraft, J. Beck, I. Krossing // *Chem. Eur. J.* - 2011. -Vol.17. -P.12975–12980.

106. Engelage, E. Is There a Single Ideal Parameter for Halogen-Bonding-Based Lewis Acidity? / E. Engelage, D. Reinhard, S.M. Huber // *Chem. Eur. J.* - 2020. -Vol.26. -P.3843–3861.

107. Luo, L. Ziegler–Natta catalyst activation. Thermodynamic and kinetic aspects of metallocenium ion-pair formation, dissociation, and structural reorganization / L. Luo, T.J. Marks // *Top. Catal.* - 1999. -Vol.7. -P.97–106.

108. Timoshkin, A.Y. Role of the Terminal Atoms in the Donor–Acceptor Complexes  $\text{MX}_3\text{–D}$  (M = Al, Ga, In; X = F, Cl, Br, I; D =  $\text{YH}_3$ ,  $\text{YX}_3$ ,  $\text{X}^-$ ; Y = N, P, As) / A.Y. Timoshkin, A.V. Suvorov, H.F. Bettinger, H.F. Schaefer // *J. Am. Chem. Soc.* - 1999. -Vol.121. -P.5687–5699.

109. Gutmann, V. Solvent effects on the reactivities of organometallic compounds / V. Gutmann // *Coord. Chem. Rev.* - 1976. -Vol.18. -P.225–255.

110. Drago, R.S. A Double-Scale Equation for Correlating Enthalpies of Lewis Acid-Base Interactions / R.S. Drago, B.B. Wayland // *J. Am. Chem. Soc.* - 1965. -Vol.87. -P.3571–3577.

111. Marks, A.P. Justification for the E and C equation / A.P. Marks, R.S. Drago // *J. Am. Chem. Soc.* -1975. -Vol.97. -P.3324–3329.

112. Drago, R.S. Inductive transfer and coordination of ligands in metal—metal bonded systems / R.S. Drago, C. Bilgrien // *Polyhedron* - 1988. -Vol.7. -P.1453–1468.

113. Drago, R. S. Comparison of the coordination chemistry and inductive transfer through the metal-metal bond in adducts of dirhodium and dimolybdenum carboxylates / R.S. Drago // *Inorg. Chem.* - 1982. -Vol.21. -P.2196–2202.

114. Olah, G.A. Superacids / G.A. Olah, G.K.S. Prakash, J. Sommer // *Science* - 1979. - Vol.206. -P.13–20.
115. Gille, A. L. Donor–Acceptor Dissociation Energies of Group 13–15 Donor–Acceptor Complexes Containing Fluorinated Substituents: Approximate Lewis Acidities of (F<sub>3</sub>C)<sub>3</sub>M vs (F<sub>5</sub>C<sub>6</sub>)<sub>3</sub>M and the Effects of Phosphine Steric Bulk / A.L. Gille, T.M. Gilbert // *J. Chem. Theory Comput.* - 2008. -Vol.4. -P.1681– 1689.
116. Davydova, E.I. Molecular complexes of group 13 element trihalides, pentafluorophenyl derivatives and Lewis superacids / E.I. Davydova, T.N. Sevastianova, A.Y. Timoshkin // *Coord. Chem. Rev.* - 2015. -Vol.297–298. -P.91– 126.
117. Chardon, A. Controlled Generation of 9-Boratriptycene by Lewis Adduct Dissociation: Accessing a Non-Planar Triarylborane / A. Chardon, A. Osi, D. Mahaut, T.H. Doan, N. Tumanov, J. Wouters, L. Fusaro, B. Champagne, G. Berionni // *Angew. Chem. Int. Ed.* - 2020. -Vol.59. -P.12402– 12406.
118. Bischoff, L.A. Pentafluoroethylaluminates: A Combined Synthetic, Spectroscopic, and Structural Study / L.A. Bischoff, J. Riefer, R. Wirthensohn, T. Bischof, R. Bertermann, N.V. Ignat'ev, M. Finze // *Chem. Eur. J.* - 2020. -Vol.26. -P.13615–13620.
119. Delany, E.G. Revisiting the perfluorinated trityl cation / E.G. Delany, S. Kaur, S. Cummings, K. Basse, D.J.D. Wilson, J.L. Dutton // *Chem. Eur. J.* - 2019. -Vol.25. -P.5298 – 5302.
120. Kögel, J.F. Lewis acid – base adducts of Al(N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and Ga(N(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)<sub>3</sub> – structural features and dissociation enthalpies / J.F. Kögel, D.A. Sorokin, M. Scott, K. Harms, D. Himmel, I. Krossing, J. Sundermeyer // *Dalton Trans.* - 2022. -Vol.51. -P.4829–4835.
121. Завгородний, А. С. 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 // *ЖСХ* - 2025. -Т.66. 140068.
122. Chen, J. Unsolvated Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>: structural features and electronic interaction with ferrocene / J. Chen, E.Y.-X. Chen // *Dalton Trans.* - 2015. -Vol.45. -P.6105–6110.
123. Kazakov, I.V. Structural and Energetic Features of Group 13 Element Trispentafluorophenyl Complexes with Diethyl Ether / I.V. Kazakov, A.S. Lisovenko, N.A. Shcherbina, I.V. Korniyakov, N.Y. Gugin, Y.V. Kondrat'ev, A.M. Chernysheva, A.S. Zavgorodnii, A.Y. Timoshkin // *Eur. J. Inorg. Chem.* - 2020. -Vol.47. -P.4442–4449.
124. Cordero, B. Covalent radii revisited / B. Cordero, V. Gomez, A.E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverria, E. Cremades, F. Barragan, S. Alvarez // *Dalton Trans.* - 2008. -Vol.21. -P.2832– 2838.

125. Timoshkin, A.Y. Do Solid-State Structures Reflect Lewis Acidity Trends of Heavier Group 13 Trihalides? Experimental and Theoretical Case Study / A.Y. Timoshkin, M. Bodensteiner, T.N. Sevastianova, A.S. Lisovenko, E.I. Davydova, M. Scheer, C. Graßl, A.V. Butlak // *Inorg. Chem.* - 2012. -Vol.51. -P.11602–11611.
126. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V., Petersson G. A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A. V., Bloino J., Janesko B. G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H. P., Ortiz J. V., Izmaylov A. F., Sonnenberg J. L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V. G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery J. A., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M. J., Heyd J. J., Brothers E. N., Kudin K. N., Staroverov V. N., Keith T. A., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A. P., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J. B., Fox D. J. // *Gaussian 16, Revision A.03*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT. 2016.
127. Zhao, Y. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals / Y. Zhao, D.G. Truhlar // *Theor. Chem. Acc.* - 2008. -Vol.120. -P.215–241.
128. Curtiss, L.A. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga–Kr / L.A. Curtiss, M.P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N.E. Davis, R.C. Binning Jr., L. Radom // *J. Chem. Phys.* - 1995. -Vol.103. -P.6104–6113.
129. Завгородний, А. С. Комплексообразование кислоты Льюиса  $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$  с ацетонитрилом и пиридином / А. С. Завгородний, А. В. Помогаева, А. Ю. Тимошкин // *ЖОХ* - 2020. -Т.90. -С.1903–1909.
130. Leopold, K.R. Partially Bonded Molecules from the Solid State to the Stratosphere / K.R. Leopold, M. Canagaratna, J.A. Phillips // *Accounts of Chemical Research.* -1997. -Vol.30. -P.57–64.
131. Becke, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A.D. Becke // *J. Chem. Phys.* - 1993. -Vol.98. -P.1372–1377.
132. Lee, C. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density / C. Lee, W. Yang, R.G. Parr // *Phys. Rev. B.* - 1988. -Vol.37. -P.785–790.
133. Grimme, S. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *J. Chem. Phys.* - 2010. -Vol.132. 154104.

134. Weigend, F. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy / F. Weigend, R. Ahlrich // *Phys. Chem. Chem. Phys.* - 2005. -Vol.7. -P.3297–3305.

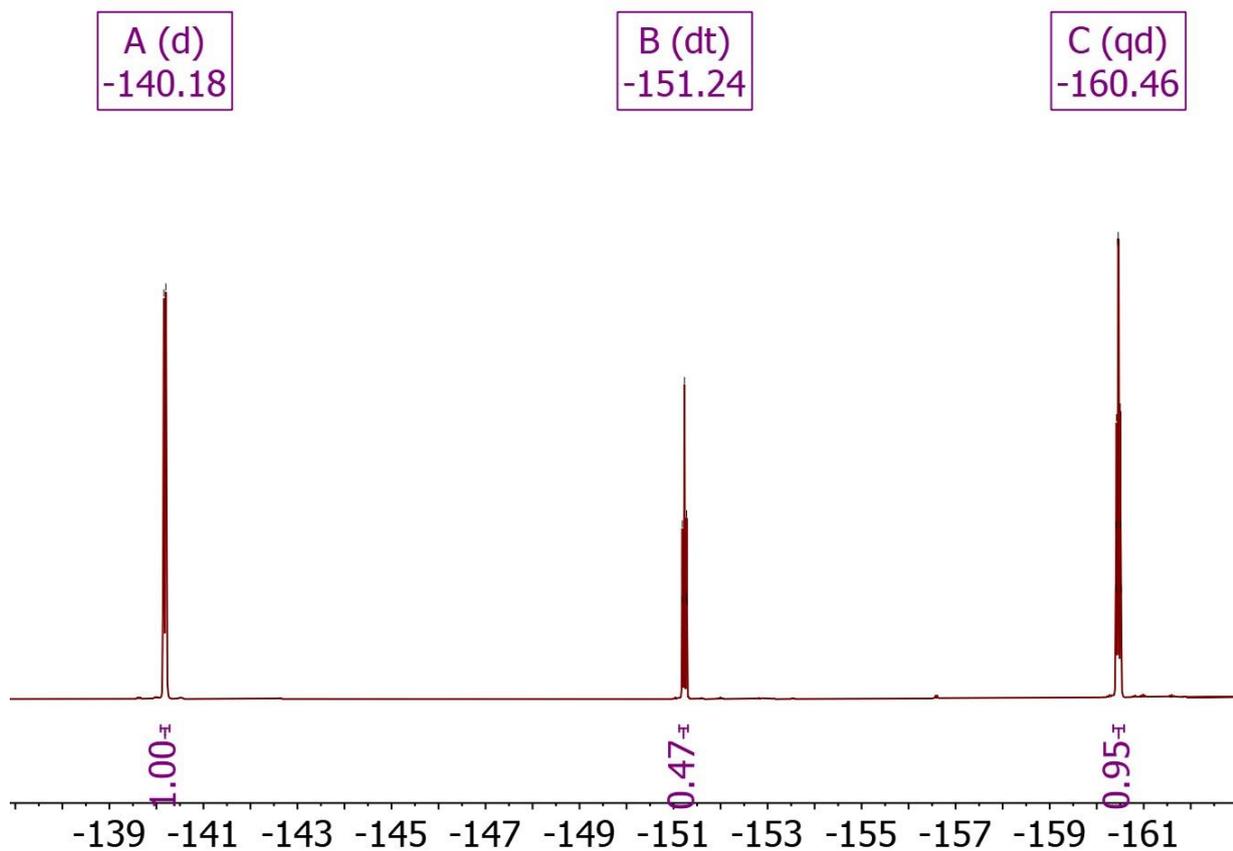
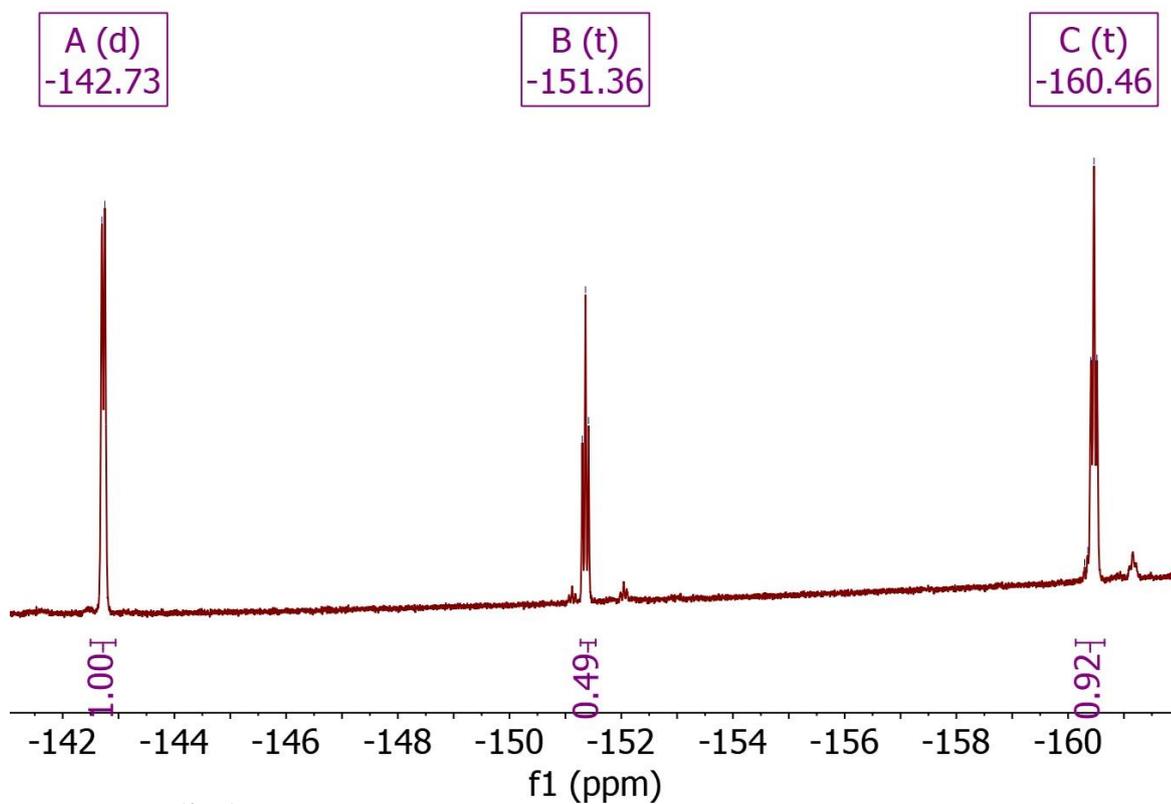
135. Pomogaeva, A. V. Lewis acid stabilized group 13–15 element analogs of ethylene / A. V. Pomogaeva, A. S. Lisovenko, A. S. Zavgorodnii, A. Y. Timoshkin // *J. Comput. Chem.* - 2022. -V.44. -P.218–228.

136. Virtanen, P. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python / P. Virtanen, R. Gommers, T.E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K.J. Millman, N. Mayorov, A.R.J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C.J. Carey, I. Polat, Y. Feng, E.W. Moore, J. VanderPlas // *Nat. Methods* - 2020. -Vol.17. -P.261–272.

137. Дойников, Д. А., Оценка энергий диссоциации донорно-акцепторных комплексов соединений элементов 13–15 групп в рамках статистической ЕС-модели / Д. А. Дойников, А. С. Завгородний, А. Ю. Тимошкин // *ЖФХ* - 2024. -Т.98. -С.55–64.

138. Завгородний, А.С., Фосфонолиз кислоты Льюиса  $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$  / А. С. Завгородний, А. Ю. Тимошкин // Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2024. -2024. -С.123.

## Приложение

Рисунок 1П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора I в  $\text{CDCl}_3$ Рисунок 2П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора II в  $\text{CDCl}_3$

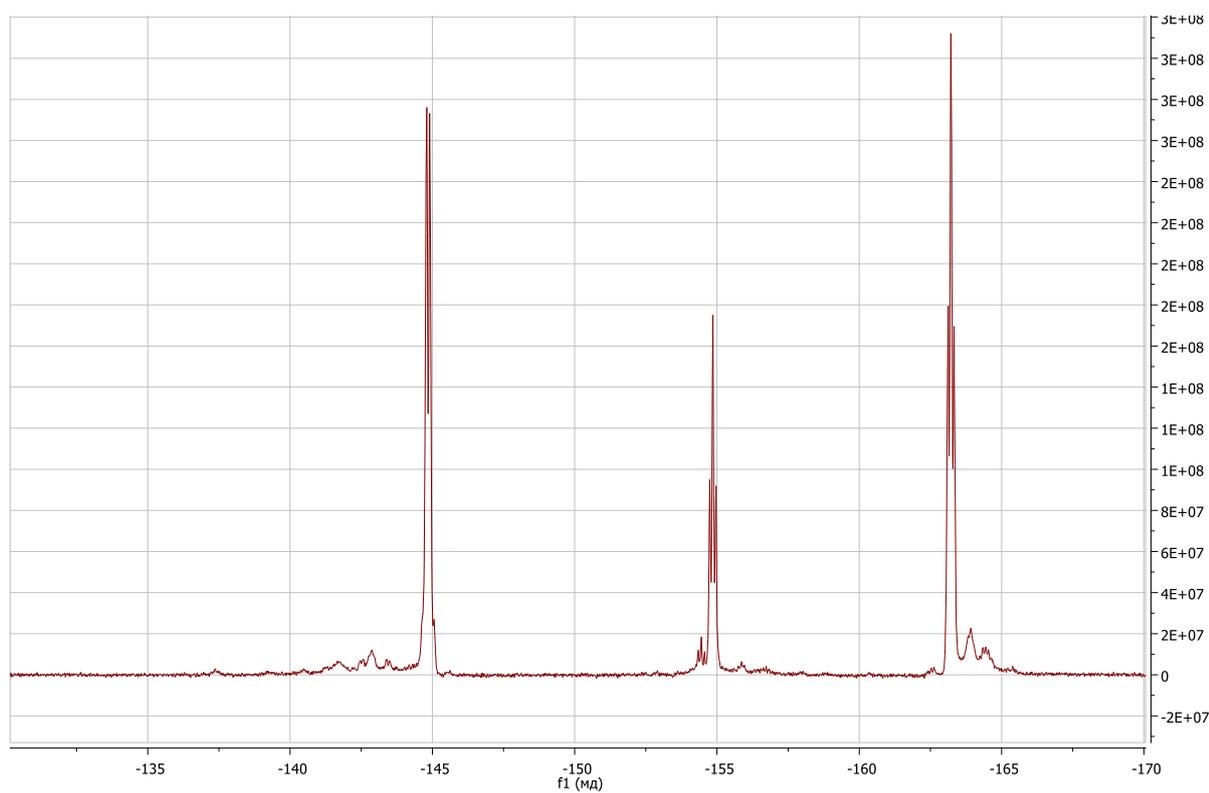


Рисунок 3П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора III в  $\text{CDCl}_3$

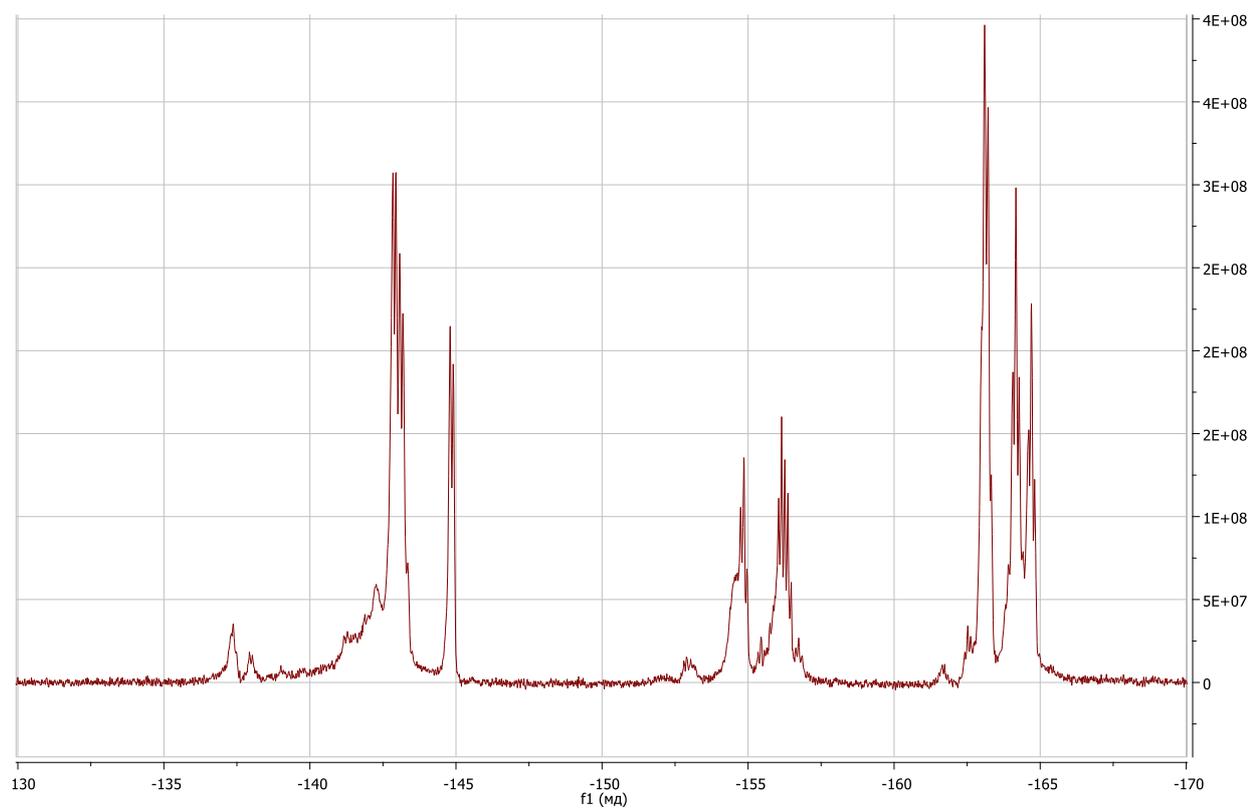


Рисунок 4П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора IV в  $\text{CDCl}_3$

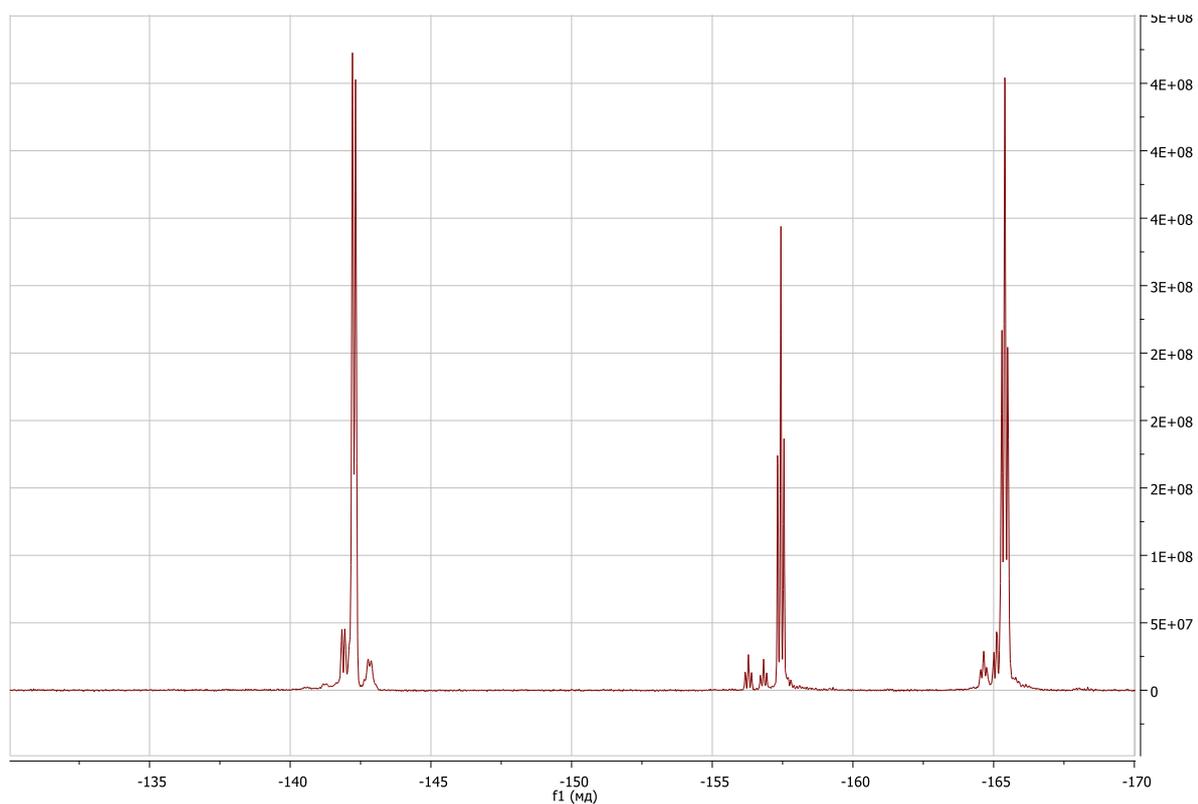


Рисунок 5П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора IV в  $\text{CDCl}_3$  после дополнительной очистки

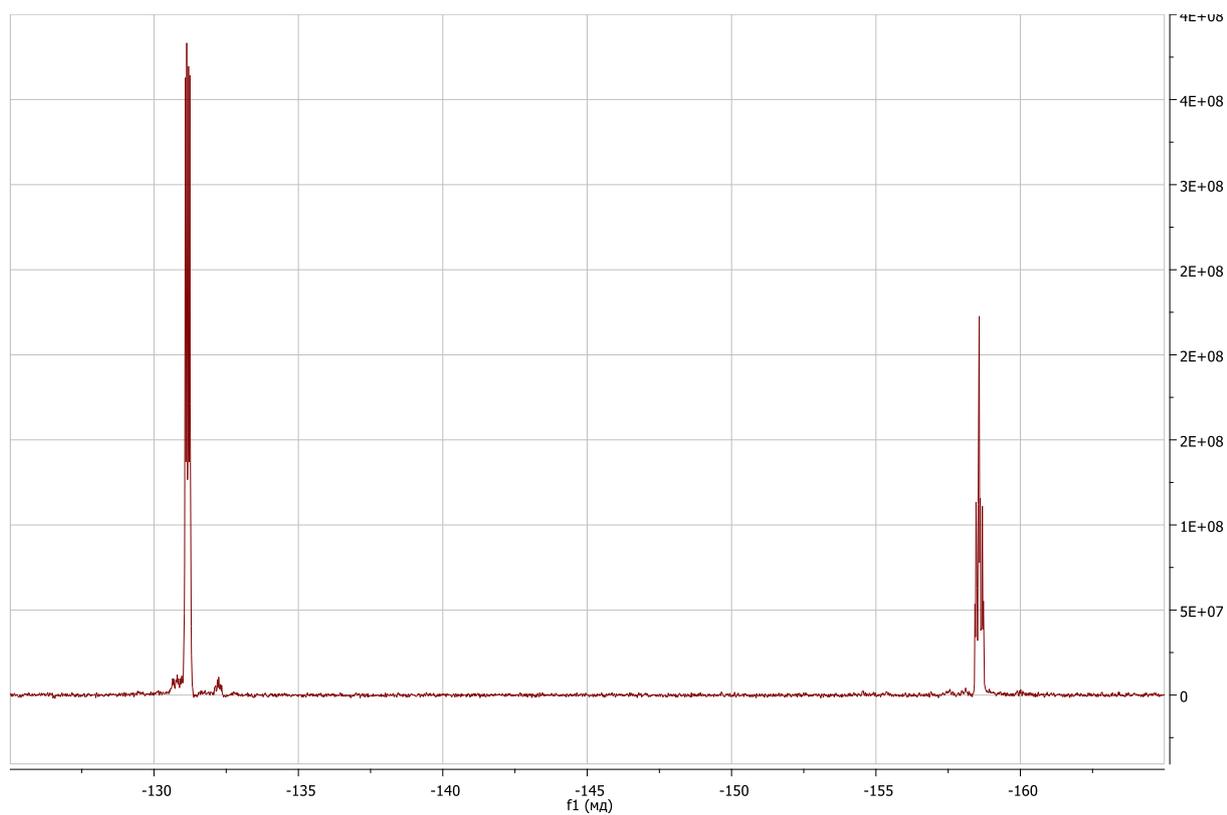


Рисунок 6П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора V в  $\text{CDCl}_3$

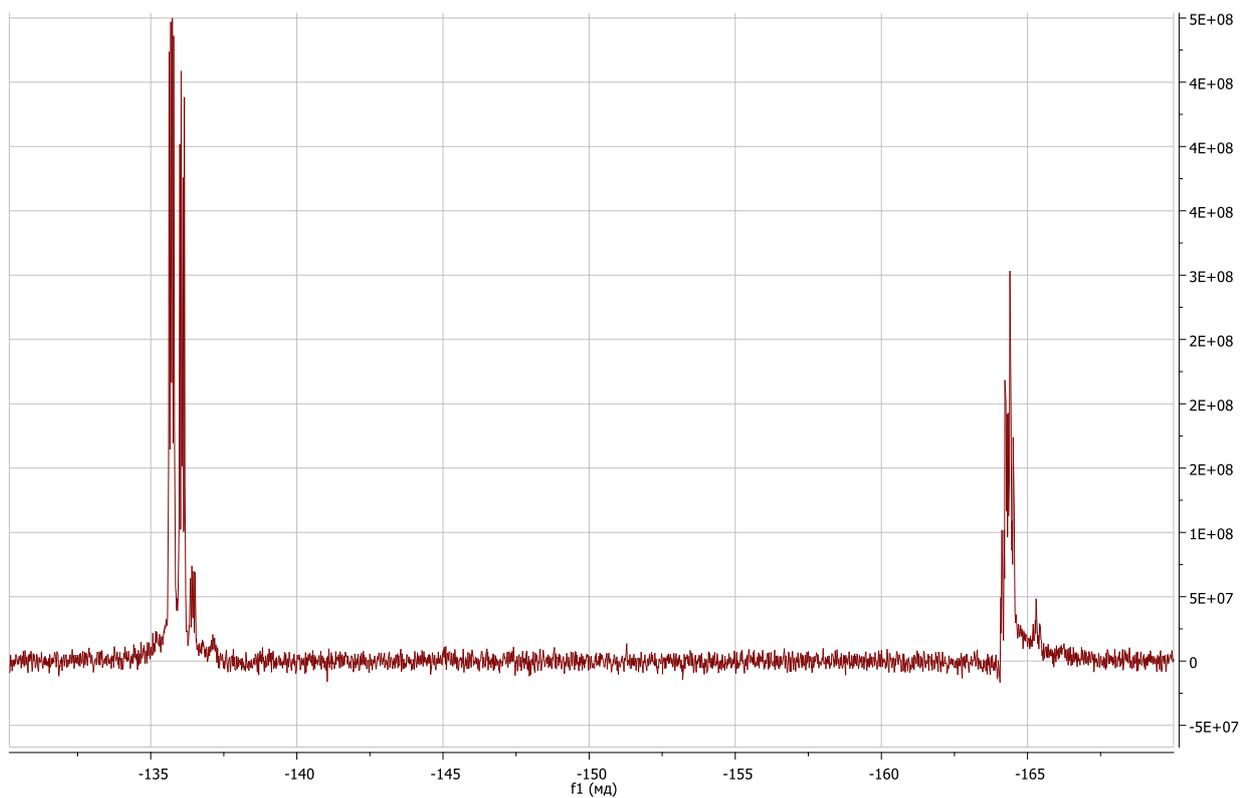


Рисунок 7П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора VI в  $\text{CDCl}_3$

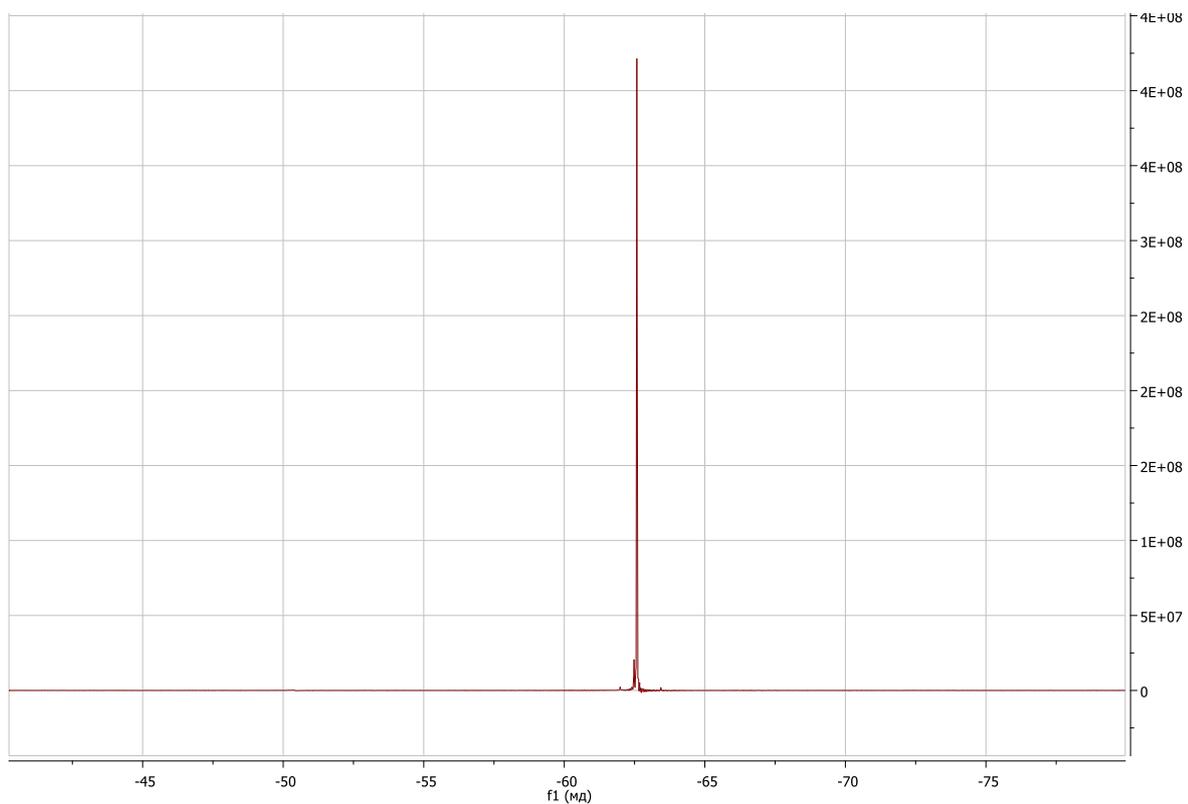


Рисунок 8П –  $^{19}\text{F}$   $\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора VII в  $d_8$ -толуоле

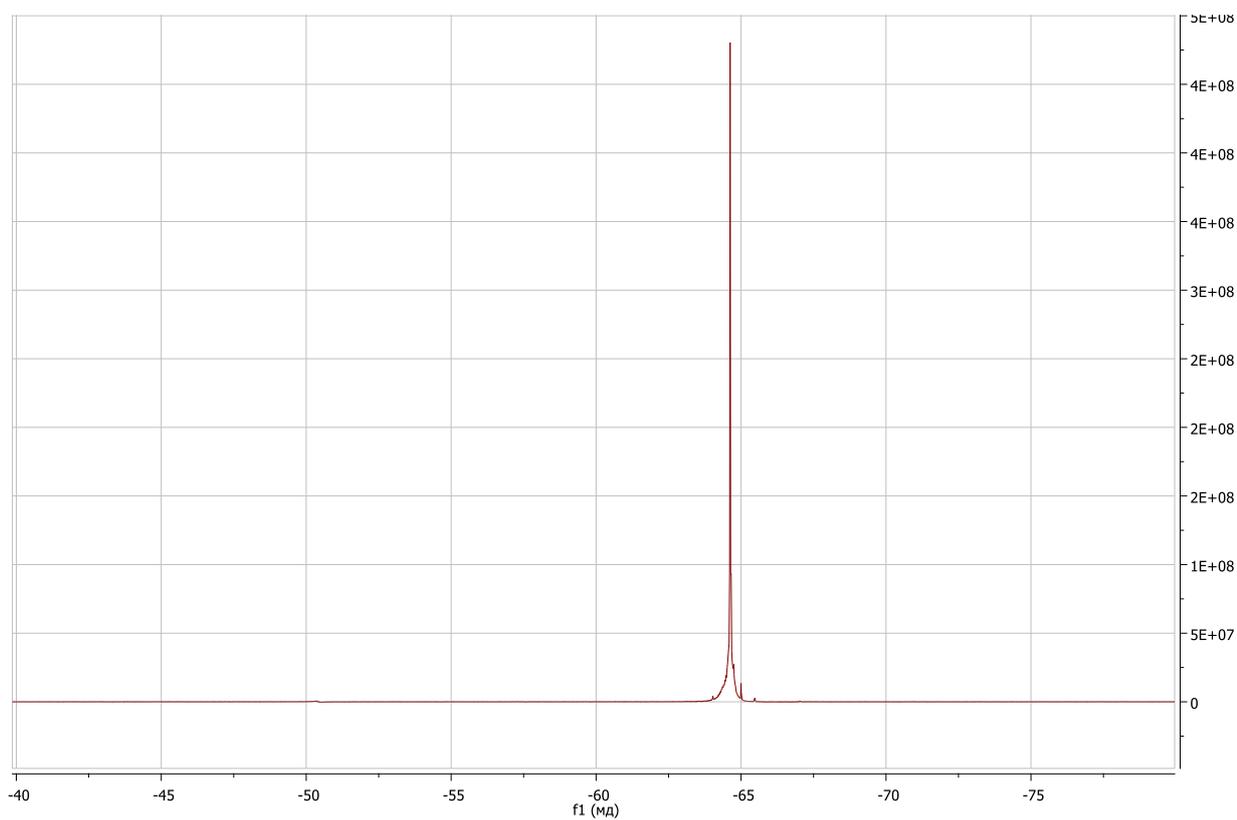


Рисунок 9П –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора VIII в d8-толуоле

A (m)  
-153.98

B (m)  
-162.95

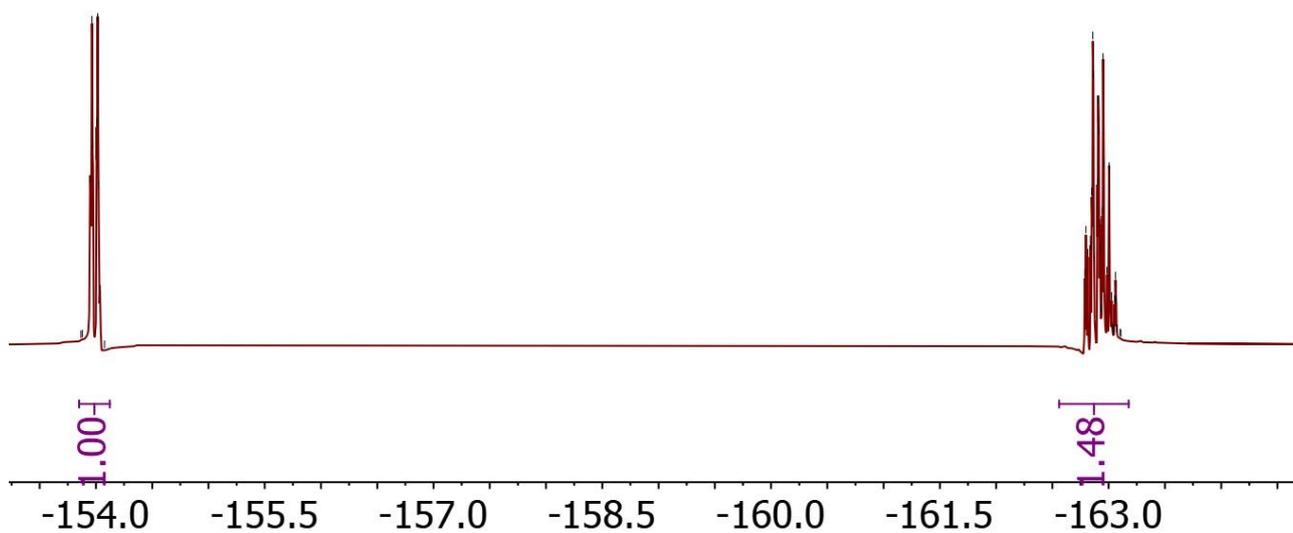


Рисунок 10П –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора IX в  $\text{CDCl}_3$

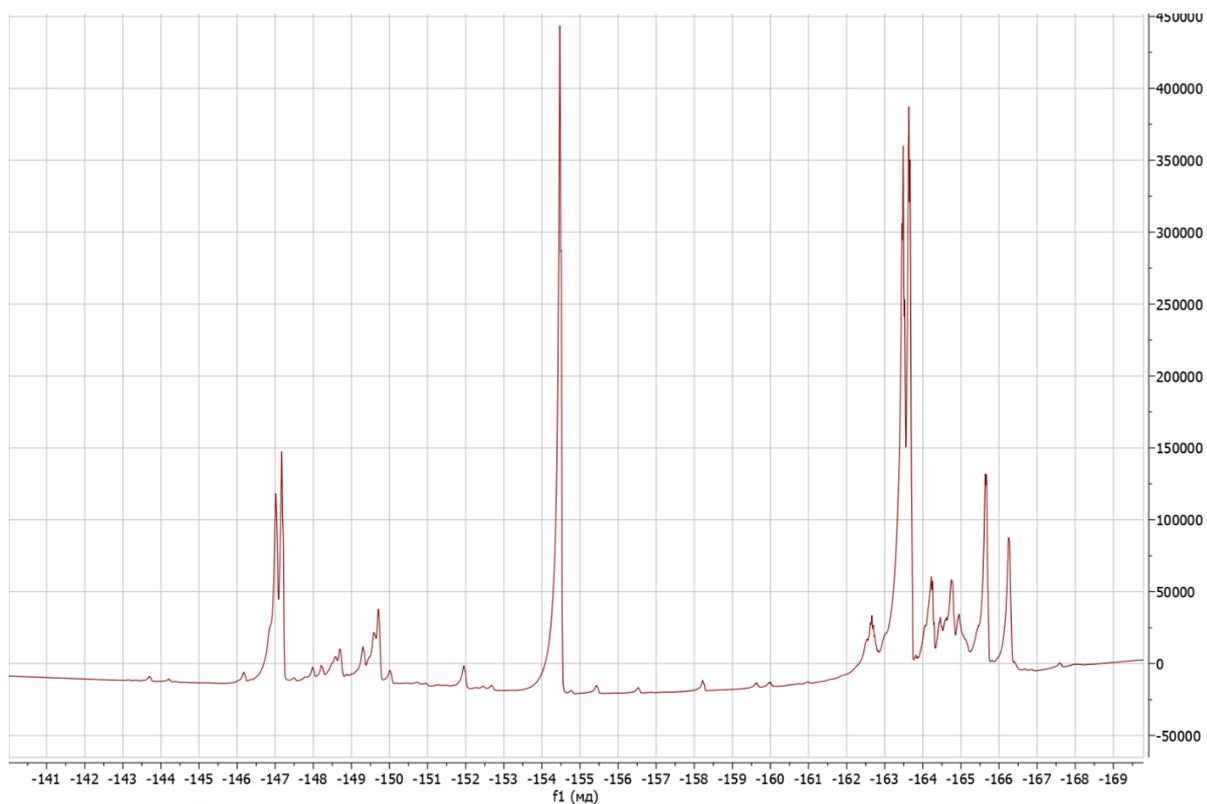


Рисунок 11П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора X в толуоле

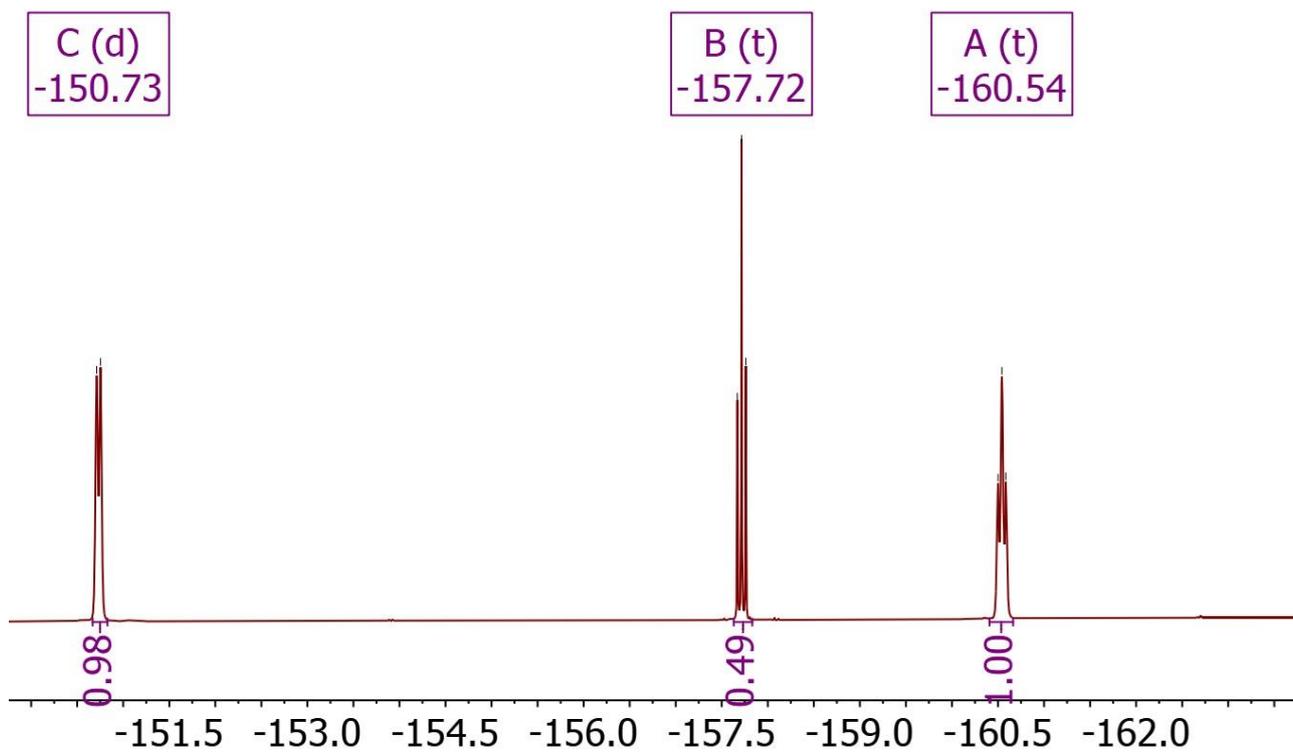
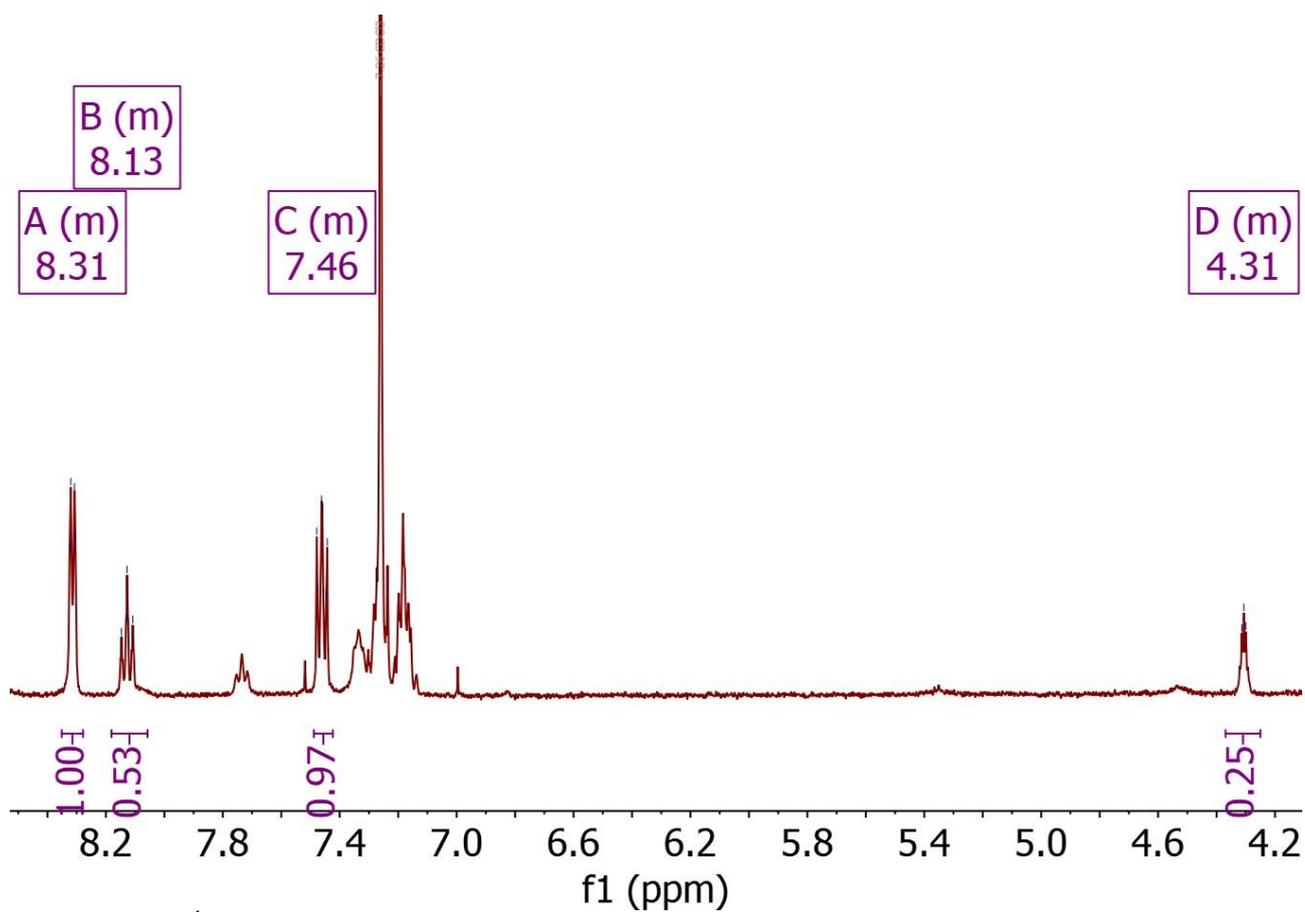
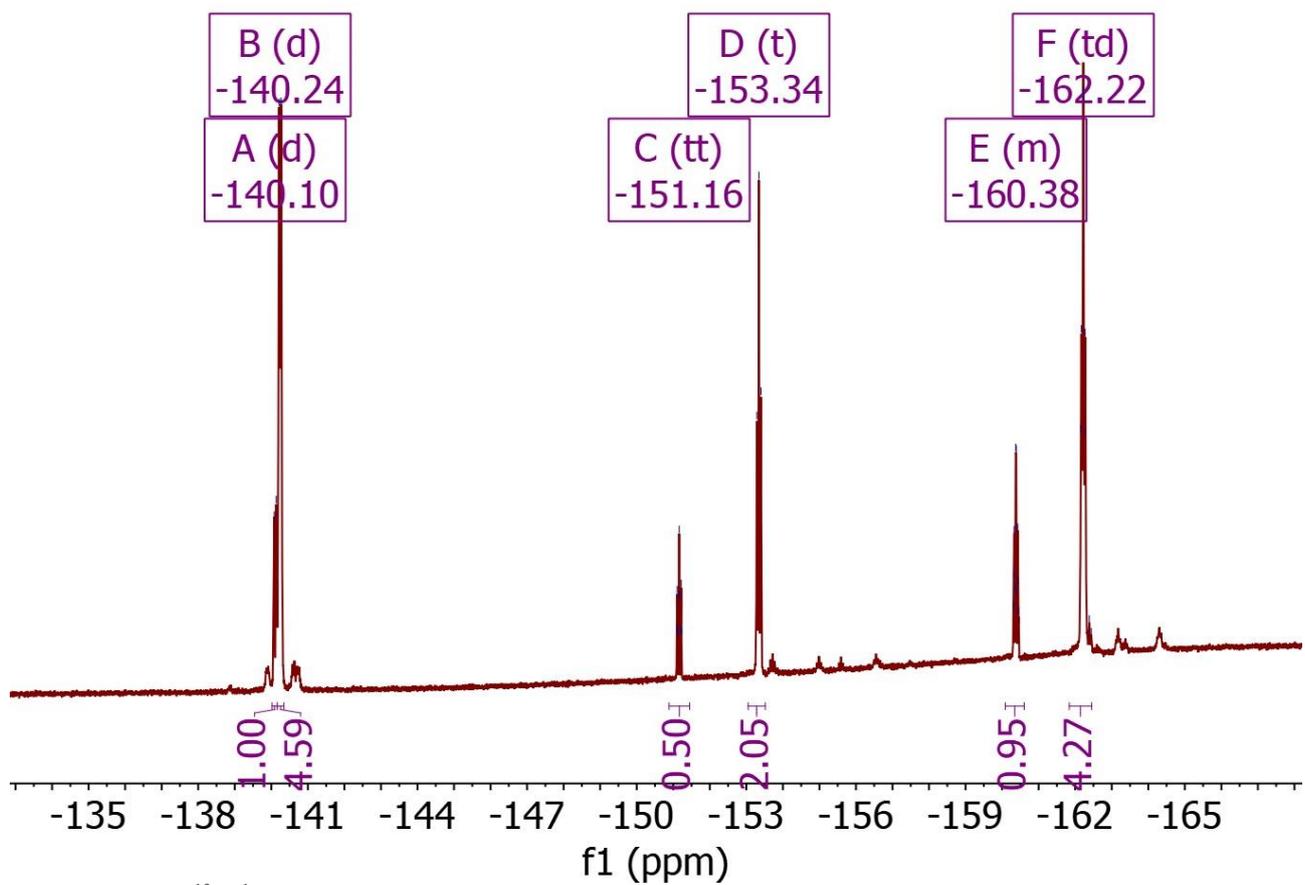


Рисунок 12П –  $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора X в  $\text{CDCl}_3$

Рисунок 13П – <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр раствора II·Ru в CDCl<sub>3</sub>Рисунок 14П – <sup>19</sup>F{<sup>1</sup>H}-ЯМР-спектр раствора II·Ru в CDCl<sub>3</sub>

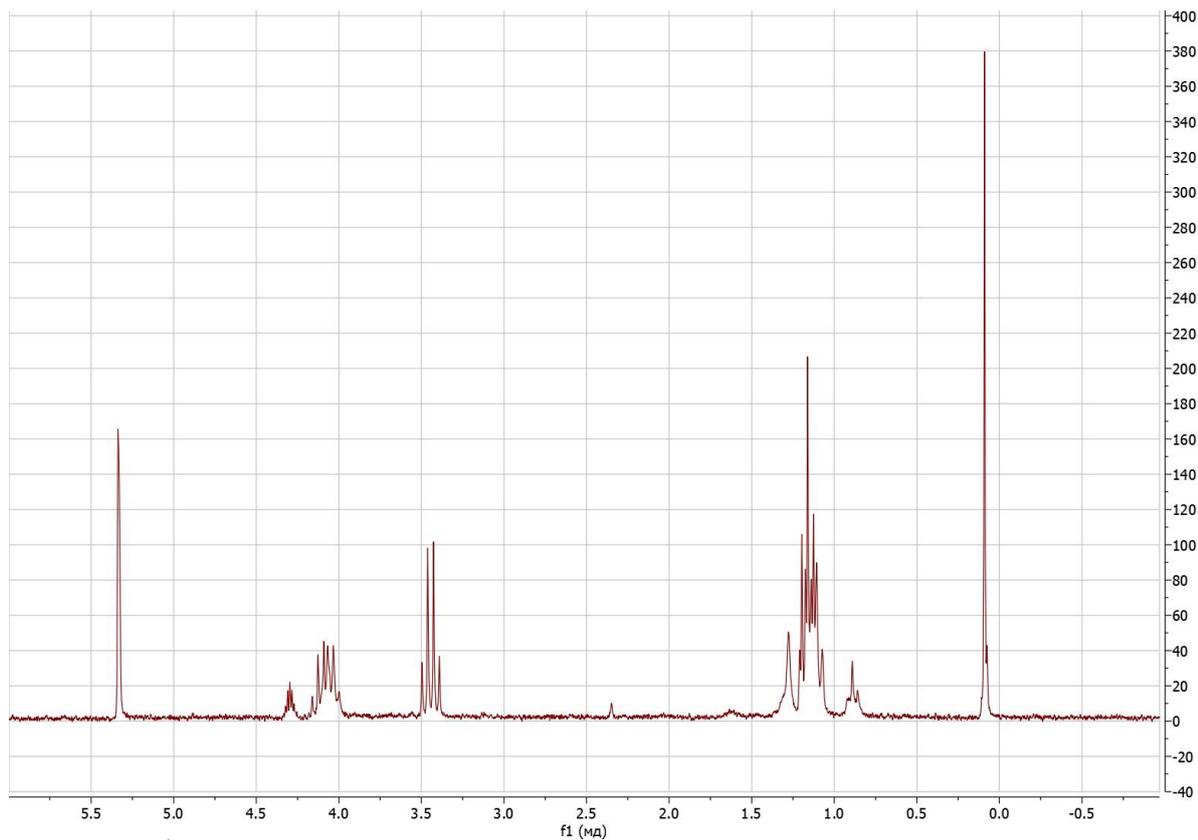


Рисунок 15П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора II·Et<sub>2</sub>O в  $\text{CDCl}_3$  (первый синтез)

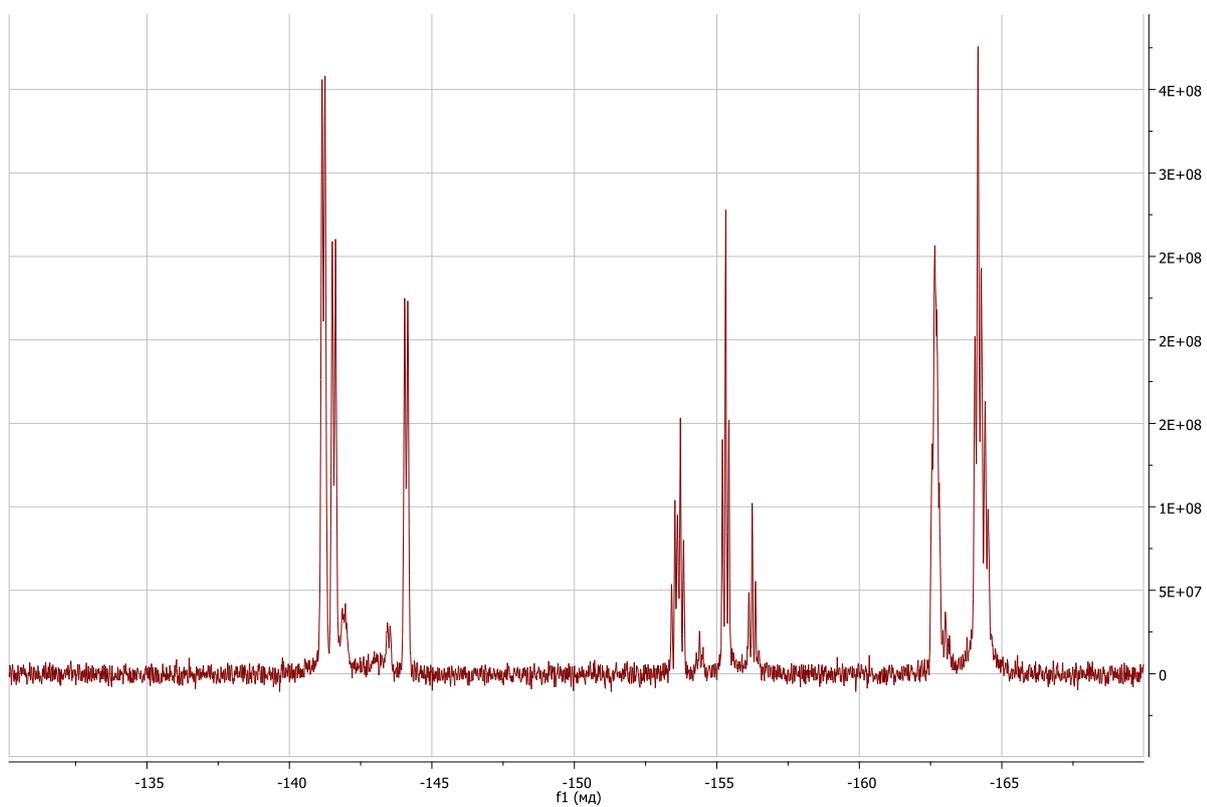


Рисунок 16П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора II·Et<sub>2</sub>O в  $\text{CDCl}_3$  (первый синтез)

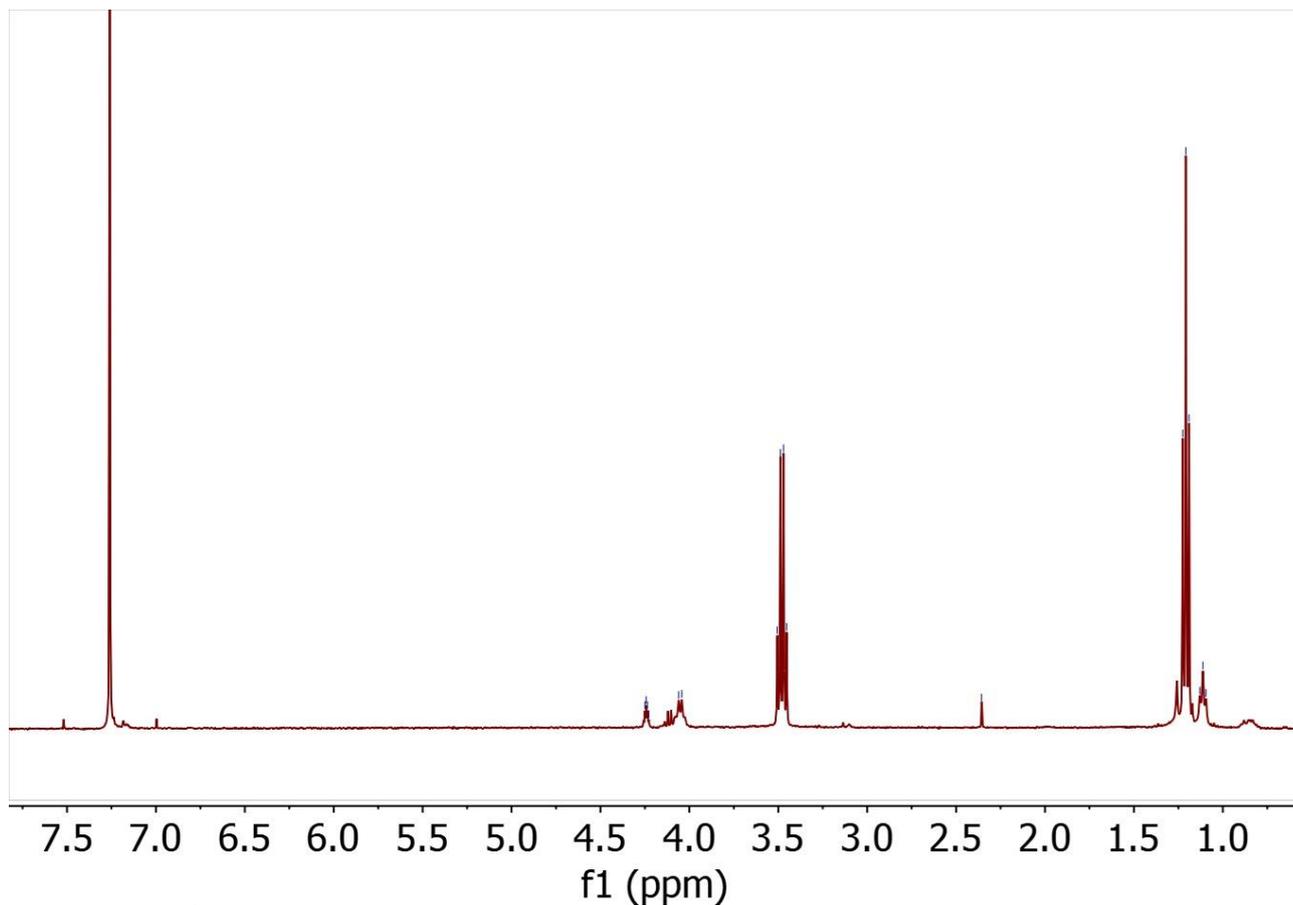


Рисунок 17П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{II}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  в  $\text{CDCl}_3$  (второй синтез)

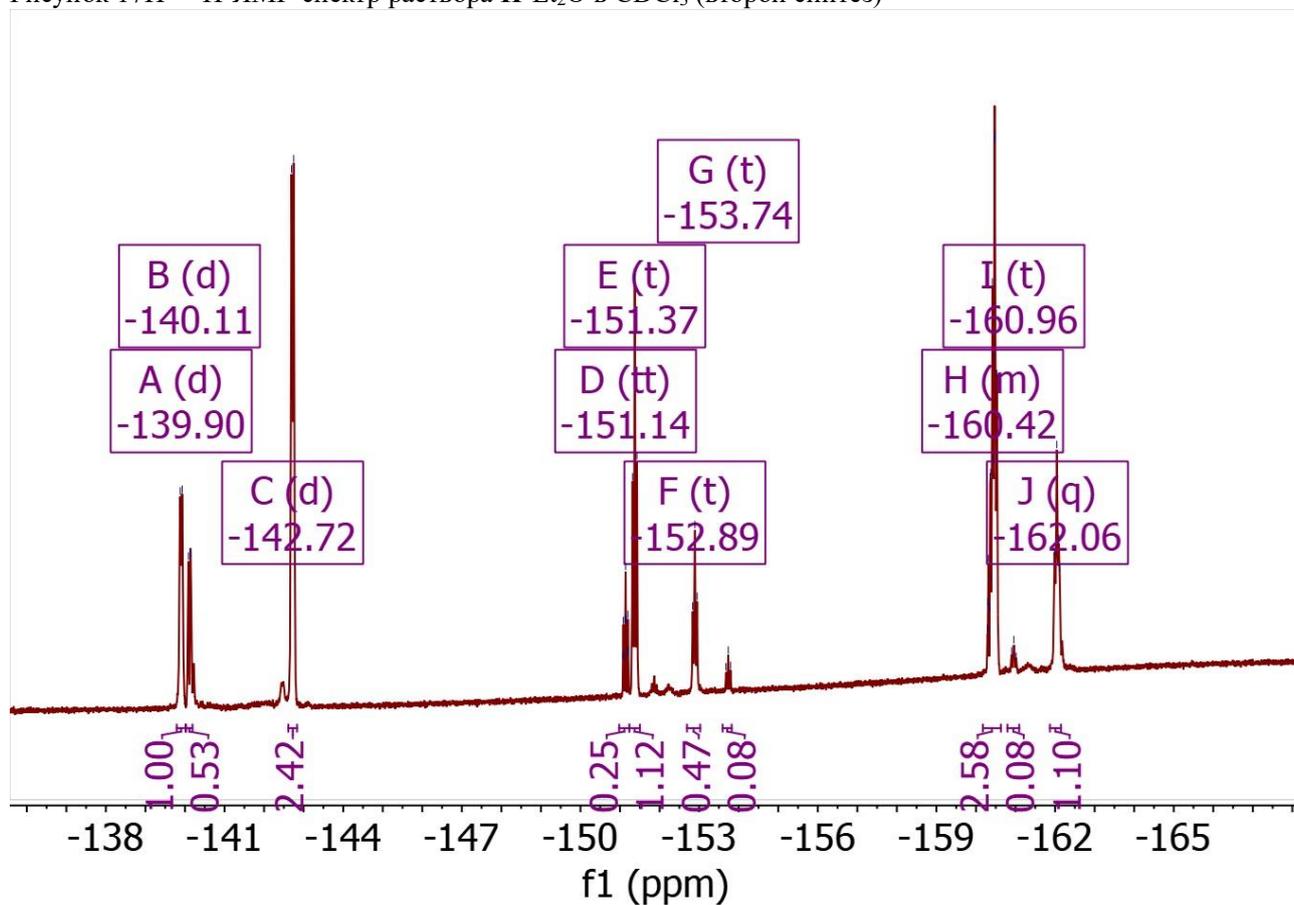


Рисунок 18П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{II}\cdot\text{Et}_2\text{O}$  в  $\text{CDCl}_3$  (второй синтез)

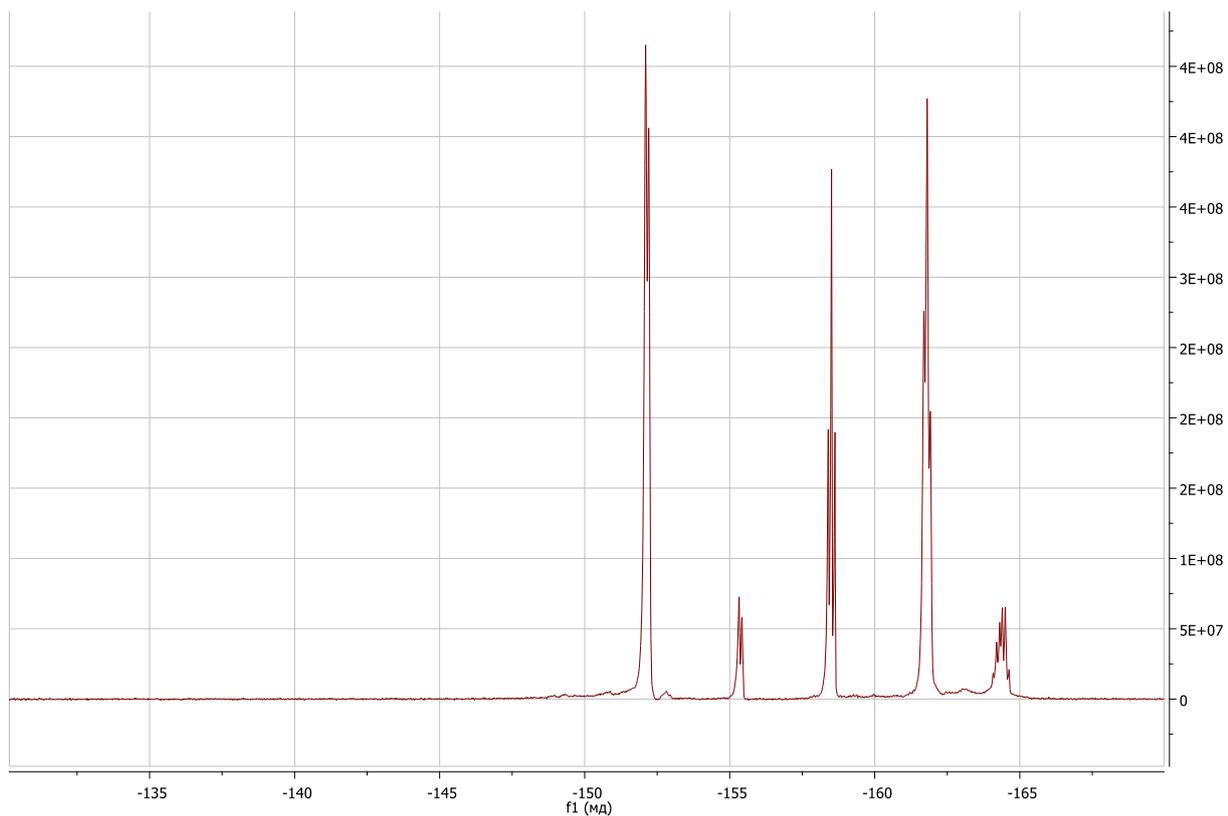


Рисунок 19П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора III·AN в  $\text{CDCl}_3$

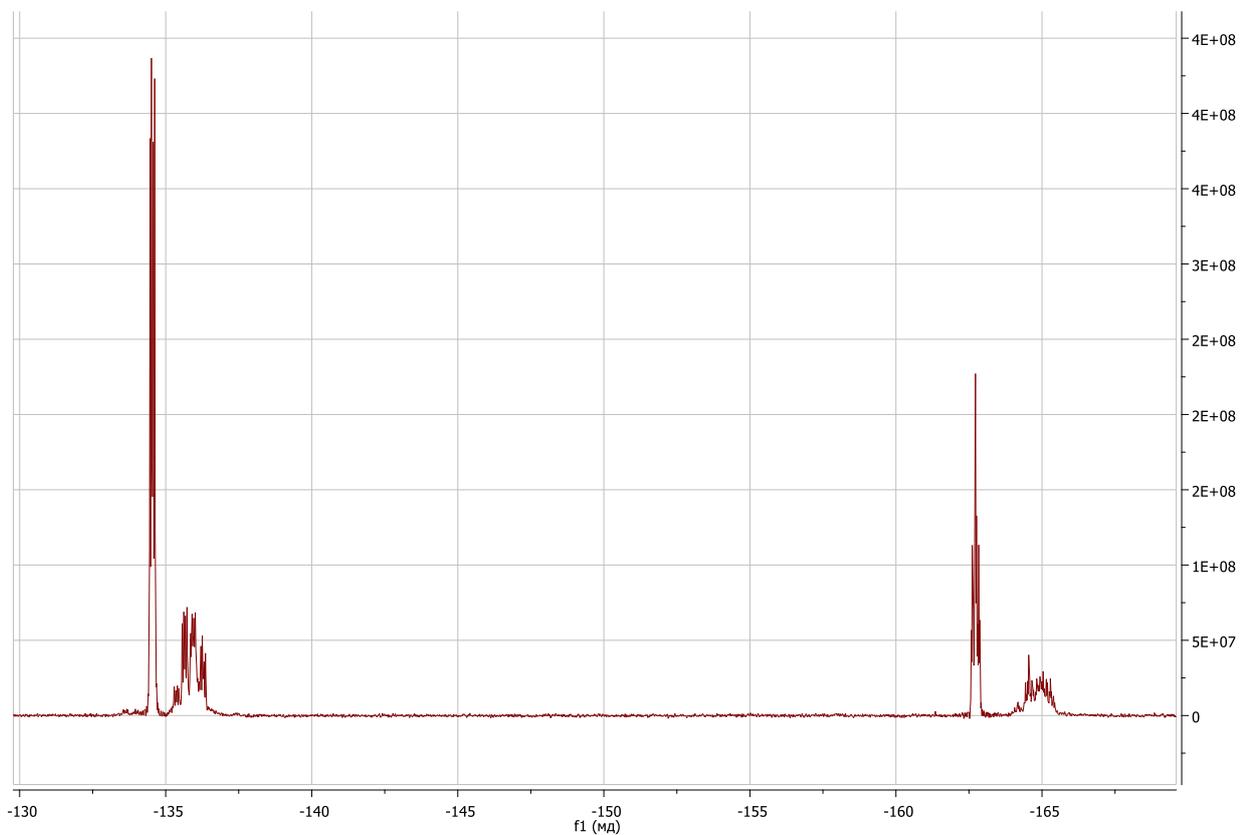


Рисунок 20П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $[\text{VI}\cdot\text{F}][\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}]^+$  в  $\text{CDCl}_3$

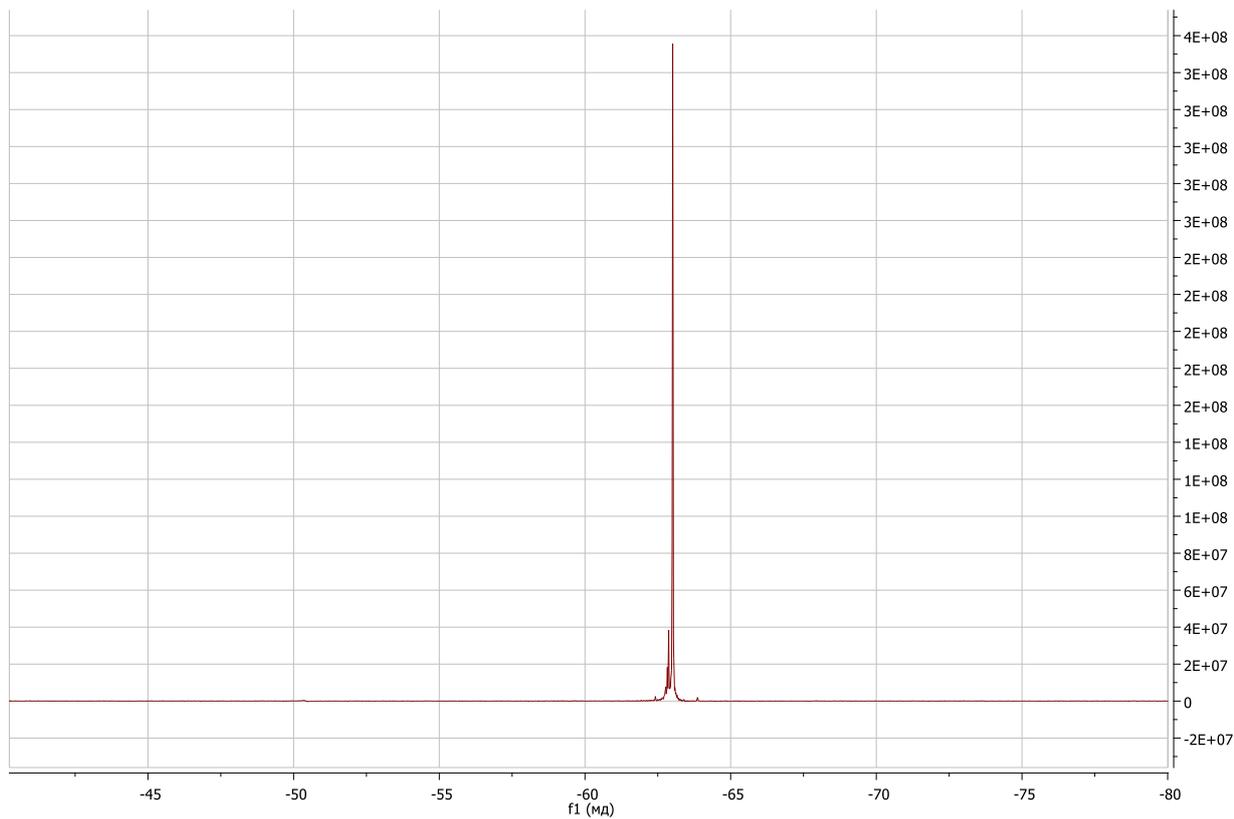


Рисунок 21П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $[\text{VIII}\cdot\text{F}]\cdot[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}\}^+$  в  $\text{CDCl}_3$

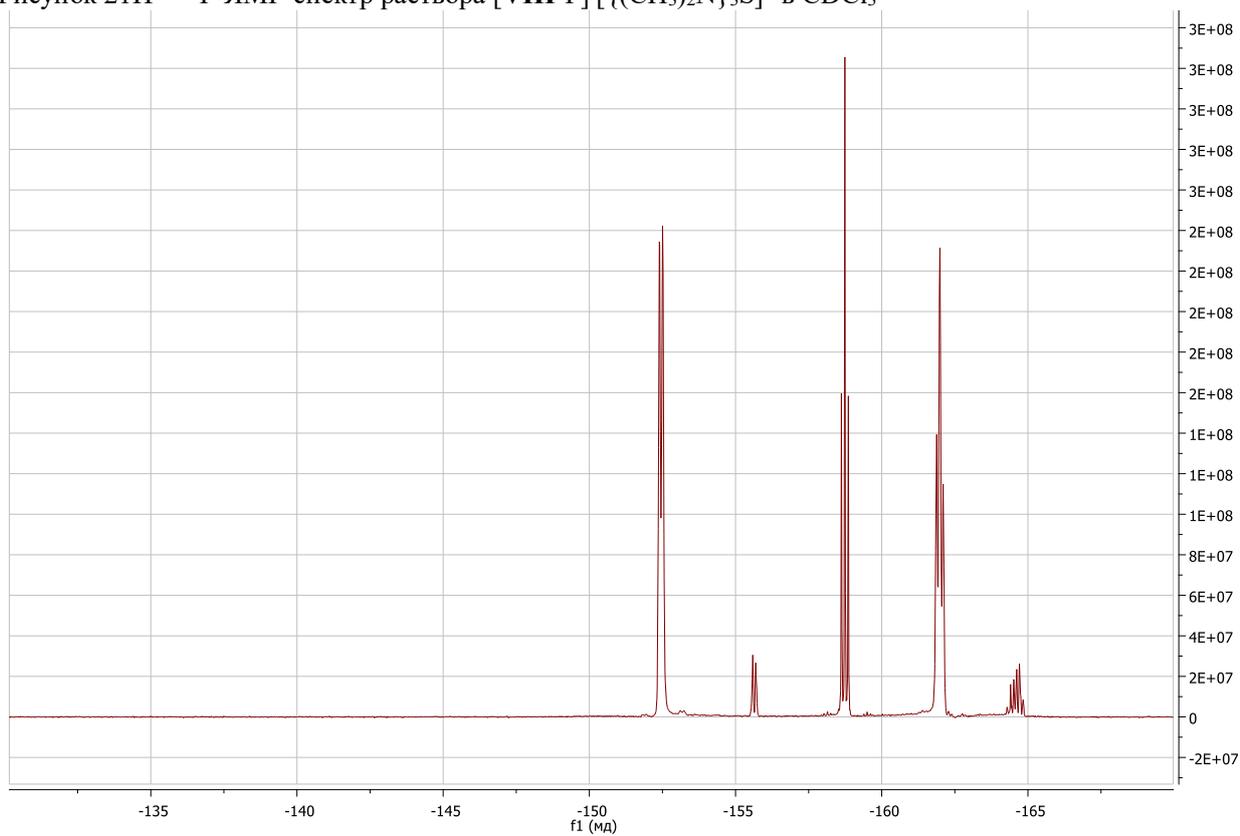


Рисунок 22П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{X}\cdot\text{Py}$  в  $\text{CDCl}_3$  (первый синтез)

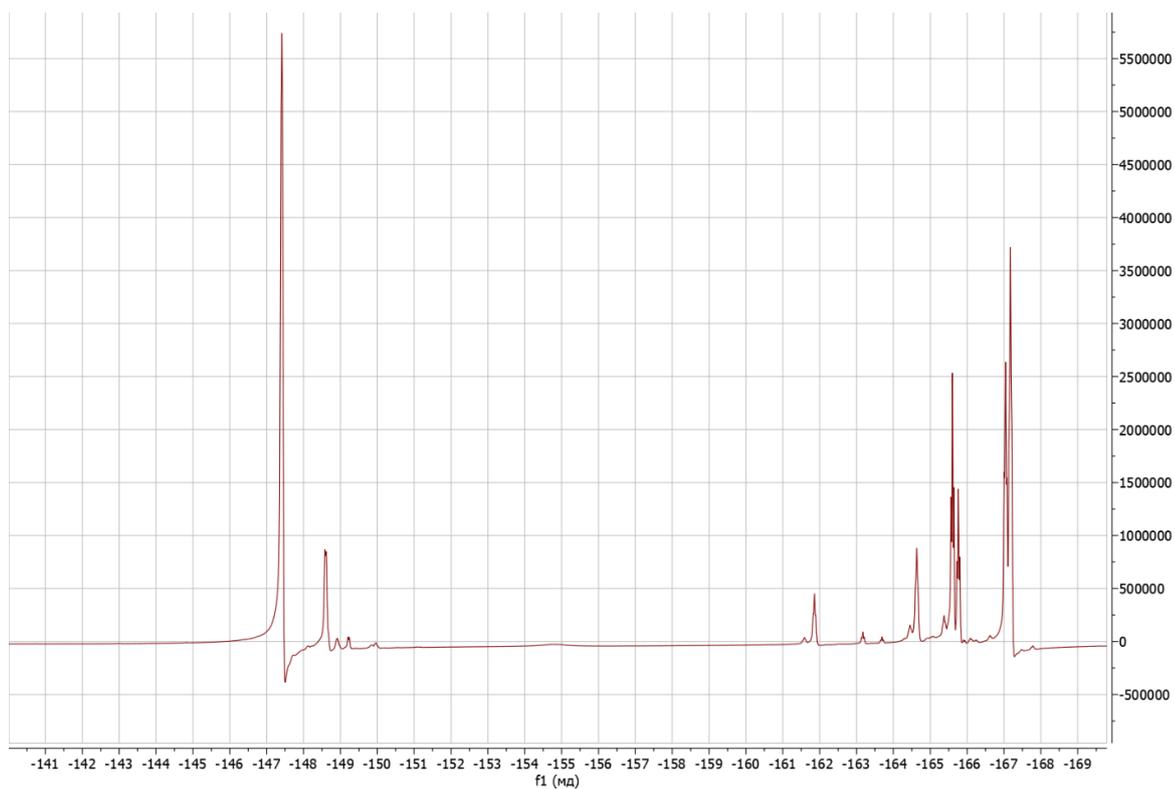


Рисунок 23П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора X·Ru в толуоле (второй синтез)

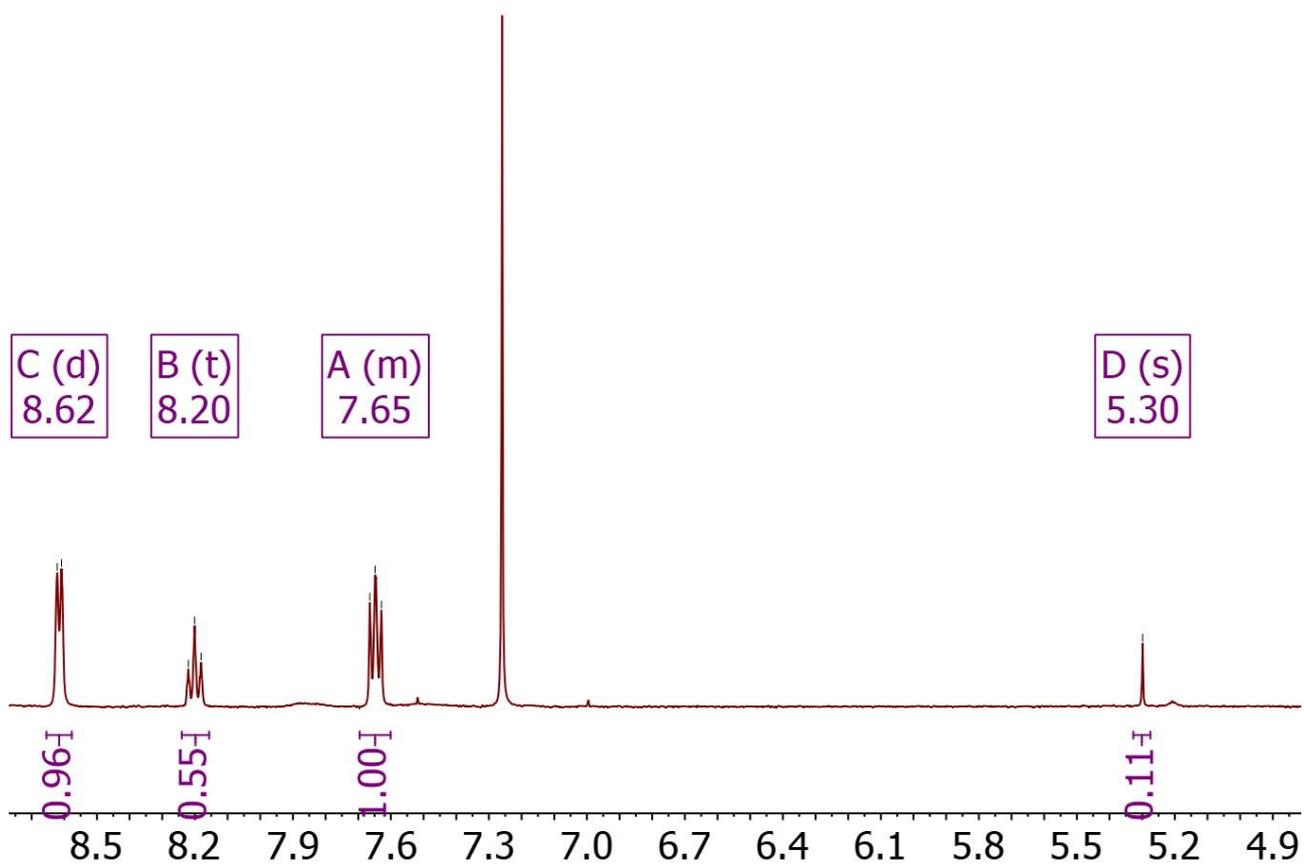
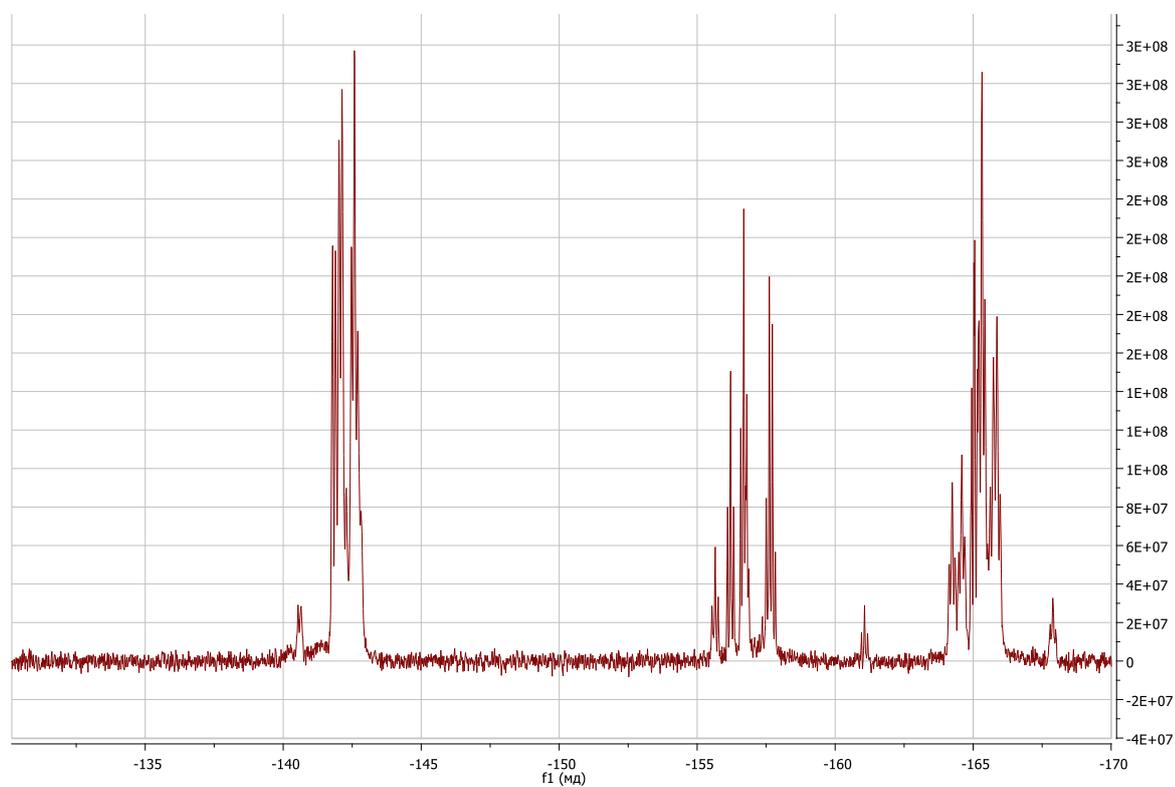
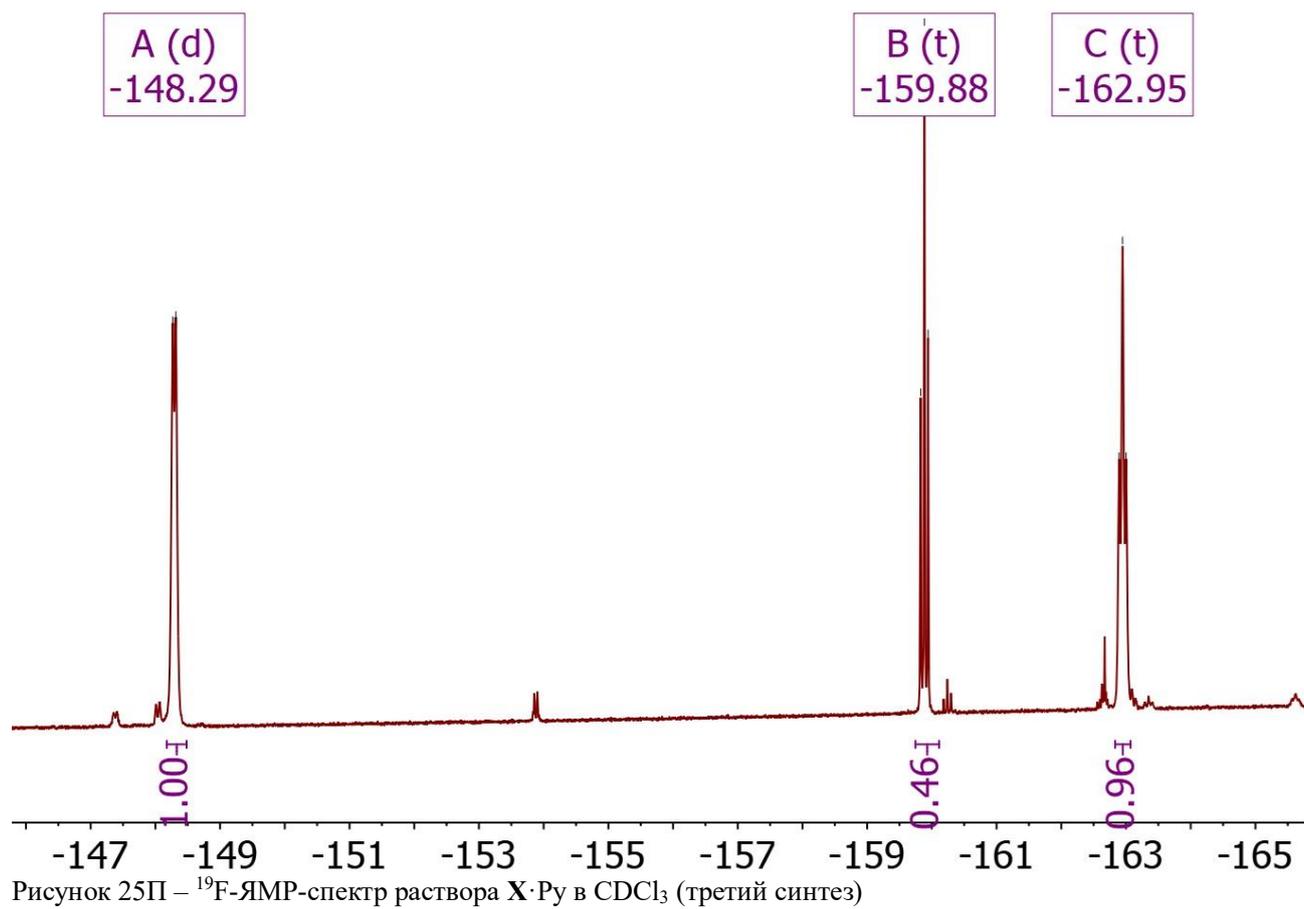
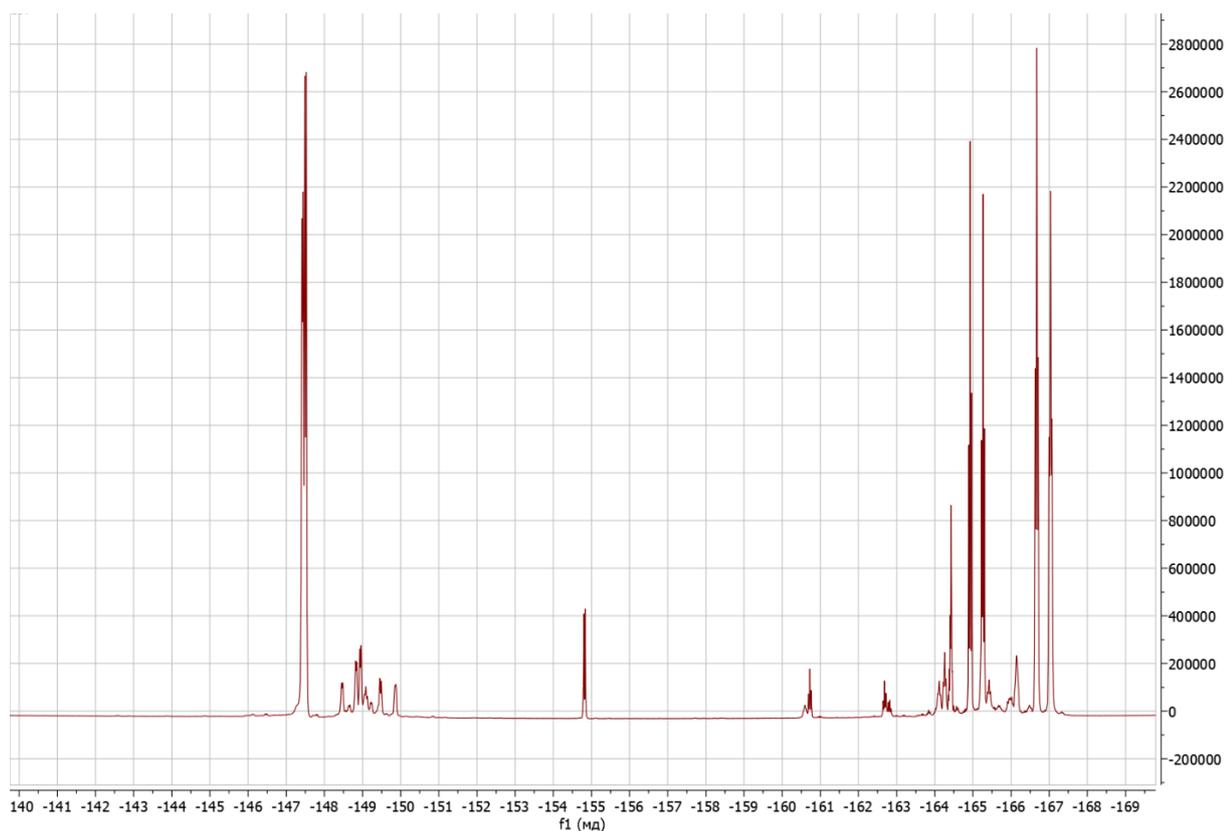
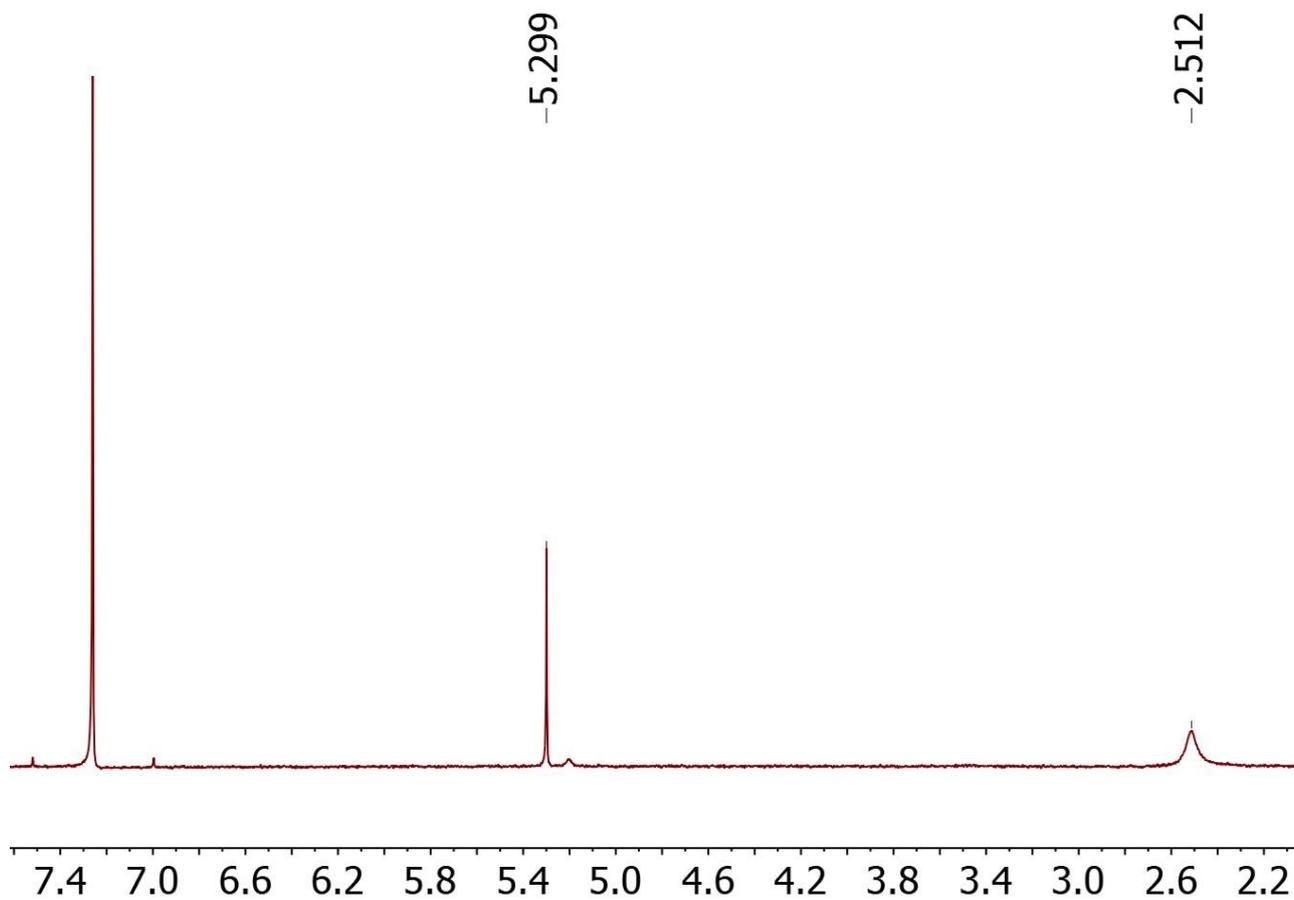


Рисунок 24П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора X·Ru в  $\text{CDCl}_3$  (третий синтез)



Рисунок 27П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора X·AN в толуоле (второй синтез)Рисунок 28П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора X·AN в  $\text{CDCl}_3$  (третий синтез)

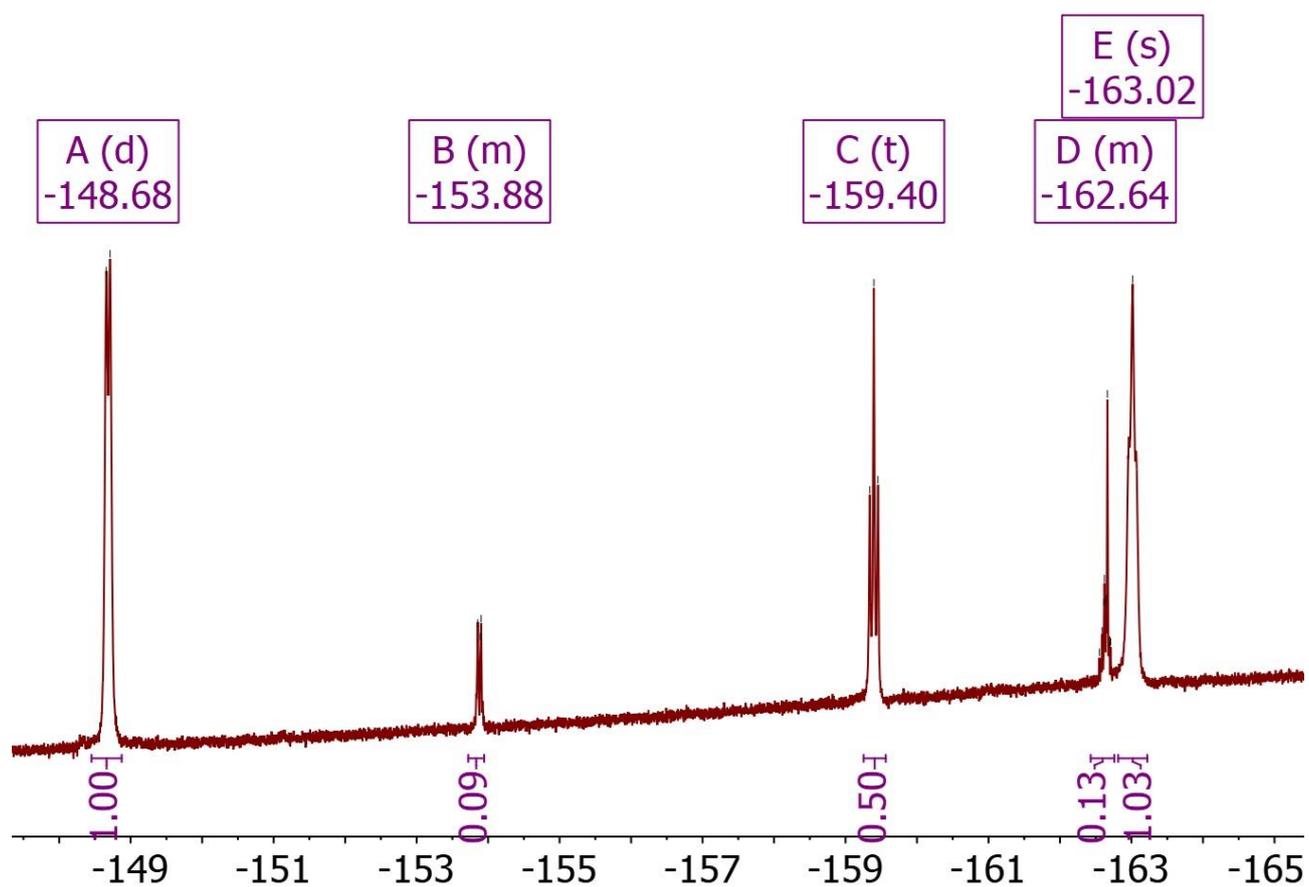


Рисунок 29П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{X} \cdot \text{AN}$  в  $\text{CDCl}_3$  (третий синтез)

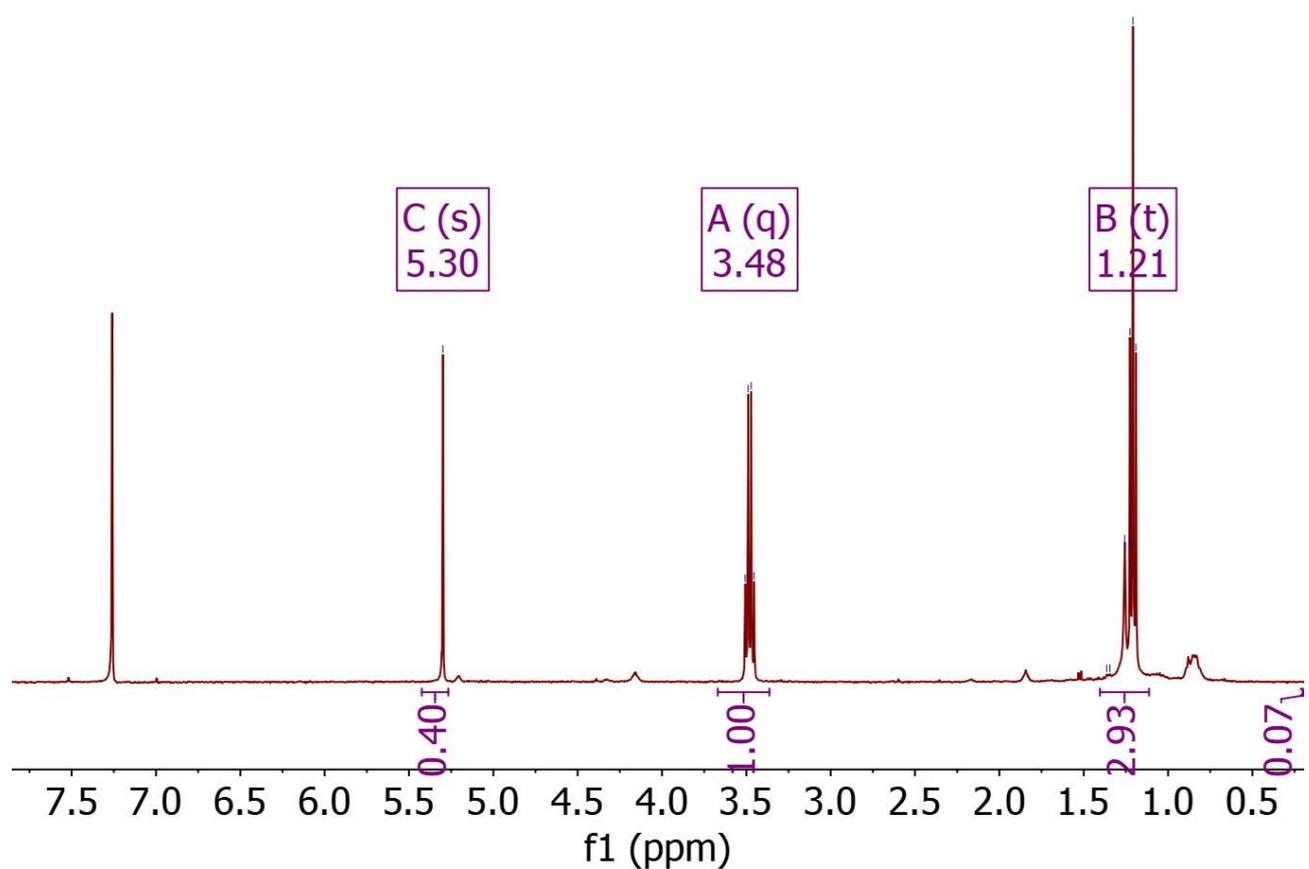


Рисунок 30П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , полученного из раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в  $\text{CDCl}_3$

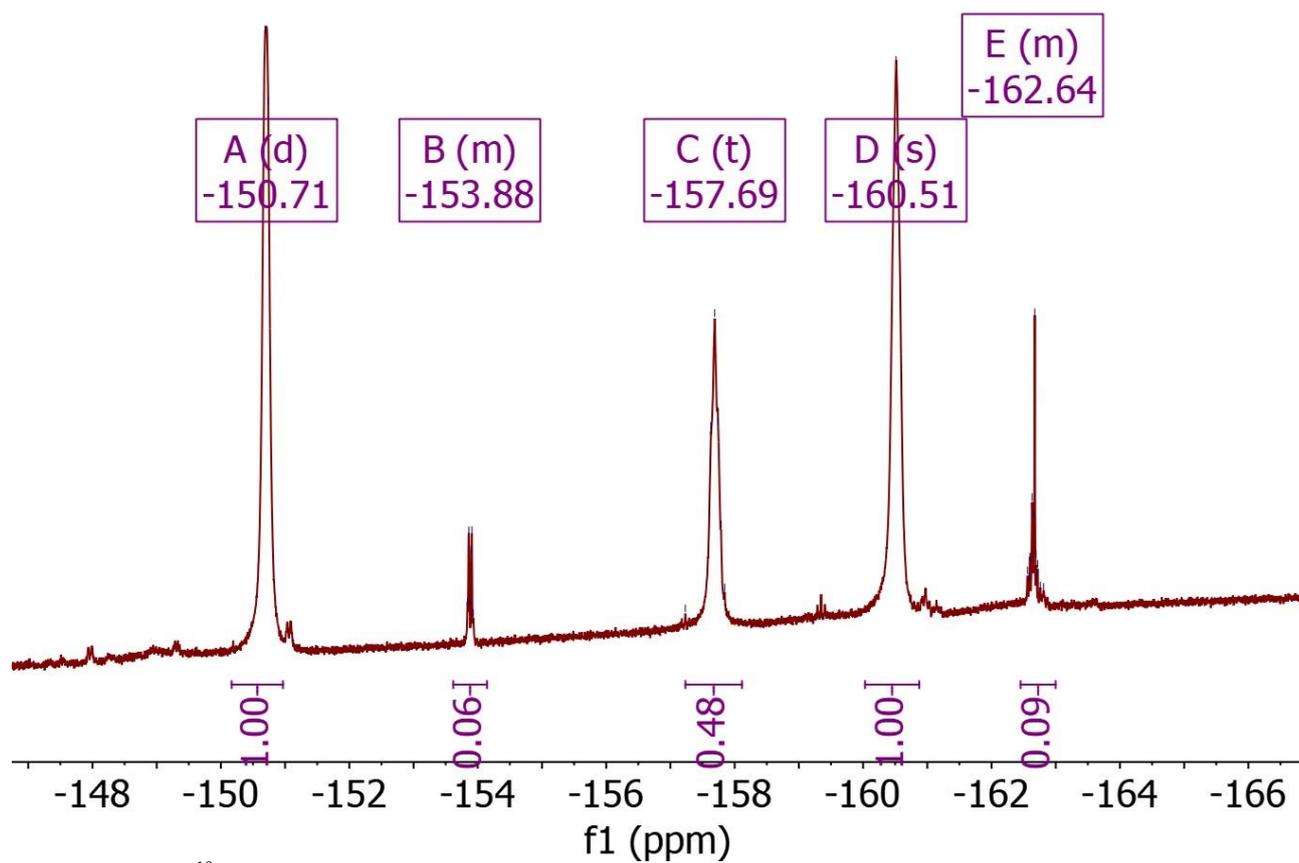


Рисунок 31П – <sup>19</sup>F-ЯМР-спектр раствора X·Et<sub>2</sub>O, полученного из раствора в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, в CDCl<sub>3</sub>

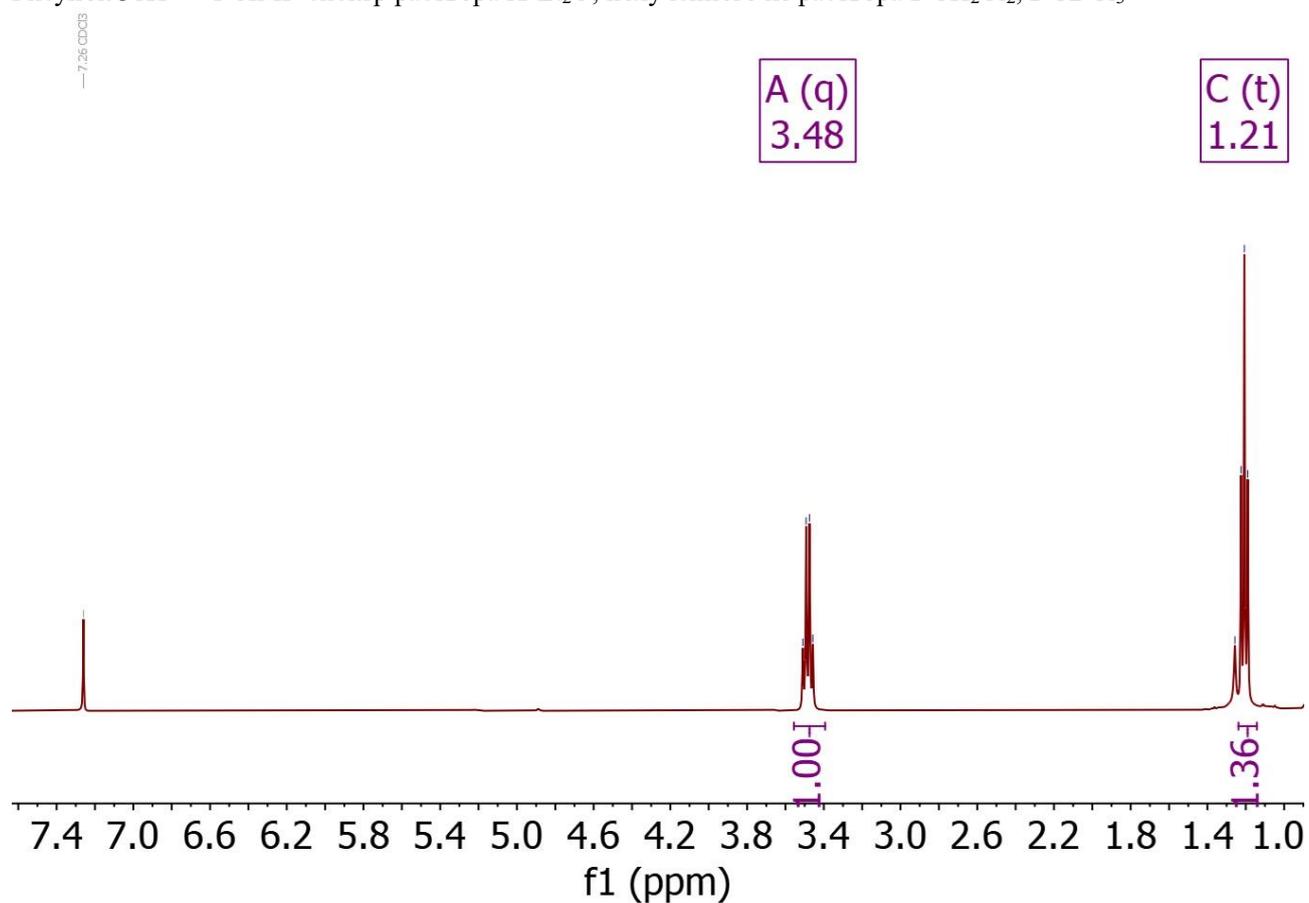


Рисунок 32П – <sup>1</sup>H-ЯМР-спектр раствора X·Et<sub>2</sub>O, полученного из раствора в CCl<sub>4</sub>, в CDCl<sub>3</sub>

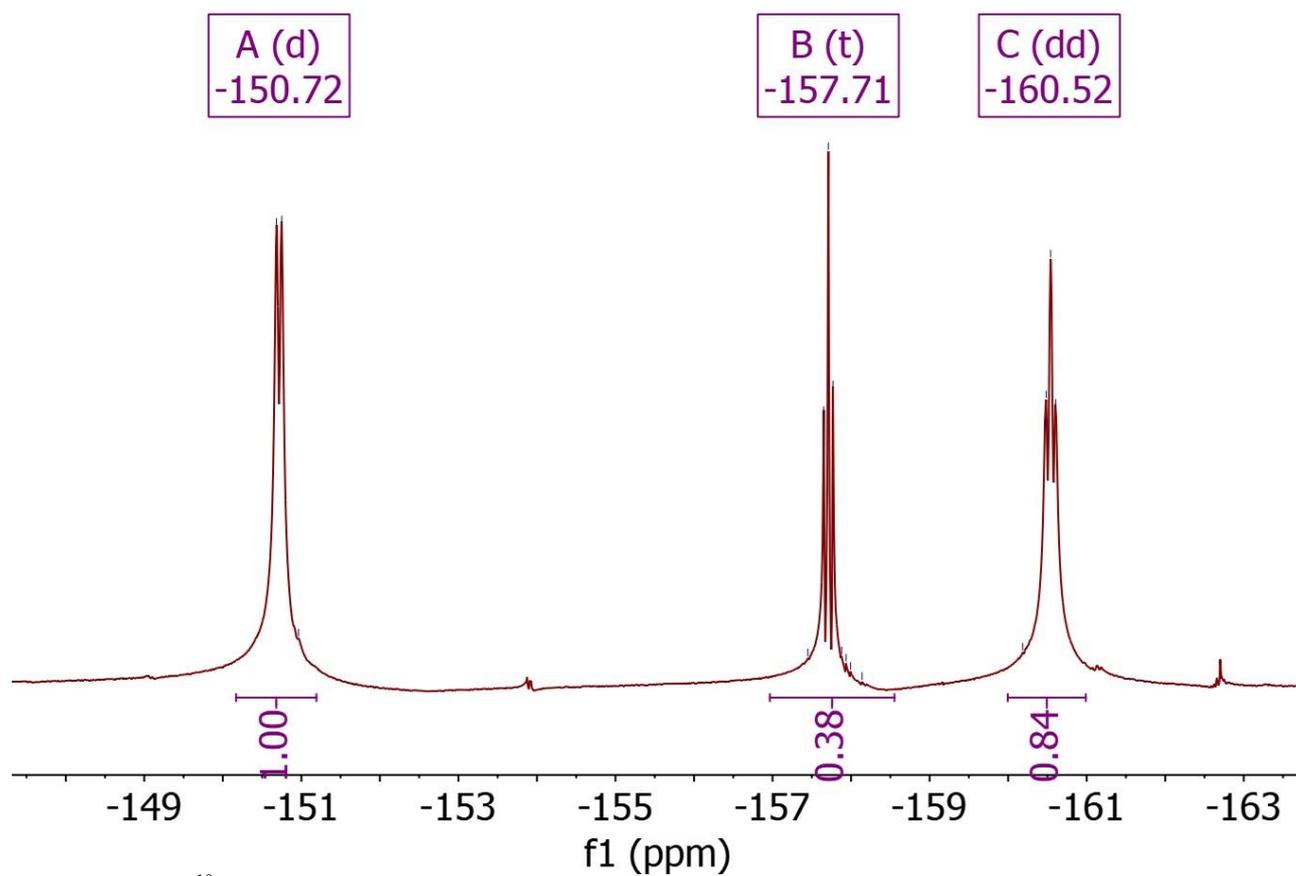


Рисунок 33П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора  $\text{X} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , полученного из раствора в  $\text{CCl}_4$ , в  $\text{CDCl}_3$

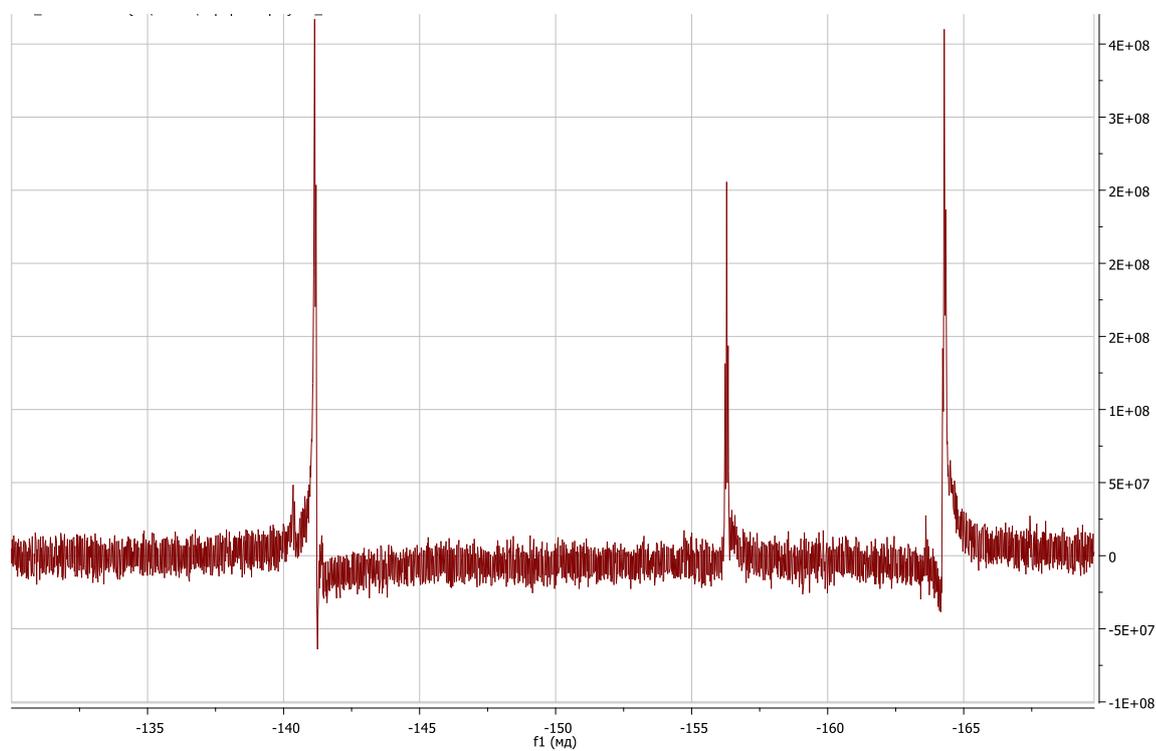


Рисунок 34П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора комплекса  $\text{II} \cdot \text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ

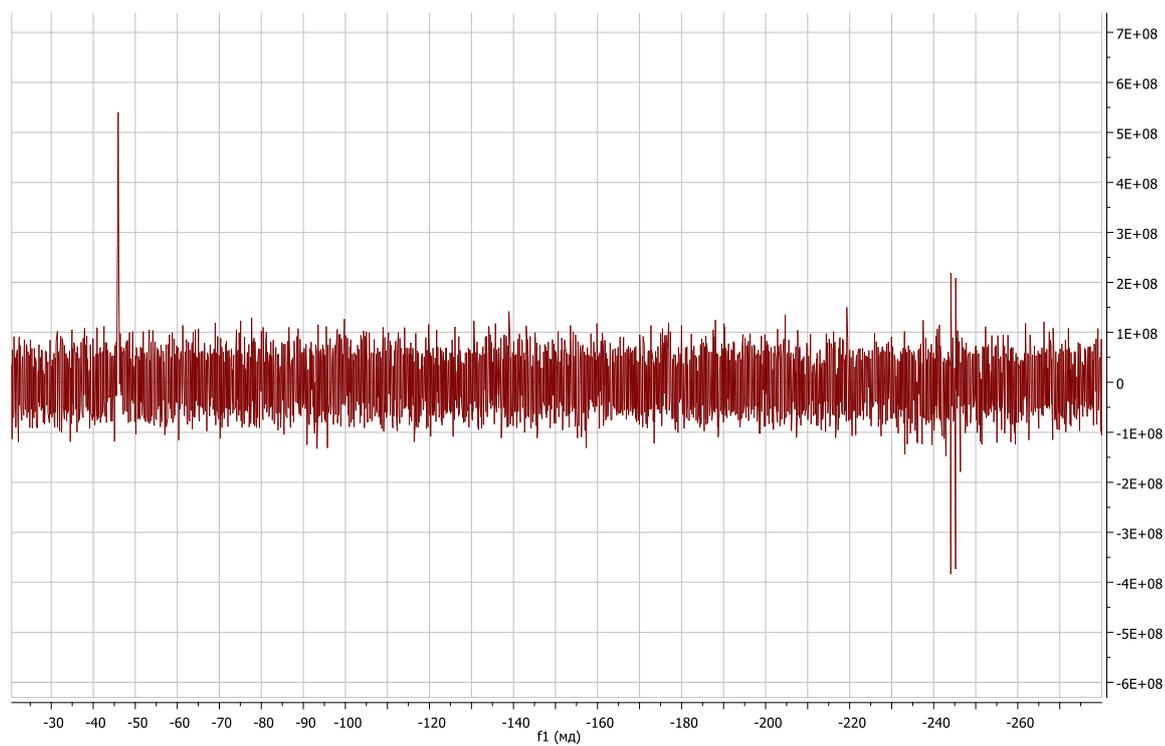


Рисунок 35П –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр раствора аддукта  $\text{II} \cdot \text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ

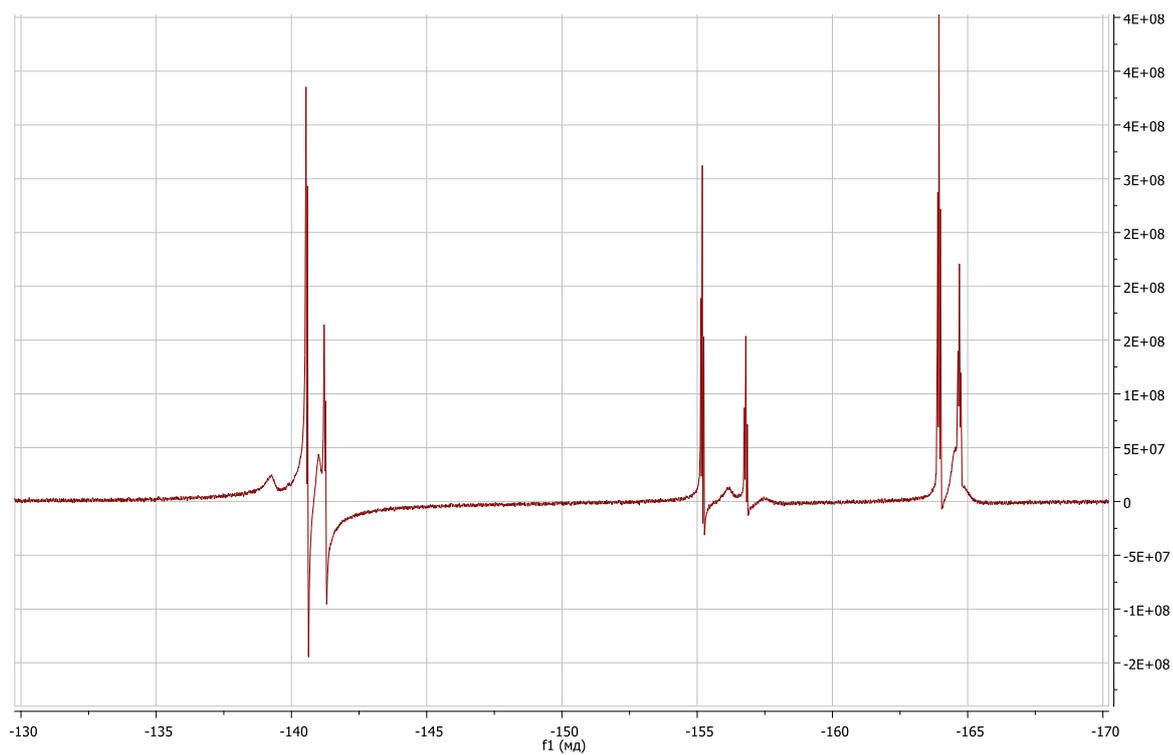


Рисунок 36П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II} \cdot \text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (первый синтез)

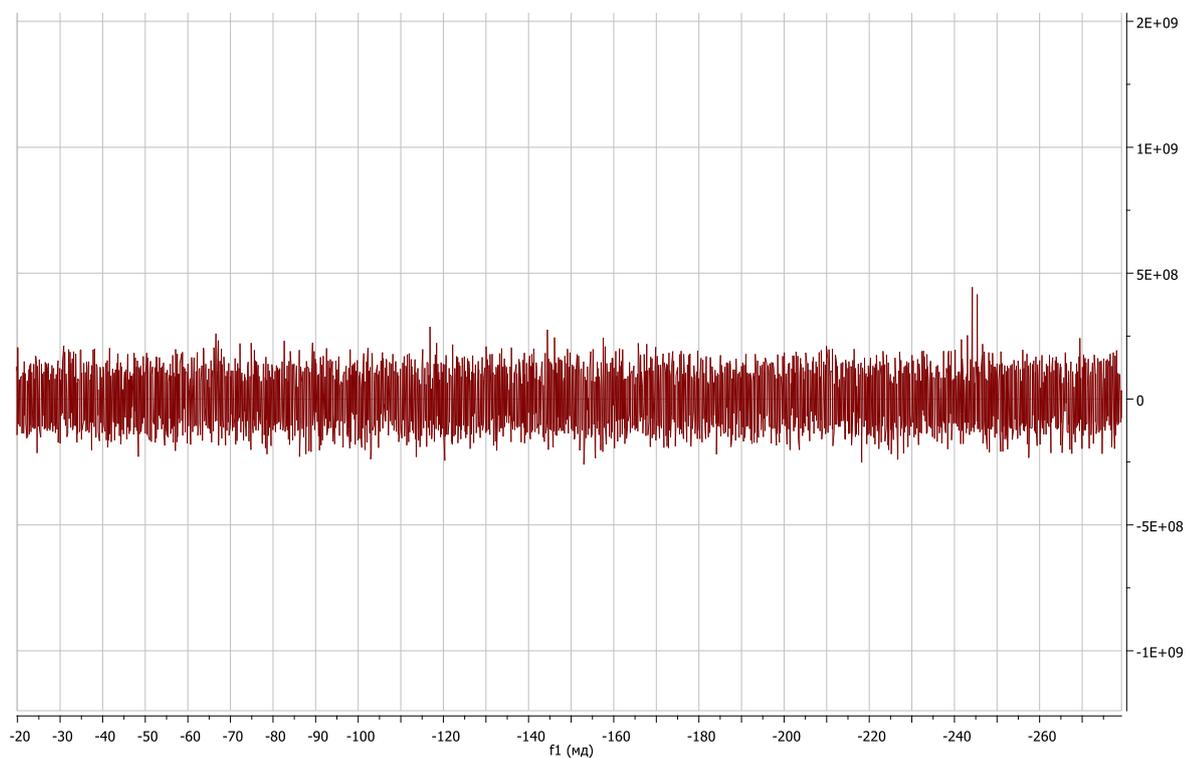


Рисунок 37П –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (первый синтез)

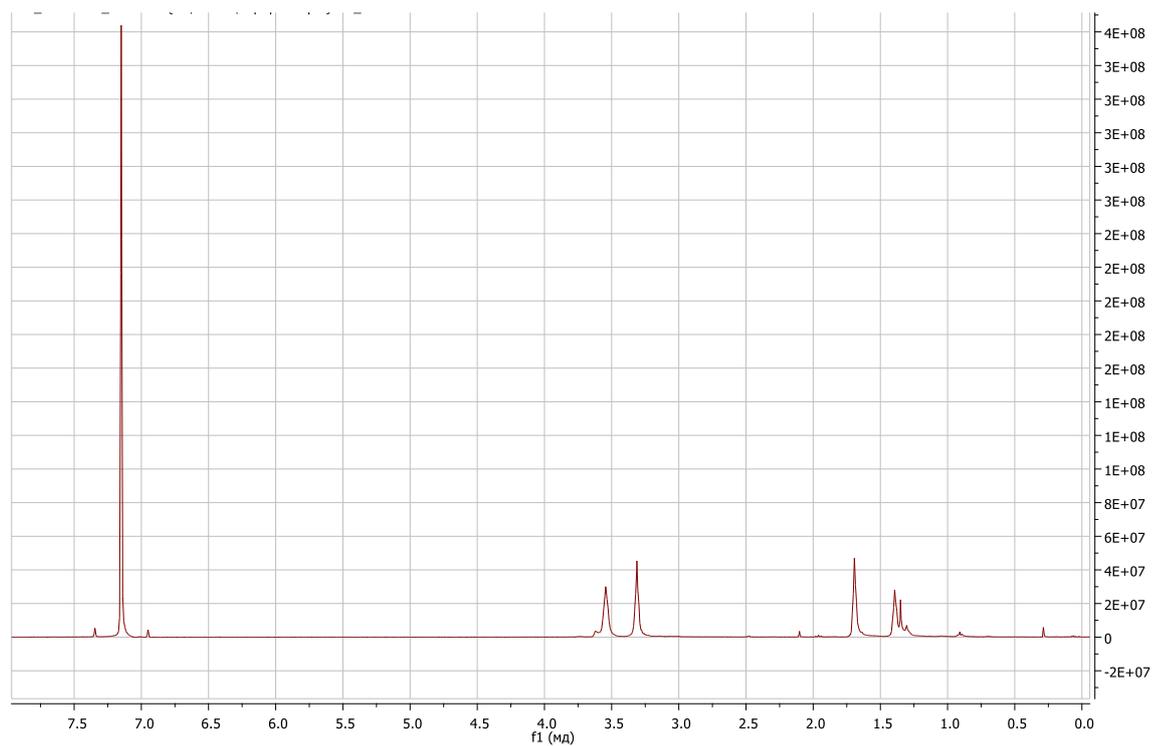


Рисунок 38П –  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в дейтеробензоле (первый синтез)

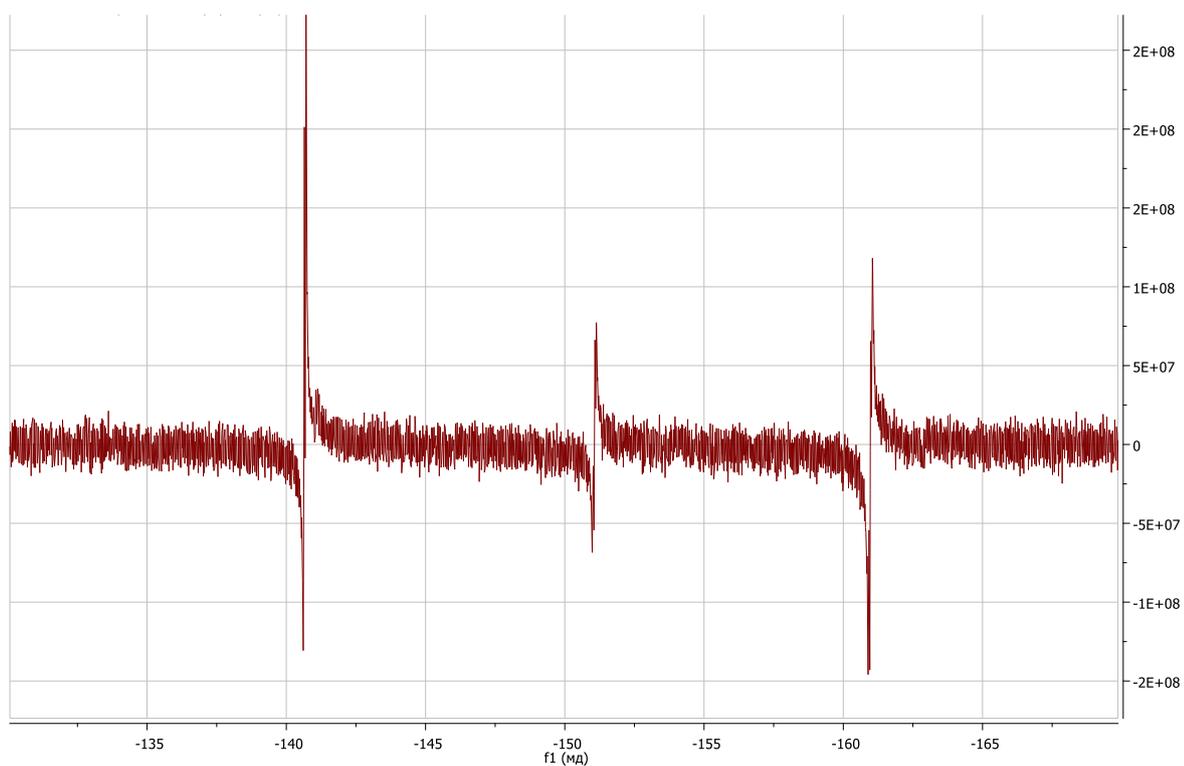


Рисунок 39П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в дейтеробензоле (первый синтез)

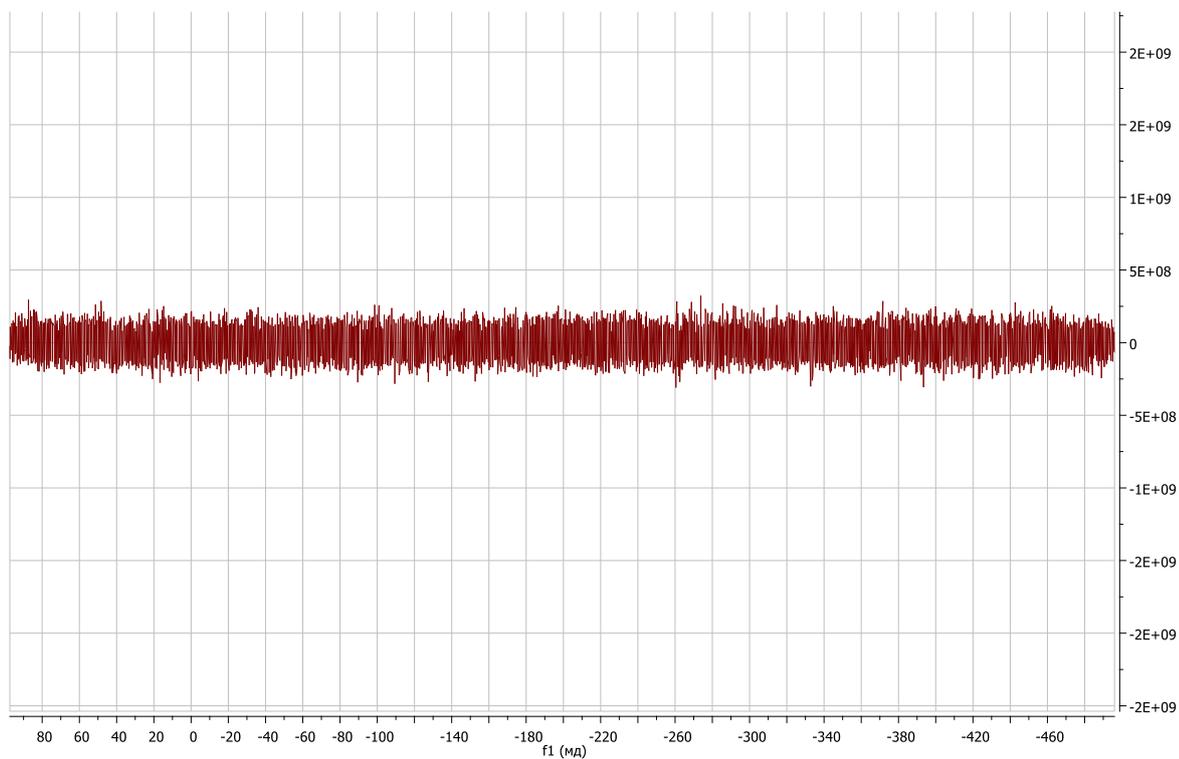


Рисунок 40П –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в дейтеробензоле (первый синтез)

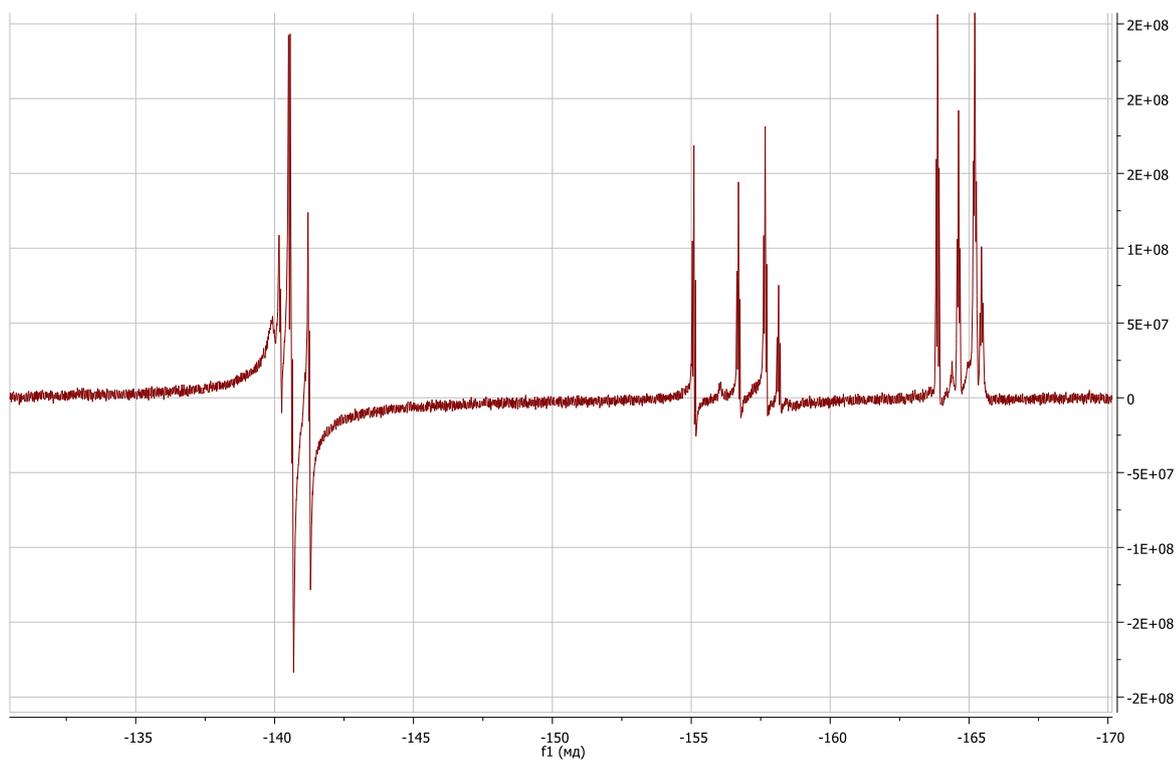


Рисунок 41П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (второй синтез)

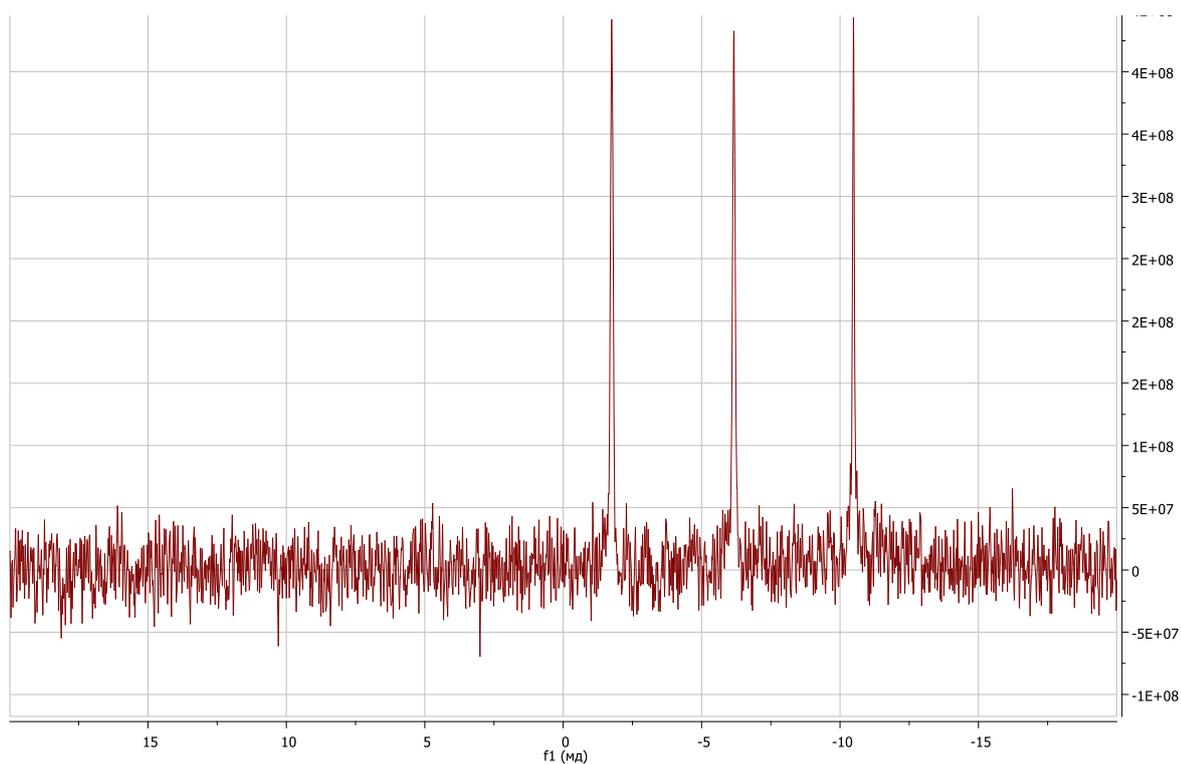


Рисунок 42П –  $^{31}\text{P}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (второй синтез)

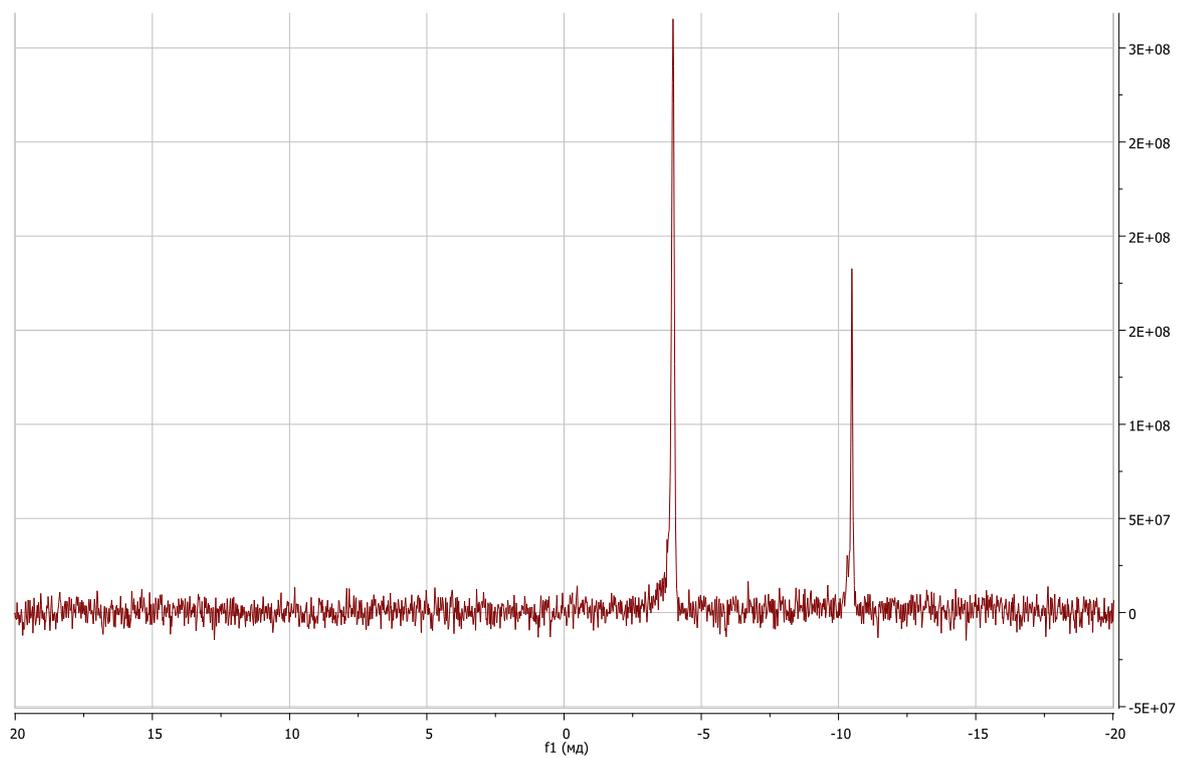


Рисунок 43П –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (второй синтез)

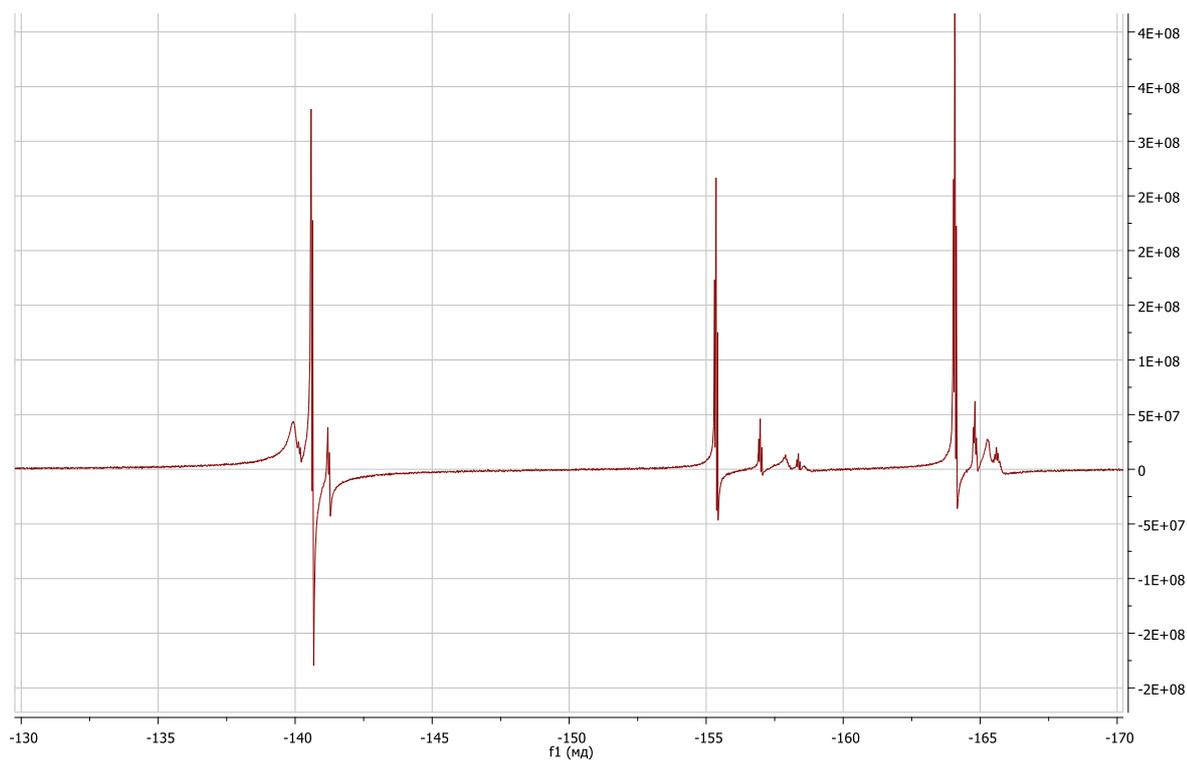


Рисунок 44П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза  $\text{II}\cdot\text{P}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$  в ТГФ (третий синтез)

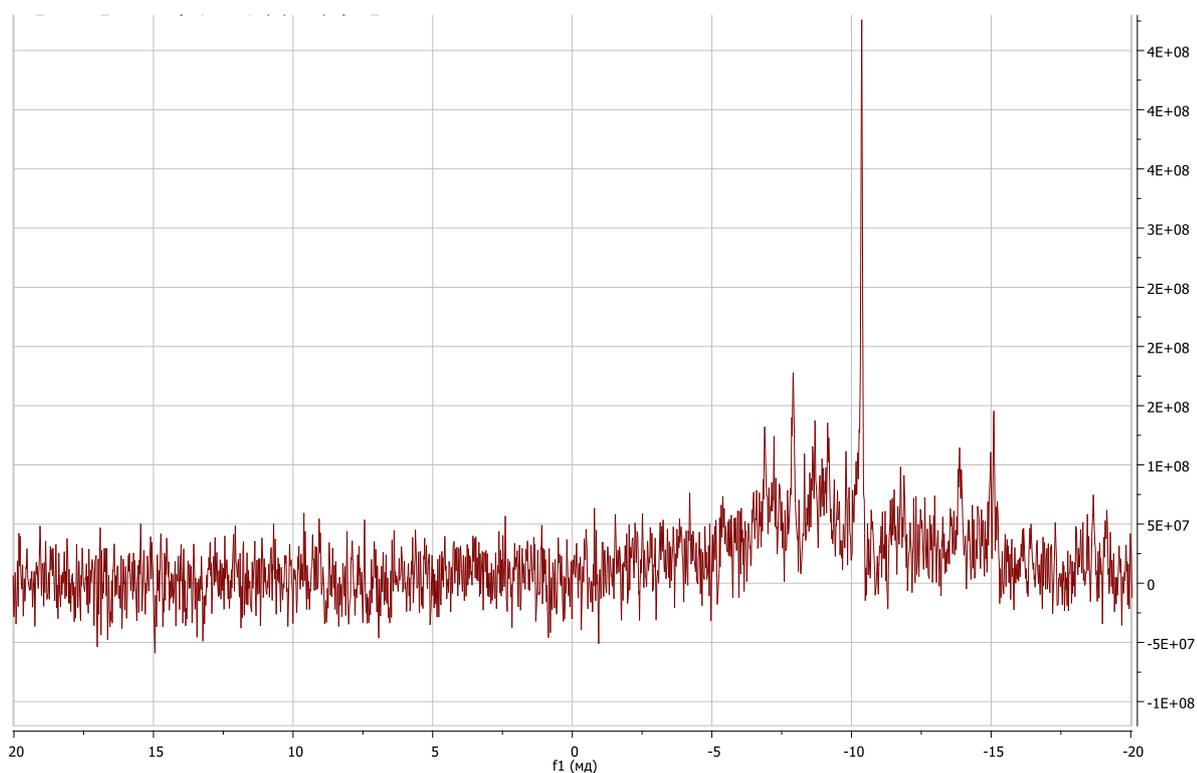


Рисунок 45П –  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов метанолиза II-P[Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub> в ТГФ (третий синтез)

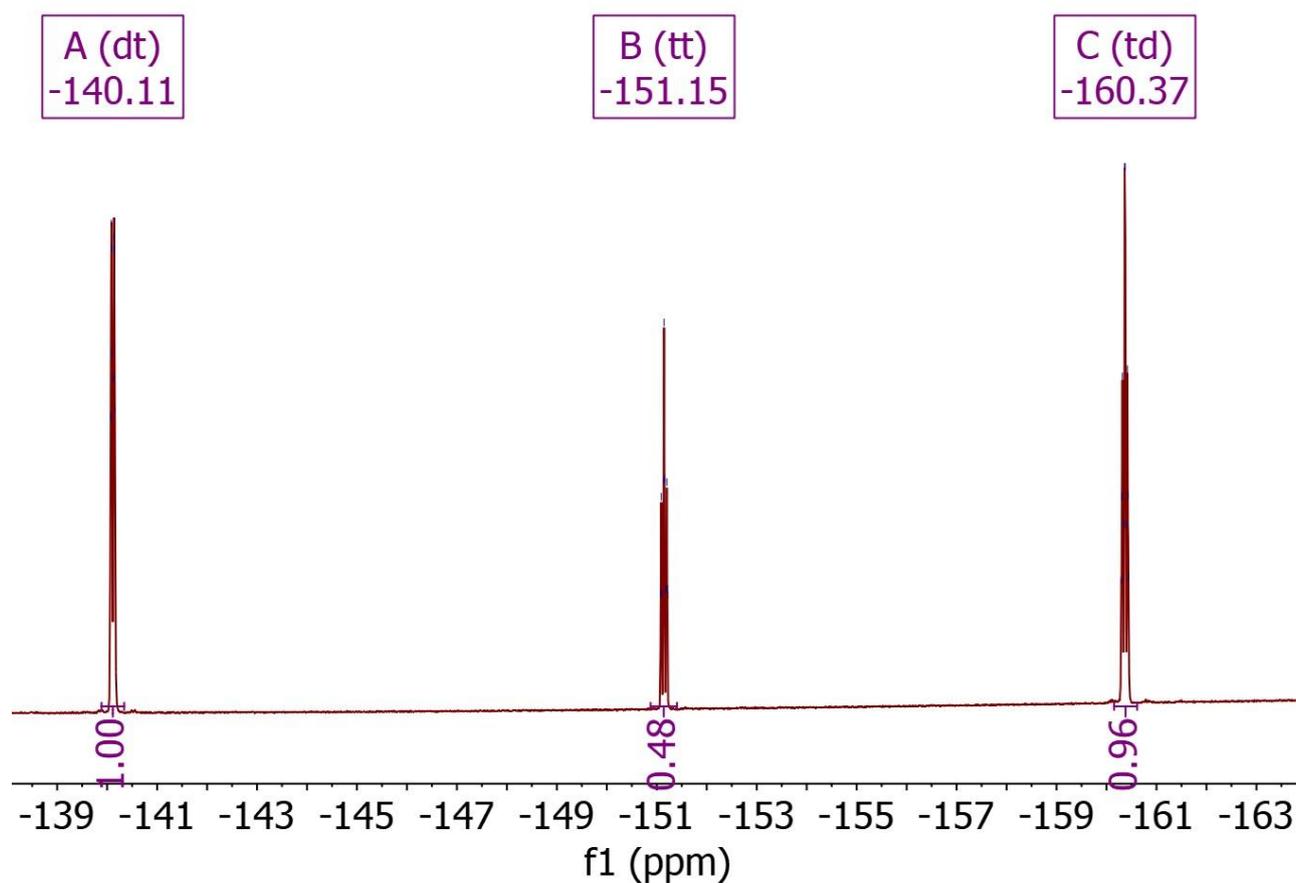


Рисунок 46П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора продуктов взаимодействия II с PH<sub>3</sub> в CDCl<sub>3</sub>

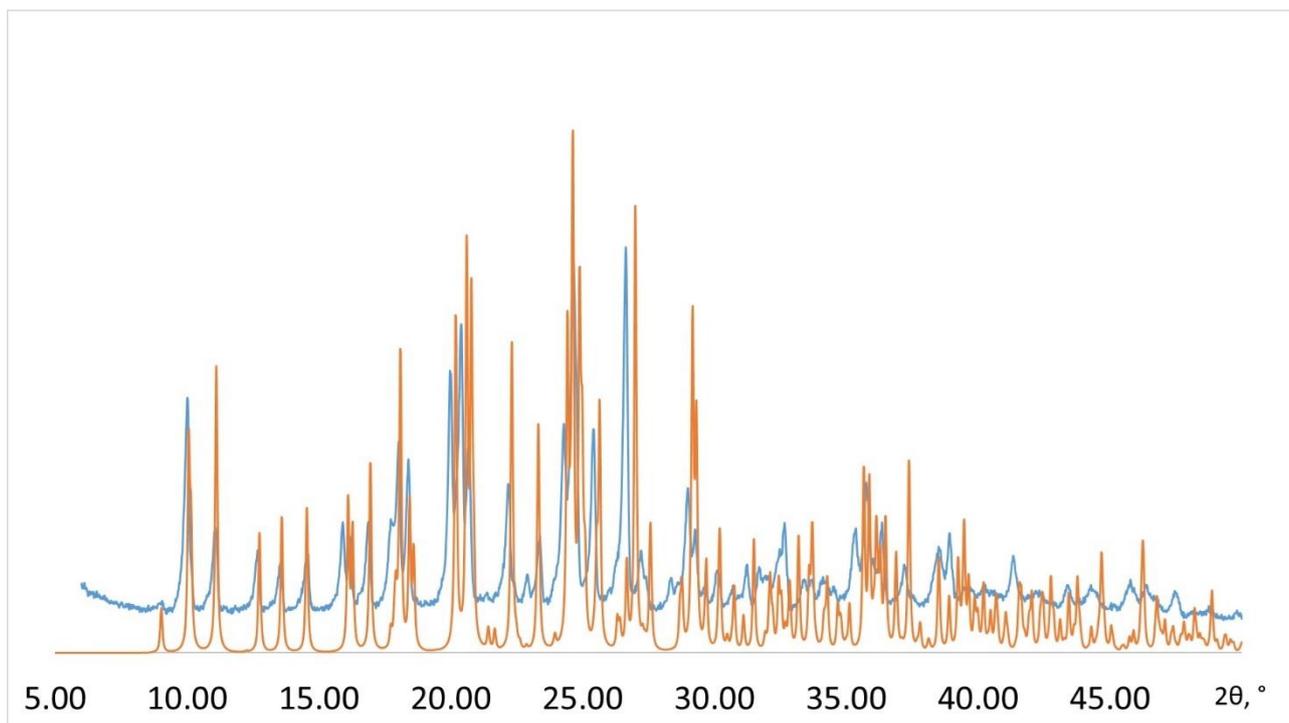


Рисунок 47П – Экспериментальная порошковая диаграмма образца, полученного при взаимодействии кислоты II с  $PH_3$  (синяя линия) и расчётная порошковая диаграмма спирта  $(C_6F_5)_3COH$  (оранжевая линия)

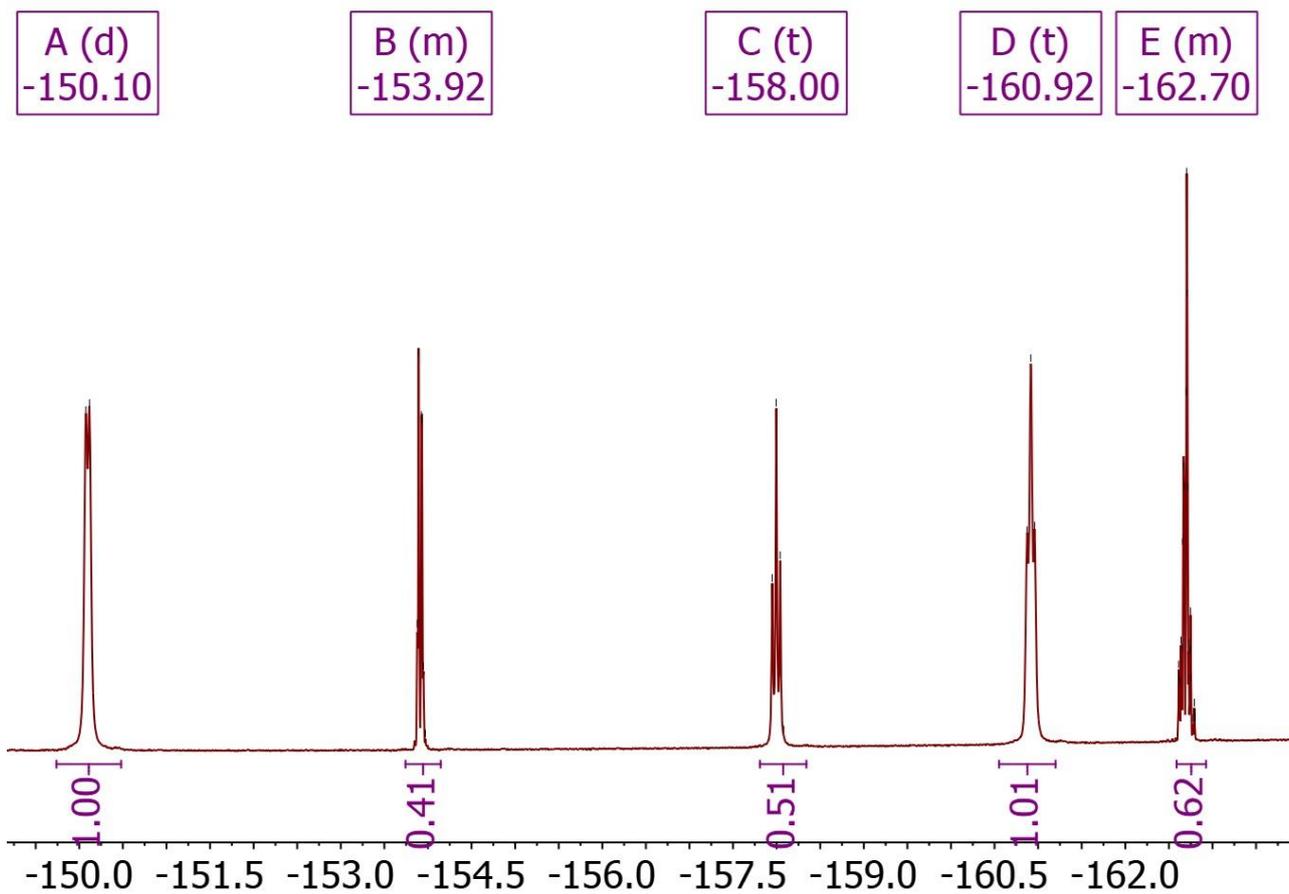


Рисунок 48П –  $^{19}F$ -ЯМР-спектр раствора продуктов взаимодействия X с  $PH_3$  в  $CDCl_3$

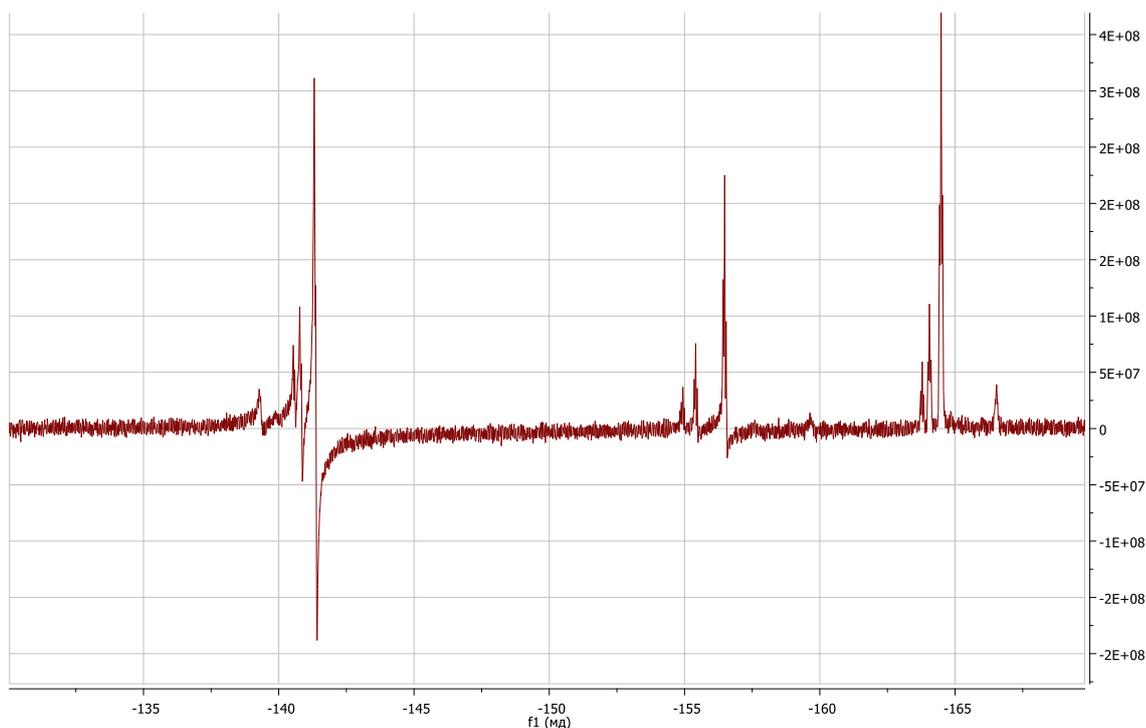


Рисунок 49П –  $^{19}\text{F}$ -ЯМР-спектр раствора, образовавшегося при смешивании  $\text{RN}_2\text{BH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  и **II**, в ТГФ

Таблица 1П – Кристаллографические данные и экспериментальные условия получения структур для комплексов **II**· $\text{Et}_2\text{O}$  и **X**· $\text{Py}$

Комплекс	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$	$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{CCl}_4$
Брутто-формула	$\text{C}_{61}\text{H}_{10}\text{AlF}_{45}\text{O}_4, \text{C}_7\text{H}_8$	$\text{C}_{41}\text{H}_5\text{GaF}_{30}\text{N}_4, 2(\text{CCl}_4)$
Молекулярная масса	1780.80	1500.828
Температура, К	100	99.9(6)
Сингония	Триклинная	Моноклинная
Пространственная группа	$P \bar{1}$	$P 2_1/n$
a, Å	12.4730(5)	11.7086(1)
b, Å	12.4862(5)	19.0273(2)
c, Å	24.3363(9)	22.7923(3)
$\alpha$ , °	92.264(1)	90
$\beta$ , °	102.069(1)	92.595(1)
$\gamma$ , °	109.518(1)	90
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	3468.7(2)	5062.5(1)
Z	2	4
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.705	1.970
$\mu$ , мм <sup>-1</sup>	0.200	6.053
F(000)	1752.0	2892.0
Излучение	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
Интервал углов $2\theta$ , °	4.31 – 50.054	6.054 – 138.29
Индексы h, k, l	-14 ≤ h ≤ 14 -14 ≤ k ≤ 14 -28 ≤ l ≤ 28	-13 ≤ h ≤ 14 -21 ≤ k ≤ 22 -24 ≤ l ≤ 27
Количество отражений	42327	55645
Независимые отражения	8514 [ $R_{\text{int}} = 0.0499, R_{\text{sigma}} = 0.0337$ ]	9428 [ $R_{\text{int}} = 0.0738, R_{\text{sigma}} = 0.0441$ ]
GOF	1.025	1.034
$R_{\text{hkl}} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0346, wR_2 = 0.0737$	$R_1 = 0.0559, wR_2 = 0.1501$
$R_{\text{hkl}}$ (по всем данным)	$R_1 = 0.0421, wR_2 = 0.0769$	$R_1 = 0.0664, wR_2 = 0.1585$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.36/-0.46	1.44/-1.02

Таблица 2П – Кристаллографические данные и экспериментальные условия получения структур для комплексов  $X \cdot Et_2O$ 

Комплекс	$[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O \cdot C_7H_8$	$[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O$
Брутто-формула	$C_{40}H_{10}GaF_{30}N_3O, C_7H_8$	$C_{40}H_{10}GaF_{30}N_3O$
Молекулярная масса	1280.36	1188.23
Температура, К	100.00(11)	100.00(10)
Сингония	Моноклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P 2_1/n$	$P -1$
a, Å	17.7586(2)	11.8227(7)
b, Å	12.43373(2)	12.9245(6)
c, Å	21.4973(2)	15.6956(6)
$\alpha, ^\circ$	90	79.932(4)
$\beta, ^\circ$	102.821(1)	76.159(5)
$\gamma, ^\circ$	90	73.944(5)
Объём ячейки, Å <sup>3</sup>	4592.5(1)	2222.6(2)
Z	4	2
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.852	1.775
$\mu, mm^{-1}$	2.368	2.390
F(000)	2520.0	1160.0
Излучение	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )	Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.54184$ )
Интервал углов $2\theta, ^\circ$	5.854 – 138.42	5.838 – 134.994
Индексы h, k, l	-21 ≤ h ≤ 21 -14 ≤ k ≤ 14 -26 ≤ l ≤ 19	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18
Количество отражений	42328	26280
Независимые отражения	8515 [ $R_{int} = 0.0499, R_{sigma} = 0.0337$ ]	7946 [ $R_{int} = 0.1682, R_{sigma} = 0.1133$ ]
GOF	0.883	1.401
$R_{hkl} [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0310, wR_2 = 0.0761$	$R_1 = 0.1174, wR_2 = 0.3349$
$R_{hkl}$ (по всем данным)	$R_1 = 0.0398, wR_2 = 0.0842$	$R_1 = 0.1427, wR_2 = 0.3733$
Остаточная электронная плотность (max/min), e/Å <sup>3</sup>	0.31/-0.54	1.84/-1.75