

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет».

Научный руководитель: **Кандидат химических наук, доцент,
Тимошкин Алексей Юрьевич**

Официальные оппоненты: **Белкова Наталия Викторовна**, доктор химических наук, профессор РАН, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук, главный научный сотрудник
Куратьева Наталья Владимировна, кандидат химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена**»

Защита состоится 2 октября 2025 года в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет)» по адресу: 190013, Санкт-Петербург, Московский пр., 24-26/29 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://spbti.ru/filecat/519>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@spbti.ru

Автореферат разослан 2025 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Фишер Андрей Игоревич

ОБЩАЯ ХРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Кислоты Льюиса играют ключевую роль во многих областях современной химии. При этом принципиальным значением для выбора кислоты Льюиса обладает льюисовская кислотность. Однако, в отличие от кислотности по Брёнстеду, кислотность по Льюису не может быть однозначно охарактеризована единственным количественным параметром. В качестве такого параметра обычно используется величина энергии сродства к фторид-иону в газовой фазе (FIA, кДж/моль). Однако эта величина неспособна полноценно охарактеризовать взаимодействие кислоты Льюиса с молекулярными основаниями Льюиса, поэтому актуальной задачей является поиск других количественных критериев льюисовской кислотности.

В последнее время были разработаны новые синтетические подходы, позволяющие получать сильные кислоты и суперкислоты Льюиса. Известны суперкислоты Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$, $\text{Al}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, а также галлиевый аналог $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$. Для этих кислот рассчитаны значения FIA, однако для предсказания возможности донорно-акцепторной стабилизации молекулярных оснований Льюиса представляет интерес взаимодействие новых кислот с такими молекулярными донорами, как пиридин (Py), ацетонитрил (AN) и диэтиловый эфир, и количественная характеристика этого взаимодействия.

Степень разработанности темы исследования. На настоящий момент 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 с использованием в качестве характеристик значений энергий диссоциации анионных комплексов кислот Льюиса с ионами F^- , H^- , Cl^- , CH_3^- и молекулярных комплексов с водой и аммиаком. Однако эти значения обладают недостаточной предсказательной силой при рассмотрении комплексов кислот Льюиса с объёмными молекулярными донорами, такими как, например, фосфины. В качестве количественной характеристики льюисовской кислотности можно использовать энергию донорно-акцепторной связи с молекулярными реперными донорами. 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 ацетонитрил и пиридин.

Цель работы. Целью данной работы является характеристика акцепторной способности кислот Льюиса с объёмными перфторированными заместителями $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ по отношению к молекулярным основаниям Льюиса.

Задачи:

1. Синтезировать и охарактеризовать кислоты Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, а так же ряд их аналогов: $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_n\text{Et}_{3-n}$ ($n = 1, 2$) и $\text{Al}[\text{OCAr}^{\text{F}}_3]_3$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3, \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$).

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 $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ для стабилизации оснований Льюиса типа $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

5. Экспериментально проверить возможность синтеза стабилизированного только кислотой Льюиса фосфанилалана $\text{LA} \cdot \text{PH}_2\text{AlH}_2$ (LA – кислота Льюиса).

Научная новизна.

1. Модифицированы методики синтеза кислот Льюиса с объёмными перфторированными заместителями. С применением модифицированных методик впервые синтезированы кислоты Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\text{Et}$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]\text{Et}_2$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3]_3$ и $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3]_3$.

2. Впервые синтезированы комплексы полученных кислот Льюиса: $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_2\text{Et} \cdot \text{AN}$, $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}\}^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3\}_3\text{F}]^-$, $[\{(\text{CH}_3)_2\text{N}\}_3\text{S}\}^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3\}_3\text{F}]^-$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{AN}$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$; для комплексов $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ установлена структура методом рентгеноструктурного 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 свободной кислоты 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 $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$, EH_3 , EF_3 , ECl_3 , 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.

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 $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) и методах количественной характеристики льюисовской кислотности. В настоящем исследовании использовались современные физико-химические методы анализа, такие как рентгеноструктурный анализ, спектроскопия ЯМР на ядрах ^1H , ^{11}B , ^{19}F , ^{31}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.

Основные 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 донорно-акцепторных 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 фосфинем протекают реакции фосфонолиза.

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

Личный вклад автора состоит в непосредственной постановке задач исследования, проведении синтетических работ, характеризации кислот Льюиса, их донорно-акцепторных комплексов и продуктов впервые осуществлённых реакций с их участием, анализе литературных данных, полученных экспериментальных данных и результатов квантово-химических расчётов, подготовке публикаций.

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).

Объём и структура работы. Диссертационная работа общим объёмом 114 страниц состоит из введения, обзора литературы, описания полученных экспериментальных данных и их обсуждения, выводов и приложения, содержащего экспериментальные данные. Работа содержит 13 таблиц, 5 схем и 65 рисунков (включая 2 таблицы и 49 рисунков в приложении). Список литературы включает 138 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа состоит из обзора литературы и экспериментальной части, в которой описывается проведение экспериментальных работ, приводятся непосредственные экспериментальные результаты и проводится анализ и обобщение полученных данных.

Обзор литературы состоит из двух основных частей.

В первой части, в которую входят разделы 2.1, 2.2 и 2.3, рассматриваются различные используемые в настоящее время способы количественной оценки силы кислот Льюиса. Рассмотренные методы сравниваются между собой, указывается на их преимущества и недостатки, а также на ограниченность применимости и предсказательной способности каждого метода. На основании сравнения различных способов количественной оценки силы кислот Льюиса в работе предлагается использовать в качестве количественной меры льюисовской кислотности величины сродства к нейтральным реперным основаниям Льюиса: ацетонитрилу, пиридину и диэтиловому эфиру.

Во второй часть обзора литературы, в которую входят разделы 2.4 и 2.5, рассматриваются данные по методам дизайна сильных кислот и суперкислот Льюиса, и сравнение ряда сильных кислот и суперкислот Льюиса по силе.

На основании рассмотренных данных в качестве объектов исследования выбраны кислоты Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, которые обладают значительной льюисовской кислотностью, для которых разработаны методики синтеза, и которые при этом остаются малоисследованными.

Описание **экспериментальной части** работы состоит из семи частей.

В разделе 3.1 описывается синтез кислот Льюиса и общие операции для всех синтетических работ: поскольку большая часть получаемых продуктов крайне чувствительна к кислороду и влаге воздуха, все синтетические работы, кроме синтезов отдельных прекурсоров, выполнялись в инертной атмосфере сухого аргона с использованием перчаточного бокса или линии Шленка.

Синтез серии кислот Льюиса с общей формулой $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_n\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}$ ($n = 1-3$) проводили в два этапа. На первом этапе был синтезирован прекурсор $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CONH}_2$. На втором этапе проводили взаимодействие прекурсора с триалкилалюминием с образованием кислоты Льюиса (Рисунок 1).

Синтез кислот Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2)_3]_3$ и $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3)_3]_3$, аналогичных кислоте Кёгеля проводили в два этапа. На первом этапе были синтезированы прекурсоры R_3CONH_2 ($\text{R} = \text{C}_6\text{F}_3\text{H}_2$, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$). На втором этапе

проводили взаимодействие прекурсоров с триалкилалюминием с образованием кислот Льюиса (Рисунок 2).

Синтез $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ проводили в три этапа (Рисунок 3). 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.

В разделе 3.2 описывается синтез донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса с реперными основаниями Льюиса.

Синтез молекулярных донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса с кислотным центром на атоме алюминия проводился *in situ*: к раствору спирта $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$ добавляли раствор триэтилалюминия в соответствующей пропорции, затем к полученному раствору добавляли основание Льюиса.

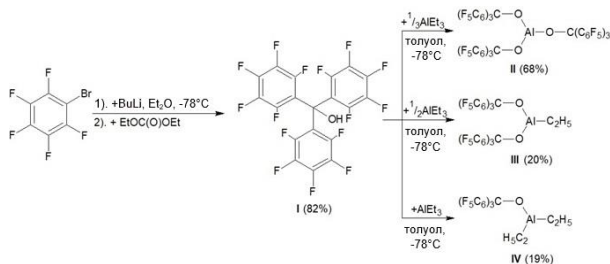


Рисунок 1 – Синтез кислот Льюиса ряда $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_n\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_{3-n}$ ($n = 1-3$). В скобках даны выходы реакций по массе сухого продукта

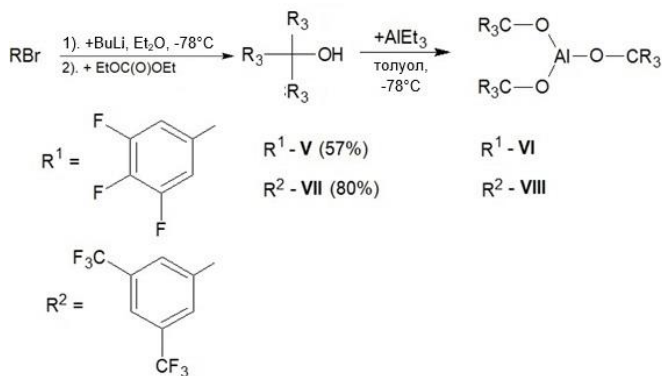


Рисунок 2 – Синтез аналогов кислоты Кёгеля VI и VIII. В скобках даны выходы реакций по массе сухого продукта

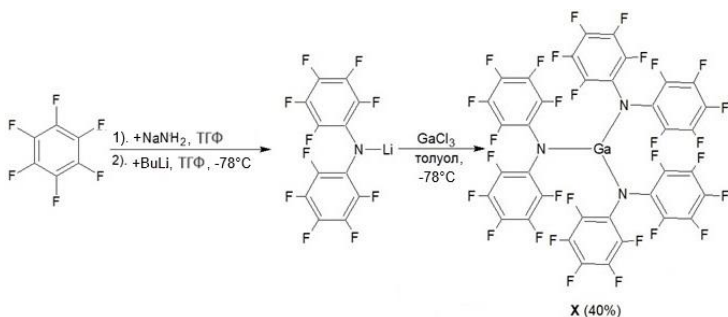


Рисунок 3 – Синтез кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$

Синтез ионных комплексов $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{S}^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3\}_3\text{F}]^-$ и $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{S}^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_3\}_3\text{F}]^-$ осуществлялся путём взаимодействия растворов соответствующих кислот Льюиса $\text{Al}\{\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3\}_3$ и $\text{Al}\{\text{OC}\{\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3\}_3\}_3$ с раствором $[\text{S}(\text{NMe}_2)_3][\text{SiF}_2\text{Me}_3]$.

Синтез донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ с ацетонитрилом и пиридином производили двумя способами: прямым взаимодействием навески кислоты Льюиса с основанием Льюиса и с образованием кислоты Льюиса *in situ* с дальнейшим добавлением избытка основания Льюиса.

Полученные соединения охарактеризованы с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{19}F и ^1H .

В табл. 1 приведены величины химических сдвигов сигналов ядер ^{19}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}F с химическим составом основания Льюиса, связанного с кислотой Льюиса.

Для ряда комплексов методом ЯМР-спектроскопии показана полная или частичная диссоциация в растворе на свободные кислоту и основание Льюиса. На основании полученных данных дана оценка константам равновесия процессов диссоциации и изменения свободной энергии Гиббса в них: $\Delta_{\text{dis}}G^\circ_{298} \approx 8$ кДж/моль для комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Et}_2\text{O}$; $\Delta_{\text{dis}}G^\circ_{298} > 25$ кДж/моль для комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Py}$; $\Delta_{\text{dis}}G^\circ_{298} > 24$ кДж/моль для комплексов $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}$ и $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{AN}$ и $\Delta_{\text{dis}}G^\circ_{298} < 2$ кДж/моль для комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$.

Таблица 1 – Химические сдвиги на ядрах ^{19}F полученных в данной работе кислот Льюиса, их прекурсоров и их донорно-акцепторных комплексов (растворитель — CDCl_3 ; эталонный сигнал — 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.)
$(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{COH}$	-140.11	-151.17	-160.42	
$\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$	-142.73	-151.36	-160.46	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Py}$	-140.24	-153.34	-162.22	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Et}_2\text{O}$	-139.90	-152.89	-162.06	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_2\text{AlC}_2\text{H}_5$	-144.84	-154.85	-163.21	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{AN}$	-152.15	-158.50	-161.80	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	-142.26	-157.43	-165.38	
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{COH}$		-158.57	-131.16	
$\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$		-164.30	-135.88	
$[\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3]_3\text{COH}$				-62.58
$\text{Al}[\text{OC}\{\text{C}_6(\text{CF}_3)_2\text{H}_3\}_3]_3$				-64.62
$\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$	-153.98	-162.95	-162.95	
$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$	-150.73	-157.72	-160.54	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}$	-148.29	-159.88	-162.95	
$[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{AN}$	-148.68	-159.40	-163.02	

В разделе 3.3 рассматриваются структурные особенности донорно-акцепторных комплексов кислот Льюиса с перфторированными электронакцепторными заместителями, выявленные на основании анализа данных рентгеноструктурного анализа.

В работе получены и структурно охарактеризованы монокристаллы соединений следующего состава: $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{CCl}_4$, $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ и $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Et}_2\text{O}$ (Рисунки 4, 5).

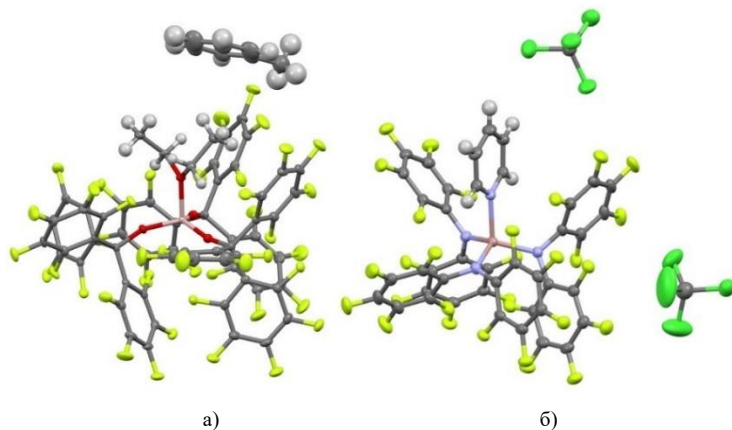


Рисунок 4 – Структура донорно-акцепторных комплексов $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al}\cdot\text{Et}_2\text{O}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$ (а) и $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga}\cdot\text{Py}\cdot 2\text{CCl}_4$ (б)

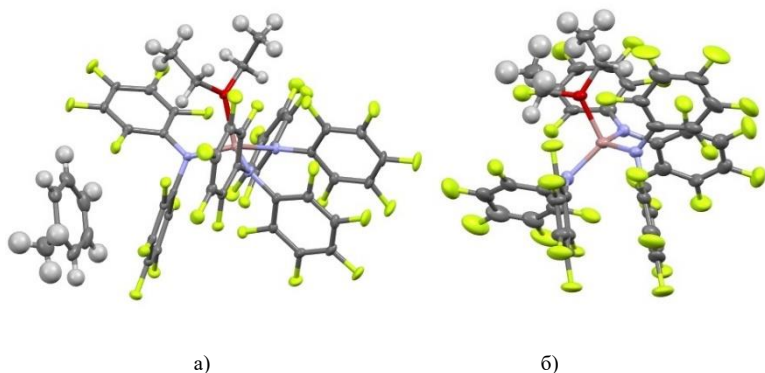


Рисунок 5 – Структура донорно-акцепторных комплексов $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O \cdot C_7H_8$ (a) и $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Et_2O$ (б)

На основании сравнения полученных структур с ранее описанными структурами свободных кислот Льюиса и их донорно-акцепторных комплексов с пиридином, ацетонитрилом, тетрагидрофураном и диэтиловым эфиром выявлен ряд закономерностей. Во-первых, несмотря на практически одинаковые ковалентные радиусы атомов алюминия и галлия донорно-акцепторные связи Ga-Э заметно длиннее, чем соответствующие связи Al-Э, что может объясняться большей силой алюминийсодержащих кислот Льюиса. Во-вторых, при переходе от несвязанных кислот Льюиса к их донорно-акцепторным комплексам наблюдается изменение координационного окружения атома алюминия или галлия из тригонального или тригонально-бипирамидального к тригонально-пирамидальному с КЧ = 4. При этом валентные углы E'-E-E' (E = Al, Ga; E' = O, N, C) оказываются заметно большими, чем тетраэдрические, и их сумма составляет для разных комплексов 340 - 350°, что является промежуточным значением между суммой трёх тетраэдрических углов (328,41°) и трёх углов в плоском треугольнике (360°). Это указывает на затруднения, возникающие при структурной перестройке кислот Льюиса при переходе от свободного состояния к донорно-акцепторному комплексу, что может значительно уменьшать сродство этих кислот Льюиса к молекулярным основаниям Льюиса. В-третьих, при переходе от некоординированных кислот Льюиса к их донорно-акцепторным комплексам наблюдается изменение характера внутримолекулярных нековалентных взаимодействий – координации атомов фтора пентафторфенильных колец на центральный атом и π -взаимодействия между кольцами. Эти изменения

также вносят вклад в величину сродства кислот Льюиса к реперным основаниям Льюиса.

В разделе 3.4 представлены результаты квантово-химических расчётов донорно-акцепторных комплексов кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ с пиридином и ацетонитрилом.

Расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16. Геометрия всех соединений была оптимизирована методами функционала плотности M06-2X с использованием базисного набора 6-311++G(2d,p). Для всех соединений была получена оптимизированная геометрия, отвечающая минимуму энергии. Оптимизированные структуры симметричной конфигурации кислоты Льюиса (точная группа D_3) и её комплексов с ацетонитрилом (точная группа C_3) и пиридином (точная группа C_1) представлены на рисунке 6. Расчётные характеристики донорно-акцепторных комплексов представлены в табл. 2.

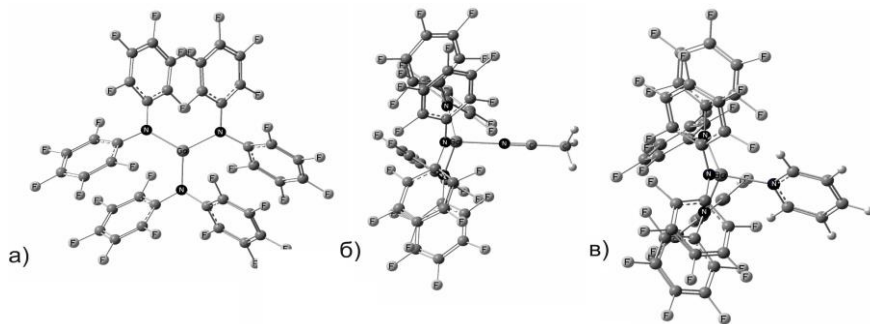


Рисунок 6 – Оптимизированные геометрии (а) кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, (б) её комплекса с ацетонитрилом и (в) её комплекса с пиридином. Уровень теории M06-2X/6-311++G(2d,p)

Таблица 2 – Расчетные характеристики газофазных комплексов $\text{X} \cdot \text{AN}$ и $\text{X} \cdot \text{Py}$.
Уровень теории M06-2X/6-311++G(2d,p)

Параметр	$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{AN}$	$\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Py}$
$R(\text{DA})$, Å	2.071	2.080
$\Delta_{\text{diss}} H_{298}^\circ$, кДж/моль	80.1	112.4
$\Delta_{\text{diss}} S_{298}^\circ$, Дж/моль·К	130.5	206.2
$\Delta_{\text{diss}} G_{298}^\circ$, кДж/моль	41.2	50.9
$\Delta_{\text{diss}} E$, кДж/моль	84.6	119.3
$E_{\text{пер}}(\text{D})$, кДж/моль	0.7	3.0
$E_{\text{пер}}(\text{A})$, кДж/моль	49.1	84.4
$E_{\text{сн}}(\text{Ga-N})$, кДж/моль	134.4	206.7
$q_{\text{пз}}$, $\bar{e}$	0.18	0.16

Расчёты показывают высокую прочность донорно-акцепторной связи Ga-N в обоих комплексах: 134.4 кДж/моль в комплексе $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot AN$ и 206.7 кДж/моль в комплексе $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot Py$. Однако большое значение энергии перестройки кислоты Льюиса из плоско-тригональной геометрии в свободном состоянии в тригонально-пирамидальную геометрию комплекса уменьшает энтальпии диссоциации комплексов до 80.1 и 112.4 кДж/моль соответственно. При этом расчёты показывают, что реакция образования донорно-акцепторного комплекса является безбарьерной.

В разделе 3.5 представлены результаты квантово-химических расчётов, которые свидетельствуют о возможности стабилизации кислотами Льюиса $Al[OC(CF_3)_3]_3$, $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ и $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ мономерных оснований Льюиса $EH_2E'H_2$ ($E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$).

Расчёты проводились с использованием программного пакета Gaussian 16. Геометрия всех соединений была оптимизирована методами функционала плотности B3LYP-D3 с использованием базисного набора def2-TZVP. Для всех соединений была получена оптимизированная геометрия, отвечающая минимуму энергии.

Из данных о геометрических параметрах кислот Льюиса $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ и $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ и их комплексов можно сделать следующие выводы:

1. Длина донорно-акцепторной связи M-E' ($M = Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$) в ряду комплексов вида $LA \cdot E'H_2EH_2$ возрастает в ряду $P < As < Sb$ на 0.1 — 0.25 Å, и в ряду $Al < Ga < B$ на 0.01 — 0.06 Å.

2. Средняя длина связей Al-O и Ga-N в комплексах каждой из кислот Льюиса с основанием Льюиса вида $EH_2E'H_2$ на 0.01 — 0.07 Å больше, чем в некоординированной кислоте Льюиса, и при изменении элемента E' возрастает в ряду $Sb < As < P$, а при изменении элемента E — в ряду $B < Ga < Al$.

3. Сумма углов O-Al-O и N-Ga-N в комплексах каждой из кислот Льюиса с основанием Льюиса вида $EH_2E'H_2$ меньше, чем в некоординированной кислоте Льюиса, и при изменении элемента E уменьшается в ряду $B > Ga > Al$.

4. Самые короткие донорно-акцепторные связи образуются в комплексах кислоты Кроссинга $Al[OC(CF_3)_3]_3$ (2.4 – 2.7 Å), длины донорно-акцепторных связей в комплексах кислот $Al[OC(C_6F_5)_3]_3$ и $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$ 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.

В табл. 3 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 $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$ ($\text{E} = \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{E}' = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$). На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Энергия диссоциации $\Delta_{\text{dis}}E$ больше зависит от элемента 15-й группы в основании Льюиса, чем от элемента 13-й группы и уменьшается в рядах $\text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ и $\text{Al} > \text{Ga} > \text{B}$.

Таблица 3 – 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, кДж/моль

Донор	$\Delta_{\text{dis}}E$	E_{DA}	$\Delta_{\text{reorg}}E(\text{LA})$	$\Delta_{\text{reorg}}E(\text{LB})$
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$				
BH_2PH_2	88.7	148.1	54.3	5.0
BH_2AsH_2	84.8	144.2	53.2	6.2
BH_2SbH_2	68.8	129.5	52.6	8.1
AlH_2PH_2	130.2	243.8	81.3	32.3
AlH_2AsH_2	114.1	232.0	81.8	36.1
AlH_2SbH_2	87.1	203.8	80.5	36.1
GaH_2PH_2	120.2	207.7	67.1	20.4
GaH_2AsH_2	105.0	186.1	61.6	19.5
GaH_2SbH_2	80.1	156.8	58.8	17.9
LA = $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$				
BH_2PH_2	71.9	145.0	64.0	9.1
BH_2AsH_2	68.3	140.7	63.4	9.0
BH_2SbH_2	50.0	122.6	63.7	8.9
AlH_2PH_2	116.5	228.4	84.8	27.1
AlH_2AsH_2	103.2	217.1	84.1	29.7
AlH_2SbH_2	73.5	188.3	84.6	30.2
GaH_2PH_2	104.7	198.9	77.2	17.0
GaH_2AsH_2	92.3	186.7	75.3	19.1
GaH_2SbH_2	65.2	156.2	72.6	18.4
LA = $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$				
BH_2PH_2	41.1	125.3	76.5	7.8
BH_2AsH_2	39.1	122.5	75.5	7.8
BH_2SbH_2	25.9	110.1	76.1	8.1
AlH_2PH_2	86.3	220.1	99.1	34.7
AlH_2AsH_2	75.0	213.5	99.3	39.3
AlH_2SbH_2	51.4	196.8	102.4	43.0
GaH_2PH_2	73.7	183.1	89.3	20.1
GaH_2AsH_2	62.9	174.1	88.5	22.7

GaH ₂ SbH ₂	40.3	153.5	89.5	23.7
-----------------------------------	------	-------	------	------

2. Энергия донорно-акцепторной связи E_{DA} сопоставима для комплексов всех трёх кислот Льюиса со всеми девятью основаниями Льюиса, хотя наиболее прочные связи образует кислота Кроссинга $Al[OC(CF_3)_3]_3$. Наиболее прочная связь для всех кислот наблюдается в комплексе с AlH_2PH_2 (220 – 240 кДж/моль), наименее прочная — в комплексе с BH_2SbH_2 (110 – 130 кДж/моль).

3. Для всех рассмотренных комплексов в энергию донорно-акцепторной связи E_{DA} энергия перестройки кислоты Льюиса $\Delta_{\text{георг}}E(LA)$ вносит значительно больший вклад, чем энергия перестройки основания Льюиса $\Delta_{\text{георг}}E(LB)$. Наибольшей энергией перестройки из трёх кислот Льюиса обладает кислота $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$, что согласуется с наиболее сильным 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.

Тем не менее, расчётные энергии диссоциации всех рассмотренных донорно-акцепторных комплексов положительны, что позволяет предположить существование этих донорно-акцепторных комплексов в газовой фазе.

В разделе 3.6 рассматривается возможность использования ECW-модели для оценки способности кислот Льюиса стабилизировать соединения вида $LB \cdot EH_2E'H_2$ ($LB = SMe_2, NMe_3$; $E = B, Al, Ga$; $E' = P, As, Sb$).

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 Р. Драго.

Основное уравнение ECW-модели (1)

$$\Delta_{\text{dis}}H^\circ_{298} = E_A E_B + C_A C_B + W \quad [\text{ккал/моль}] \quad (1)$$

можно записать в матричном виде

$$[E_A C_A] \begin{bmatrix} E_B \\ C_B \end{bmatrix} = \Delta_{\text{dis}} H^\circ_{298} (A \cdot B) \quad (2).$$

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

$$\begin{bmatrix} E_{A1} C_{A1} \\ \dots \\ E_{Ai} C_{Ai} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_{B1} \dots E_{Bj} \\ C_{B1} \dots C_{Bj} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta H(A1 \cdot B1) \dots \Delta H(A1 \cdot Bj) \\ \dots \\ \Delta H(Ai \cdot B1) \dots \Delta H(Ai \cdot Bj) \end{bmatrix} \quad (3).$$

Уравнение (3) обычно не имеет точного аналитического решения. В таком случае можно найти приближённое численное решение путём нахождения минимума заданной целевой функции. Это задача многомерной оптимизации, которая может быть решена методом Пауэлла с помощью пакета программного обеспечения SciPy.

Целевая функция была задана в следующем виде:

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

Такая целевая функция соответствует минимизации среднеквадратичного отклонения (ошибки) рассчитанной энтальпии диссоциации от истинного (рассчитанного квантово-химическими методами) значения этих энтальпий. Среднее значение абсолютной величины ошибки определения энтальпии диссоциации донорно-акцепторных комплексов по уравнению (1) по сравнению со значениями, полученными с помощью квантово-химических расчётов, составляет 5.2 кДж/моль.

Таким образом, данная параметризация позволяет получить значение энтальпий диссоциации донорно-акцепторных комплексов в среднем с достаточно высокой точностью (± 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.

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 кислот Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ и $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, ввиду высокой энергии перестройки $E_{\text{пер}}(\text{A})$ кислоты Льюиса — 50—100 кДж/моль.

В разделе 3.7 описываются опыты по синтезу мономерного фосфанилалана, стабилизированного кислотой Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$.

Синтез фосфанилаланов, стабилизированных кислотой Льюиса проводили методом метатезиса, хорошо зарекомендовавшим себя при синтезе стабилизированных кислотами и основаниями Льюиса пниктогенилборанов. Для получения стабилизированного фосфанилалана необходимо параллельно осуществить синтез литированного фосфина, стабилизированного кислотой Льюиса и моногалогензамещённого алана, а затем осуществить их взаимодействие (Рисунок 7).

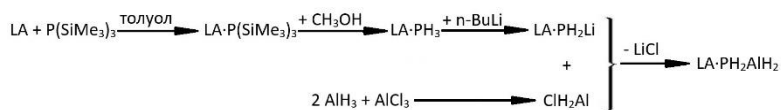


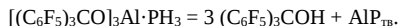
Рисунок 7 – Предложенный подход к синтезу фосфанилаланов и -галланов, стабилизированных только кислотой Льюиса. E = Al, Ga

При проведении синтетических работ по данной методике удалось получить комплекс $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{P}(\text{SiMe}_3)_3$, однако после его метанолиза комплекс $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{PH}_3$ не удалось выделить. Данные спектроскопии ЯМР позволяют сделать вывод, 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.

Поскольку синтез фосфанилалана, стабилизированного кислотой Кёгеля по выбранной при обзоре литературы методике 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 $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$. При этом образование соединения $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ не было зафиксировано. Также не удалось произвести замещение основания Льюиса в донорно-акцепторном комплексе при реакции $\text{PH}_2\text{BH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ с комплексом $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{TГФ}$.

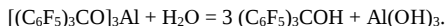
Таким образом, показано, что кислота Кёгеля не образует донорно-акцепторных комплексов с фосфинобораном, стабилизированным триметиламином. Вероятной причиной того, что кислота Кёгеля не образует подобные комплексы, может служить её стерическая нагруженность.

Для проверки этой гипотезы было осуществлено прямое взаимодействие фосфина с раствором $[(C_6F_5)_3CO]_3Al$. После окончания реакции растворитель был испарён в вакууме. Оставшийся жёлто-серый порошок был проанализирован методами ЯМР-спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа. Порошковая диаграмма образца показывает наличие в нём единственной кристаллической фазы – $(C_6F_5)_3CON$. Рентгенофлуоресцентный анализ образца показывает наличие в нём фосфора. Исходя из полученных данных сделан вывод о том, что разложение комплекса $[(C_6F_5)_3CO]_3Al \cdot PH_3$ происходит не на компоненты, а по реакции



При этом фосфид алюминия образуется в аморфном состоянии. Таким образом, происходит фосфонолиз кислоты Кёгеля.

Аналогичным образом был поставлен эксперимент с кислотой $Ga[N(C_6F_5)_2]_3$. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, что комплекс $[(C_6F_5)_2N]_3Ga \cdot PH_3$ медленно образуется в растворе и затем быстро претерпевает разложение аналогично комплексу $[(C_6F_5)_3CO]_3Al \cdot PH_3$. Гораздо быстрее фосфонолиза 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 1H и $^{19}F\{^1H\}$. В результате исследования было установлено, что кислота Кёгеля при этом полностью разложилась по реакции



Донорно-акцепторные комплексы $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot H_2O$ и $Ga[N(C_6F_5)_2]_3 \cdot NH_3$ могут быть устойчивы по отношению к диссоциации на свободные кислоту и основание Льюиса. Однако сложная структура кислоты Льюиса, входящей в состав этих комплексов, является причиной того, что она может 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, является быстрое разложение донорно-акцепторных комплексов. Из этого 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.

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 рентгеноструктурного анализа донорно-акцепторные 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. Донорно-акцепторные комплексы $\text{LA} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ являются наименее прочными и обратимо диссоциируют в растворе на компоненты.

Полученные в настоящей работе данные показывают отсутствие зависимости между силой основания Льюиса и спектральными и структурными характеристиками его комплекса с кислотой Льюиса. Меньшая степень диссоциации комплекса $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CO}]_3\text{Al} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (70%) по сравнению с комплексом $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{N}]_3\text{Ga} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (100%) 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 $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$ является более сильной кислотой Льюиса, являются меньшие длины донорно-акцепторных связей в её донорно-акцепторных комплексах по сравнению с аналогичными длинами донорно-акцепторных связей в комплексах $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$.

Геометрия атома 13-й группы в донорно-акцепторных 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 донорно-акцепторных 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 донорно-акцепторных 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 кислоты и основание Льюиса. Следовательно, необходимо учитывать альтернативные реакции разложения донорно-акцепторного комплекса при использовании сродства 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 донорно-акцепторных комплексов таких кислот и оснований Льюиса, не подходят для описания донорно-акцепторных комплексов, образованных кислотами и основаниями Льюиса, обладающими объёмными заместителями, такими как, например, $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$.

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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 FIA 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 $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 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 $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 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.

4. Квантово-химическими методами оптимизированы геометрии и рассчитаны энергии диссоциации 346 донорно-акцепторных газофазных комплексов кислот Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]_3$, $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$, $\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_3$, EH_3 , EF_3 , ECl_3 , EBr_3 , $\text{E}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{E}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ($\text{E} = \text{B, Al, Ga}$) с пиридином, ацетонитрилом, $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$, $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{NMe}_3$ и $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2 \cdot \text{SMe}_2$ ($\text{E} = \text{B, Al, Ga}$; $\text{E}' = \text{P, As, Sb}$). 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 $\text{EH}_2\text{E}'\text{H}_2$ ($\text{E} = \text{B, Al, Ga}$; $\text{E}' = \text{P, As, Sb}$).

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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Kazakov I. V., Lisovenko A. S., Shcherbina N. A., Korniyakov I. V., Gugin N. Y., Kondrat'ev Y. V., Chernysheva A. M., Zavgorodnii A. S., Timoshkin A. Y. Structural and energetic features of group 13 element trispentafluorophenyl complexes with diethyl ether // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2020. Is. 47. P. 4442–4449.

2. Завгородний А. С., Помогаева А. В., Тимошкин А. Ю. Комплексообразование кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ с ацетонитрилом и пиридином // *ЖОХ* 2020. Т. 90. С. 1903–1909.

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

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

5. Завгородний А. С., Крюкова М. А., Тимошкин А. Ю. Донорно-акцепторные комплексы кислоты Льюиса $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ с пиридином и диэтиловым эфиром // *ЖСХ* 2025. Т. 66. №2. Статья № 140068. 10 с.

Тезисы докладов:

1. Zavgorodnii A., Timoshkin A. Y. Donor-Acceptor Complexes of Lewis Acid $\text{Ga}[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ with Acetonitrile and Pyridine // International student conference «Science and Progress-2021»: Conference Abstracts, St. Petersburg – Peterhof, Nov. 9–11, 2021. P. 88.

2. Дойников Д.А., Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю. Расширение ECW-модели на объёмные кислоты и основания Льюиса, содержащие элементы 13-й и 15-й групп // XXVI Всероссийская конференция молодых учёных-химиков (с международным участием), Нижний Новгород, Апр. 18–20, 2023. С. 277.

3. Завгородний А.С., Тимошкин А.Ю. Фосфонолиз кислоты Льюиса $\text{Al}[\text{OC}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]_3$ // Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2024, Санкт-Петербург, Июнь 5–7, 2024. С. 123.