

УДК 547.297 + 541.49 + 541.452

© 1991 г.

СТРОЕНИЕ ЭКВИМОЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦИЛГАЛОГЕНИДОВ
С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА*Орлинков А. В., Ахрем И. С., Вольпин М. Е.*

Обобщены результаты исследований по строению эквимольных комплексов ацилгалогенидов с кислотами Льюиса в твердом состоянии и в растворах. Рассмотрены методы идентификации солей ацилия и донорно-акцепторных комплексов, а также факторы, влияющие на равновесие между ними. Критически рассмотрены работы, в которых сообщается об образовании в системах «ацилгалогенид—кислота Льюиса» комплексов других типов.

Библиография — 102 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1049
II. Взаимодействие ацилгалогенидов с кислотами Льюиса. Структуры постулированных комплексов	1050
III. Катионы ацетилия. Квантовохимические расчеты	1052
IV. Строение эквимольных комплексов ацилгалогенидов с кислотами Льюиса по данным рентгеноструктурного анализа.	1053
V. Спектральные исследования строения комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$	1055
VI. Факторы, влияющие на равновесие между ионными и координационными комплексами	1070
VII. Влияние строения солей ацилия на их термодинамическую стабильность	1073
VIII. Заключение	1074

I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие в конце прошлого века Ч. Фриделем и Дж. Крафтсом активирующего действия хлористого алюминия на галогенангидриды кислот явилось началом плодотворного применения в органическом синтезе систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ (RCOX — ацилгалогенид, MX_n — кислота Льюиса).

Непреодолимый интерес к этим системам связан, главным образом, с их использованием в реакции ацилирования аренов, являющейся классическим методом синтеза ароматических кетонов [1—4]. Системы $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ нашли также применение в реакциях с олефинами, ацетиленами и другими непредельными соединениями, приводящих к насыщенным и ненасыщенным кетонам, галогенкетонам жирного ряда, солям оксония и пирилия и др. [2, 5, 6]. Реакции комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ с ненасыщенными соединениями не теряют актуальности, в настоящее время расширяется сфера их приложения и продолжается изучение механизмов этих реакций [5—16].

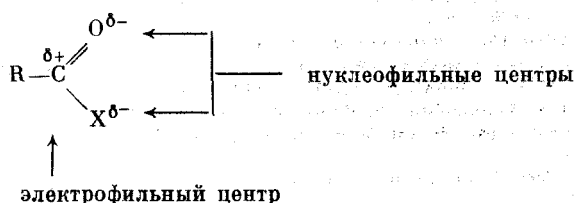
Благодаря исследованиям систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, начатым еще в начале века и получившим наиболее значительное развитие в 60—70-х годах в работах Саца, Кука, Ола, Карпентье, Боера, Вейса, Корю и др., достигнуты большие успехи в понимании механизма взаимодействия ацилгалогенидов с кислотами Льюиса и установления структуры образующихся при этом комплексов. Однако и сейчас многие важные вопросы строения этих комплексов остаются нерешенными.

Строение комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ является предметом ряда обзоров и разделов монографий [2, 5, 7, 17, 18]. К сожалению, ни один из них не является достаточно полным, и многие нерешенные вопросы и противоречивые сведения не получили отражения в цитируемых обзорах. В отечественной литературе такие обзоры отсутствуют.

Кроме того, в последнее десятилетие интерес к комплексам ацилгалогенидов с кислотами Льюиса сильно возрос, поскольку было найдено, что переход от комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ к комплексам $\text{RCOX} \cdot 2\text{MX}_n$ сопровождается скачкообразным ростом их реакционной способности. Комплексы $\text{RCOX} \cdot 2\text{MX}_n$, названные апротонными органическими суперкислотами, по активности в реакциях с алканами и циклоалканами превосходят все известные системы на основе AlX_3 (в том числе и $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$), а также, как правило, и сильнейшие протонные суперкислоты [19]. Учитывая сказанное, мы считаем целесообразной публикацию обзора по названной теме. Строение апротонных органических суперкислот (комплексов $\text{RCOX} \cdot 2\text{AlX}_3$), типы инициируемых ими реакций алканов и циклоалканов, а также вопрос о природе суперкислотных свойств этих комплексов здесь рассмотрены не будут. Этот круг проблем заслуживает самостоятельного обзора.

II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АЦИЛГАЛОГЕНИДОВ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА. СТРУКТУРЫ ПОСТУЛИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Ацилгалогениды имеют амфотерную природу и способны выступать в реакциях как в качестве кислот, так и в качестве оснований Льюиса



Электрофильным центром молекулы является карбонильный атом углерода, нуклеофильными центрами — атомы кислорода и галогена, при-

Таблица 1
Свойства некоторых аддуктов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ (1 : 1)

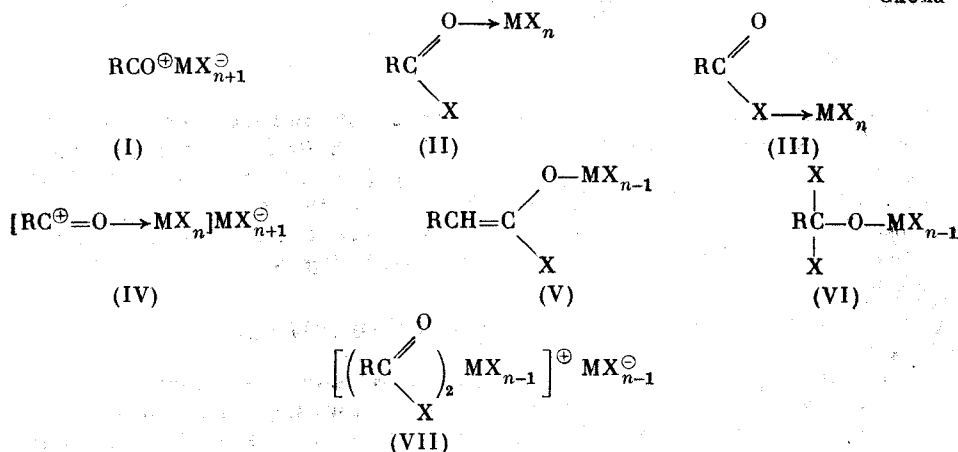
Аддукт	Т. пл., °C	Т. разл., °C	Ссылки
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	65	—	[22]
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	55	—	[23]
$2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	82	—	[23]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{GaCl}_3$	86	—	[24]
$\text{PhCOCl} \cdot \text{GaCl}_3$	47	—	[24]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{BCl}_3$	—	-50	[24]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{BF}_3$	—	20	[21]
$\text{PhCOF} \cdot \text{BF}_3$	—	-30	[25]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	20	—	[26]
$\text{C}_6\text{H}_7\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	-4	—	[26]
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{TiCl}_4$	70	—	[23]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{AsF}_5$	175	—	[25]
$\text{PhCOF} \cdot \text{AsF}_5$	158	—	[25]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{PF}_5$	—	30	[25]
$\text{PhCOF} \cdot \text{PF}_5$	—	-15	[25]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	173	—	[25]
$\text{PhCOF} \cdot \text{SbF}_5$	150	—	[25]
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOF} \cdot \text{SbF}_5$	—	20	[27]
$\text{F}_2\text{CHCOF} \cdot \text{SbF}_5$	—	-50	[28]

чем наибольшая электронная плотность сосредоточена на атоме кислорода [5, 20].

В соответствии со своим нуклеофильным характером ацилгалогениды реагируют с широким кругом кислот Льюиса. Первый хорошо охарактеризованный комплекс состава $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ был получен в 1943 г. Силом [21] при реакции AsF_5 и BF_3 . На основании данных элементного анализа и электропроводности комплексу была приписана структура ионной соли $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{BF}_4^-$, подтвержденная впоследствии другими физико-химическими методами. Некоторые комплексы $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ (1 : 1) и их константы приведены в табл. 1.

Наиболее изучены реакции ацилгалогенидов с галогенидами элементов III—V групп (BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 , AlBr_3 , GaCl_3 , GaBr_3 , TiCl_4 , SbF_5 , SbCl_5 , AsF_5 , PF_5 и др.), приводящие, как правило, к эквимольным аддуктам $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$. Предложенные для них структуры приведены на схеме 1 [17]

Схема 1



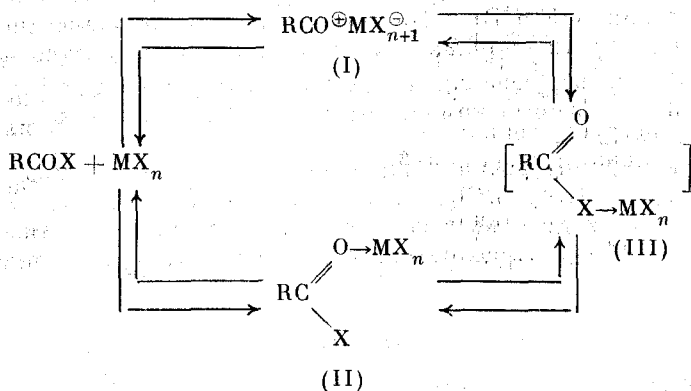
В настоящее время с помощью ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также методом рентгеноструктурного анализа доказано, что стабильные аддукты $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ (1 : 1) существуют в одной из двух форм: либо в виде солей ацилия (I), либо в виде координационных комплексов (II) [1, 5—7, 17, 18]. Ни один из других постулированных комплексов (II)—(VII) не был обнаружен при изучении широкого круга систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$. Лишь в единственном случае при изучении системы $\text{FCH}_2\text{COF}-\text{SbF}_5$ методом ЯМР, Ола [28] показал, что в ней сосуществуют одновременно три комплекса и приписал им строение комплексов (I), (II) и (III) (схема 2) [28]. Однако окончательный вывод о существовании комплексов типа (III) можно сделать, по-видимому, лишь доказав его структуру прямым методом.

Превращение ацилгалогенидов под действием кислот Льюиса в «комплексы Иллари» (V) предполагалось в работах [29, 30]. Сац с соавт. [31] очень внимательно исследовал возможность присутствия «комплекса Иллари» в системе $\text{AsCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ и показал, что образования его при комнатной температуре не происходит. Таким образом, комплексы типа (V), а также и другие гипотетические комплексы (IV), (VI) и (VII) не удалось наблюдать ни для одной из изученных систем.

Образование соли ацилия (I) и координационного комплекса (II) отвечает двум возможным направлениям реакций галогенацилов с кислотой Льюиса. Атака по первому нуклеофильному центру молекулы RCOX — атому галогена, — сопровождающаяся гетеролизом связи $\text{C}-\text{X}$, приво-

дит к солям ацилия (I), а атака по второму нуклеофильному центру — атому кислорода карбонильной группы — в результате координации MX_n с парой n -электронов кислородного атома приводит к образованию донорно-акцепторного комплекса (II).

Схема 2



Положение равновесия $(\text{I}) \rightleftharpoons (\text{II})$ зависит от многих факторов: силы кислоты Льюиса MX_n , природы групп R и X в RCOX , температуры, а в растворах — и от природы растворителя (см. гл. VI). Совокупность этих факторов определяет, существует ли система $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ исключительно в виде одного из комплексов (I) или (II), или же устанавливается равновесие, при котором заметен вклад обеих структур.

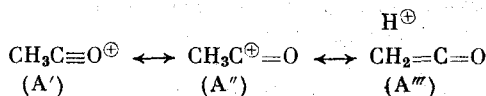
III. КАТИОНЫ АЦЕТИЛИЯ. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Простейшим ионным продуктом взаимодействия галогенацилов с кислотами Льюиса являются соли ацетилия, содержащие катион CH_3CO^+ , поскольку первый член гомологического ряда — катион формилия HCO^+ — получить в составе стабильного соединения не удалось [32].

Для катиона брутто-формулы $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ возможен ряд изомерных структур [33—35], но только катион $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$ и 1-гидроксивинилкатион $\text{CH}_2=\text{C}^+-\text{OH}$, существующие в виде стабильных долгоживущих частиц, наблюдались непосредственно. Расчеты энергий ионов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ методом ab initio показали, что минимальной энергией обладает катион $\text{CH}_3\text{C}^+=\text{O}$, а вторым по стабильности является ион $\text{CH}_2=\text{C}^+-\text{OH}$ [34, 36].

Ацетилкатион можно рассматривать как гибрид трех резонансных структур (A'), (A'') и (A'''), отвечающих различной локализации положительного заряда (схема 3). В ионе карбоксония (A'), заряд сосредоточен на атоме кислорода, в ионе оксокарбения (A'') — на карбонильном атоме углерода, а в ионе C-протонированного кетена (A''') — на атомах водорода метильной группы (гиперконъюгация β -связей C—H и катионного центра):

Схема 3



Сказанное справедливо и для других ионных структур RCO^+ . Вклад каждой резонансной формы в реальную структуру иона RCO^+ в значительной степени зависит от природы группы R, связанной с карбонилем, и будет рассмотрен в разделах IV.1 и V.2.

IV. СТРОЕНИЕ ЭКВИМОЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЦИЛГАЛОГЕНИДОВ С КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

1. Строение солей ацилия $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$

Существование ионных комплексов (I) и донорно-акцепторных комплексов (II) было доказано прямым методом рентгеноструктурного анализа [37—49].

Первое кристаллографическое определение структуры соли ацилия было выполнено для гексафторантимоната ацетилия Боером [45, 46]. Хотя точность этой работы, сделанной с использованием фотометода, и выводы о распределении электронной плотности, полученные на ее основе, ставятся под сомнение [17], ее основной результат, свидетельствующий об истинно ионном строении соли ацилия, бесспорен.

На рис. 1 приведена структура соли ацилия. В табл. 2 суммированы основные результаты рентгеноструктурных исследований ионных солей ацилия (I).

Как видно из рис. 1 и табл. 2, в солях ацилия между катионом и анионом отсутствует химическая связь. Фрагмент $\text{C}(2)\text{—C}(1)\text{—O}$ имеет линейное строение, отвечающее sp -гибридизации карбонильного атома углерода $\text{C}(1)$. Так, углы $\text{C}(2)\text{—C}(1)\text{—O}$ во всех случаях близки к 180° и связи $\text{C}(1)\text{—O}$ ($\sim 1,11$ Å) заметно сокращены по сравнению с $C_{sp^2=O}$ (для кетонов — 1,20 Å, для галогенацилов — 1,17 Å [50, 51]), связи $\text{C}(1)\text{—O}$ в катионах ацилия даже несколько короче, чем в молекуле CO (1,128 Å [45]) (см. табл. 2).

Структура анионного фрагмента близка к тетраэдру (AlCl_4^- и GaCl_4^-), либо октаэдру (SbX_6^-), а длины связей Al—Cl , Ga—Cl , Sb—Cl близки к соответствующим значениям в неорганических солях.

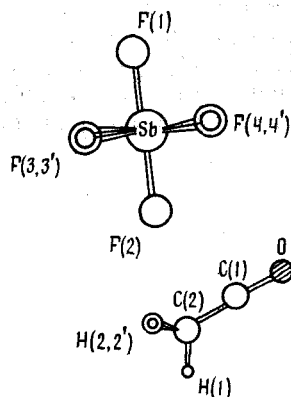

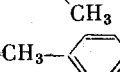


Рис. 1. Структура гексафторантимоната ацетилия $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$

Геометрические параметры солей ацилия $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$ (I) по данным рентгеноструктурного анализа

Таблица 2

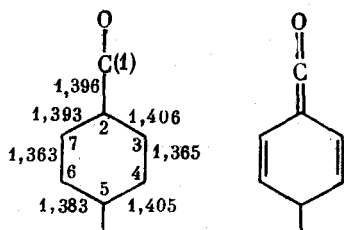
$\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$	Длины связей, Å		Минимальные расстояния между несвязанными атомами *, Å			Угол $\text{C}(2)\text{—C}(1)\text{—O}$, град	Ссылки
	$\text{C}(1)\text{—O}$	$\text{C}(1)\text{—C}(2)$	$\text{Cl—C}(1)$	Cl—O	$\text{Cl—C}(2)\text{H}_4$		
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$	1,109	1,452	3,34	3,58	3,55	180,0	[43, 44]
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$	1,11 *	1,45 *	3,33	3,43	3,49	179,8	[43]
$\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$	1,108	1,385				177,2	[45, 46]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+\text{GaCl}_4^-$	1,099	1,435	3,42	3,43	3,51	177,7	[47]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+\text{SbCl}_6^-$	1,116	1,439	3,27	3,43	3,58	175,7	[47, 48]
	1,111	1,387	3,31	3,42		178,7	[49]
	1,097	1,396	3,29	3,35		179,4	[41]

* Сумма ван-дер-ваальсовых радиусов $r(C_{sp^2}\text{—Cl}) = 3,4$; $r(\text{Cl—O}) = 3,2$ и $r(C_{sp^2}\text{—Cl}) = 3,8$ Å.

** Определено лишь расстояние $\text{C}(2)\text{—O}$ (2,56 Å), однако, с учетом постоянства расстояний $\text{C}(1)\text{—O}$ (1,11 Å), длина связи $\text{C}(2)\text{—C}(1)$ была принята равной 1,45 Å [43].

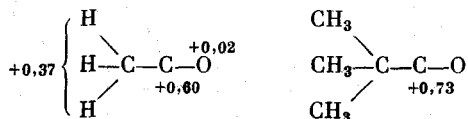
Как следует из табл. 2, длины связей C(1)—O в различных солях ацилия близки между собой ($\sim 1,11$ Å). Напротив, длина связи C(1)—C(2) в значительной степени зависит от природы группы R, в состав которой входит атом C(2). При R = алкил значение этой величины лежит в пределах 1,44—1,45 Å (слишком короткая связь, приведенная для расстояния C(1)—C(2) в соединении $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$, как уже отмечалось, ставится под сомнение). Близость этих величин к длине связи $\text{C}_{sp^3}-\text{C}_{sp}$ в изоэлектронных молекулах $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ и $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$ (1,46 Å [43, 50]), не дает оснований для утверждения о вкладе резонансной кетенной формы (A'') (см. схему 3) в структуру солей ацилия в кристалле [43, 47, 48]. Этот вывод целиком подтверждается идеальной тетраэдрической геометрией у атома C(2).

К противоположному выводу приводят структурные данные для ароксидкатионов ArCO^+ . Как следует из табл. 2, связь C(1)—C(2) в этом случае немного короче ($\sim 1,39$ Å), чем связь $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp}$ в изоэлектронном $\text{PhC}\equiv\text{N}$ (1,42 Å [50, 51]). Наряду с этим наблюдается также укорочение связей C(3)—C(4) и C(6)—C(7) в бензольных кольцах, что свидетельствует о вкладе кетенподобных структур:



Рентгеноструктурные данные дают также ценную информацию о распределении электронной плотности в катионах ацилия. Так, сравнение расстояний внутримолекулярных контактов между несвязанными атомами показывает, что расстояния C(1)—Cl, CH_3-Cl почти всегда меньше суммы соответствующих ван-дер-ваальсовых радиусов. Напротив, расстояния Cl—O превосходят сумму ван-дер-ваальсовых радиусов Cl и O (табл. 2). Таким образом, структурные данные свидетельствуют о том, что положительный заряд в катионе CH_3CO^+ локализован, в основном, на атоме C(1) и атомах водорода при C(2), что подтверждает важность резонансных форм (A'') и (A''') (но не (A')) в кристаллической структуре солей ацилия (см. схему 3).

Этот вывод находится в согласии с данными квантовохимических расчетов по распределению электронной плотности в катионах CH_3CO^+ и $(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$, проведенных методом *ab initio* [33], результаты которых представлены ниже:



Расчет показывает, что положительный заряд в катионе ацилия сосредоточен главным образом на атоме углерода, в то время как атом кислорода практически электронейтрален, а атомы водорода приобретают заметный положительный заряд, экранируя атом углерода C(2).

Следует заметить, что квантовохимические расчеты структуры $\text{RCO}^+(\text{R} = \text{Alk})$ [33] хорошо согласуются с приведенными выше экспериментальными значениями длин связей и углов (табл. 2) для катиона CH_3CO^+ . Другое распределение электронной плотности в ионе CH_3CO^+ , полученное на основании данных работы [45], кажется менее вероятным,

так как, согласно этим данным, заряд на атомах водорода (+0,07) в $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ близок к заряду на атомах водорода в этане, что противоречит результатам других исследований, свидетельствующих о заметном дезэкранировании этих атомов.

2. Строение донорно-акцепторных комплексов $\text{RC}(\text{X})=\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$

На рис. 2 изображена структура донорно-акцепторного комплекса, а в табл. 3 приведены основные геометрические параметры изученных комплексов типа (II).

Данные рентгеноструктурного анализа доказывают, что кислота Льюиса координируется по электронной паре атоме кислорода. Это однозначно подтверждается наличием связей $\text{M}-\text{O}$. Так, длины связей $\text{Al}-\text{O}$ в комплексах типа (II) (1,820—1,847 Å) лишь немного превышают длины связей $\text{Al}-\text{O}$ в таких устойчивых соединениях, как алюмосиликаты (1,79 Å). Напротив связи $\text{Sb}-\text{O}$ (2,3—2,4 Å) в комплексах (III) существенно длинней, чем, например, в комплексах $\text{Cl}_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$ (2,17 Å [52]) и $\text{Me}_3\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$ (1,94 Å [53]), что свидетельствует о меньшей прочности комплексов ацилгалогенидов с такими кислотами, как SbCl_5 по сравнению с AlCl_3 .

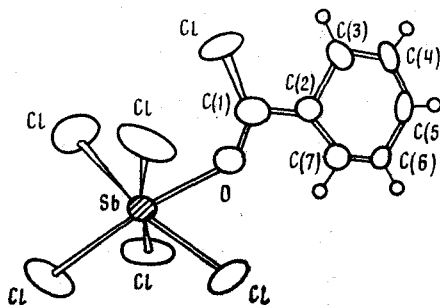


Рис. 2. Структура координационного комплекса типа (II): $\text{PhC}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{SbCl}_5$

Комплексообразование по атому кислорода приводит к удлинению связи $\text{C}(1)-\text{O}$ (1,21—1,24 Å) по сравнению с величиной 1,17 Å в некоординированных RCOX [50], причем длины связей $\text{C}(1)-\text{O}$ (а также связей $\text{C}(1)-\text{Cl}$) в аддуктах отличаются высоким постоянством, что свидетельствует, по-видимому, о близкой прочности связей $\text{C}(1)-\text{O}$ в комплексах типа (II).

Длина связи $\text{C}(1)-\text{C}(2)$ в $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ близка к длине классической $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ -связи (1,49 Å [54]), в то время как связи $\text{Ag}-\text{C}(1)$ в $\text{AgC}(\text{X})=\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$ заметно укорочены по сравнению с $\text{C}_{sp^2}-\text{C}_{sp^2}$ (1,47 Å [50]).

Существенной особенностью геометрии донорно-акцепторных комплексов является значительное увеличение углов $\text{M}-\text{O}-\text{C}(1)$ (142—176°) по сравнению со значением 120°, характерным для sp^2 -гибридизованного атома кислорода. Столь сильное искажение углов авторы работы [41] связывают со стерическими эффектами, наблюдаемыми при упаковке кристалла. Напротив, деформации углов при карбонильном атоме углерода $\text{C}(1)$ невелики. Фрагменты OAlCl_3 и OSbCl_5 имеют геометрию несколько искаженных тетраэдра и октаэдра соответственно.

Таким образом, метод рентгеноструктурного анализа дает ценную информацию о структуре комплексов (I) и (II) в кристаллическом состоянии.






V. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$

Изучение комплекса $\text{AcBr} \cdot \text{AlBr}_3$ методом ЯКР ^{81}Br

Описан единственный пример применения метода ЯКР ^{81}Br для изучения строения комплексов типа $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, а именно $\text{AcBr} \cdot \text{AlBr}_3$ при 77 К [55]. Спектр этого комплекса лежит в той же частотной области,

Таблица 3

Геометрические параметры донорно-акцепторных комплексов $RC(X)=O \rightarrow MX_n$ (II) по данным рентгеноструктурного анализа

$ \begin{array}{c} \text{O} \rightarrow MX_n \\ \parallel \\ R-C \\ \\ X \end{array} \quad (II) $	Длины связей *, Å			Углы, град				Ссылки
	M—O	C(1)—O	C(1)—C(2)	M—O—C(1)	O—C(1)—C(2)	O—C(1)—Cl	C(2)—C(1)—Cl	
$CH_3CH_2C(Cl)=O \rightarrow AlCl_3$	1,847	1,221	1,488	141,6	124,5	119,1	116,1	[37]
 —C(Cl)=O $\rightarrow AlCl_3$	1,820	1,226	1,420					[38]
 —C(Cl)=O $\rightarrow AlCl_3$	1,824	1,235	1,442	146,2	124,3	117,0	118,7	[39]
CH_3 —  —C(Cl)=O $\rightarrow AlCl_3$	1,828	1,235	1,432	144,6	122,4	118,5	119,1	[39]
 —C(Cl)=O $\rightarrow SbCl_5$	2,317	1,236	1,453	145,9	121,0	121,1	117,9	[40]
CH_3 —  —C(Cl)=O $\rightarrow SbCl_5$	2,253	1,220	1,434	146,6	122,3	119,4	118,3	[41]
$(CH_3C(Cl)=O \rightarrow SbCl_5)_2$	2,428	1,211	1,508	175,8	123,9	123,1	113,0	[42]

* Длины связей C—Cl близки для всех комплексов и составляют 1,71—1,72 Å.

что и спектр соли KAlBr_4 [56]. При этом совершенно не наблюдается частот в области колебаний связей $\text{C}-\text{Br}$, в связи с чем наличие свободного AsBr и координационного комплекса $\text{CH}_3\text{C}(\text{Br})=\text{O} \rightarrow \text{AlBr}_3$ можно полностью исключить. Таким образом, при 77 К комплекс $\text{AsBr} \cdot \text{AlBr}_3$ представляет собой ионную соль ацетиля $\text{As}^+ \text{AlBr}_4^-$. Из мультиплетности и относительных интенсивностей линий следует, что элементарная ячейка содержит два кристаллографически независимых аниона AlBr_4^- . Выше 77 К спектр ЯКР наблюдать не удается, вероятно, из-за интенсивных молекулярных движений в кристалле.

Этот же комплекс, полученный в избытке CH_2Br_2 , в твердом состоянии сохраняет ацилиевую структуру, которая отличается, однако, от структуры комплекса, полученного в отсутствие CH_2Br_2 . Отличие состоит в том, что в комплексе, полученном в CH_2Br_2 , анион AlBr_4^- дополнительно координирован с молекулой CH_2Br_2 , т. е. образующийся комплекс имеет строение $\text{As}^+[\text{AlBr}_4 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br}_2]^-$. Такое взаимодействие аниона с молекулой растворителя проявляется в высокочастотном сдвиге четырех линий, относящихся к AlBr_4^- , и в понижении частоты колебаний связей $\text{C}-\text{Br}$ бромистого метилена.

Однако наиболее обширная информация о строении комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ в твердом состоянии и тем более в растворах получена с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии.

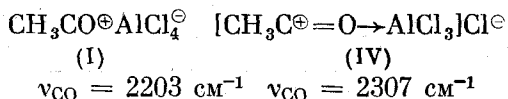
2. Идентификация солей ациля методом колебательной спектроскопии

Как уже отмечалось, комплексообразование оказывает заметное влияние на длину связи $\text{C}=\text{O}$ в RCOX , кратность которой увеличивается в солях ациля (I) и уменьшается в донорно-акцепторных комплексах (II). В соответствии с этим, образование соли ациля (I) сопровождается гипсохромным сдвигом частоты валентных колебаний (ν_{CO}) в RCOX , а образование комплекса (II) — bathохромным сдвигом этой частоты.

Соли ациля четко идентифицируются по появлению интенсивного поглощения в области частот $2200-2300 \text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям связи $[\text{C}=\text{O}]^+$ (табл. 4), и колебаний связей $\text{M}-\text{X}$ в анионах MX_4^- или MX_6^- [1, 5, 7, 17]. При этом происходит исчезновение частот валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ ($\nu_{\text{CO}} = 1750-1850 \text{ см}^{-1}$) и $\text{C}-\text{X}$ некоординированных RCOX , а частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{C}$ изменяются.

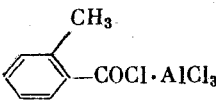
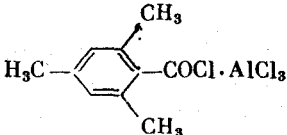
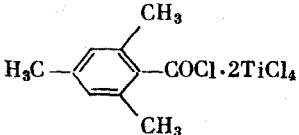
Хотя появление нового высокочастотного поглощения, безусловно, свидетельствует об образовании комплексов (I), полная интерпретация полос поглощения в названной области долгое время встречала серьезные трудности. Дело в том, что очень часто в области $2200-2300 \text{ см}^{-1}$ наблюдается появление не одной, а двух частот (см. табл. 4).

Чтобы объяснить наличие двух частот ~ 2300 и $\sim 2200 \text{ см}^{-1}$ в системе $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Кук [63, 68] предположил присутствие в ней кроме соли ацетиля комплекса (IV) (см. схему 1), в котором электронодефицитный катион CH_3CO^+ дополнительно координирован с молекулой AlCl_3 :



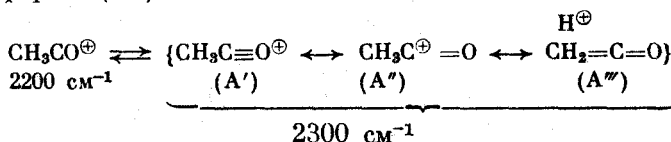
В противоположность отнесению Кассиматиса [62, 66], Кук приписал катиону CH_3CO^+ колебание с частотой $\nu_{\text{CO}} = 2203 \text{ см}^{-1}$, а значение $\nu_{\text{CO}} = 2307 \text{ см}^{-1}$ отнес к комплексу (IV) [63, 68].

ИК-спектры некоторых систем $R-\overset{\text{O} \rightarrow MX_n}{\underset{\text{X}}{\text{C}}} \quad \text{(II)} \text{ и } RCO^+MX_{n+1}^- \quad \text{(I)}$
без растворителя

RCOX · MX _n	ν _{CO} , см ⁻¹		Ссылки
	II	I	
CH ₃ COF · SbF ₅	1621 сл; 1554 сл	2294 с	[25]
CH ₃ CH ₂ COF · SbF ₅	1610 ср	2290 с	[25, 57]
(CH ₃) ₃ CCOF · SbF ₅	1570 ср	2260 с	[27]
PhCOF · SbF ₅	1546 с; 1531 ср	2212 с	[25, 57]
PhCH ₂ COF · SbF ₅	1599 ср; 1516 ср	2279 с	[27]
SbF ₅ · FOC(CH ₂) ₃ COF · SbF ₅	—	2290 с	[58]
CH ₃ COF · AsF ₅	1620 сл; 1558 сл	2302 с	[25]
CH ₃ COCl · SbCl ₅	1709 ср; 1587 сл	2283 с	[25, 59]
PhCOCl · SbCl ₅	1656 с; 1575 с	2215 сл	[25]
CH ₃ COF · BF ₃	1619 ср; 1560 сл	2299 с	[60, 61]
CH ₃ COCl · AlCl ₃	1639 ср; 1560 сл	2305 с	[31]
CH ₃ COCl · AlCl ₃	1633 с; 1560 с	2300 с; 2200 с	[62]
CH ₃ COCl · AlCl ₃	1637 с; 1567 с	2307 с; 2203 с	[39, 63, 64]
PhCOCl · AlCl ₃	1585 ср; 1525 ср	—	[23, 65]
 $\text{COC}l \cdot \text{AlCl}_3$	1602 ср; 1525 ср	2200 с	[23]
 $\text{COC}l \cdot \text{AlCl}_3$	1535 ср	2190 с	[31]
CH ₃ COBr · AlBr ₃	1630 с; 1555 с	2300 с; 2200 сл	[66]
PhCOCl · AlBr ₃	1540 с	—	[67]
CH ₃ COCl · GaCl ₃	1616 ср; 1540 сл	2300 с	[68]
CH ₃ COCl · TiCl ₄	1763 ср*; 1620 с	—	[67, 69]
PhCOCl · TiCl ₄	1615 с; 1553 с	—	[23, 67]
 $\text{COC}l \cdot 2\text{TiCl}_4$	—	2170 с	[23, 67]

* Эта частота обсуждается в тексте (см. с. 836).

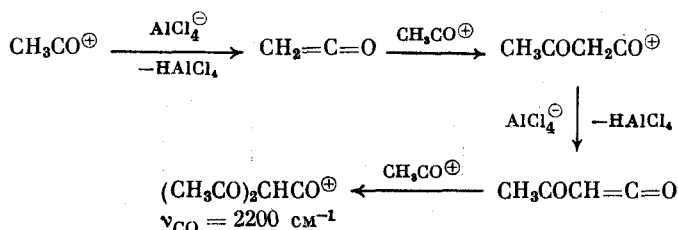
Полагая, что образование комплекса (IV), происходящее путем комплексообразования электронодефицитной частицы CH_3CO^+ с кислотой Льюиса, маловероятно, Кассиматис [62, 66] предположил существование в равновесии с солью ацетилия его резонансного гибрида с преобладанием кетеной формы (A''')



Однако предположение о существовании двух резонансных структур в виде двух индивидуальных комплексов представляется, по меньшей мере, курьезным.

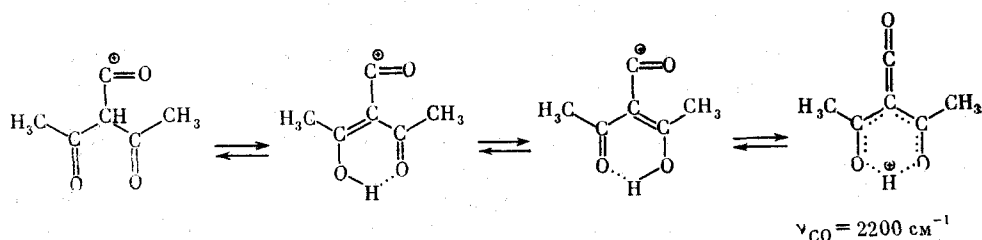
Дискуссионный вопрос о природе комплекса, ответственного за появление второй полосы поглощения в области 2200—2300 см⁻¹, был убедительно решен в работах [70, 71] после того, как было доказано, что в системе $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ наряду с солью ацетилия $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$ ($\nu_{\text{CO}} = 2300 \text{ см}^{-1}$) может образовываться еще продукт самоацилирования этой соли — тетрахлоралюминат диацетилацетилия $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{AlCl}_4^-$ ($\nu_{\text{CO}} = 2200 \text{ см}^{-1}$). Этот процесс, протекающий через образование кетенной формы, иллюстрирует схема 4

Схема 4



Смещение полосы поглощения связи $[\text{C}=\text{O}]^+$ ν_{CO} дважды ацилированных солей ацилия в низкочастотную область по сравнению с таковой в RCO^+ (R = алкил) вполне закономерно, если учесть, что в данном случае следует ожидать значительного вклада кетенной предельной структуры, в которой связь $[\text{C}=\text{O}]^+$ удлинена.

Схема 5



Оба комплекса $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlX}_4^-$ и $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{AlX}_4^-$ были выделены в индивидуальном виде и охарактеризованы. Самоацилирование иона ацетилия зависит от условий приготовления комплексов, нуклеофильности аниона (так, в случае слабонуклеофильного аниона SbF_6^- самоацилирования не наблюдается), от природы R в RCO^+ (ArCO^+ не образует диацелированных солей). Поэтому присутствие второй частоты в области 2200—2300 см⁻¹ наблюдается не всегда (см. табл. 4).

Из сказанного выше следует, что в настоящее время ИК-спектры позволяют надежно фиксировать образование ионных комплексов (I). В табл. 5 приведены наблюдаемые частоты в ИК-спектрах ионов CH_3CO^+ и CD_3CO^+ и их отнесение [62].

Анализ данных табл. 4 показывает, что с увеличением положительного индуктивного эффекта группы R в RCO^+ , уменьшающего заряд на карбонильном углероде, наблюдается смещение частоты ν_{CO} в сторону низких частот. Например, низкочастотное смещение наблюдается с увеличением числа метильных групп у α -атома углерода:

$\nu_{\text{CO}}, \text{ см}^{-1}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCO}^+$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCO}^+$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}^+$
	2260	2270	2290
← увеличение +I-эффекта группы R			

Отнесение частот в ИК-спектрах катионов $\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$ и $\text{CD}_3\text{CO}^\oplus$ [62]

Частота, см^{-1}		Отнесение
$\text{CH}_3\text{CO}^\oplus$	$\text{CD}_3\text{CO}^\oplus$	
2940 с	2209 с	ν_{CH_3} (асимм.)
2870 с	2049 с	ν_{CH_3} (симм.)
2295 с	2297 с	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
1360 сл	980 сл	δ_{CH_3} (асимм.)
1319 с	1056 с	δ_{CH_3} (симм.)
950 с	834 с	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$
390 ср	370 ср	$\nu_{\text{C}-\text{C}}$

Факторы, способствующие стабилизации кетеной формы (A'''), также приводят к понижению порядка связи $\text{C}=\text{O}$ и, как следствие, к низко-частотному сдвигу полосы поглощения этой связи. Так, более низкие частоты ($\nu_{\text{CO}} \approx 2200 \text{ см}^{-1}$) для катиона $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^\oplus$ или катионов AgCO^\oplus по сравнению с алифатическими ионами ацилия (табл. 4) обусловлены существенно большим вкладом кетеновой структуры.

3. Идентификация донорно-акцепторных комплексов методами колебательной спектроскопии

Как уже отмечалось, образование донорно-акцепторной связи $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$ сопровождается батохромным сдвигом частоты карбонильной группы (от $1750\text{--}1850$ к $1560\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$) [1, 5, 7, 17, 18].

Однако, как это видно из табл. 4, в области $1560\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ часто наблюдается появление не одной, а двух частот. Вопрос об отнесении этих частот широко обсуждался в литературе, но полной ясности нет и по сей день. Разные авторы приписывают колебанию $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ разные значения частот для одних и тех же комплексов $\text{RC(X)=O} \rightarrow \text{MX}_n$: в области $1560\text{--}1570 \text{ см}^{-1}$, по данным работ [31, 62], или в области $1620\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$, согласно отнесению других авторов [43, 63, 64, 68]. Так, Сац [31], изучая систему $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в твердом состоянии, обнаружил в ИК-спектре наряду с интенсивной частотой, относящейся к иону ацилия, слабую частоту 1540 см^{-1} и очень слабую частоту 1640 см^{-1} . Он предположил, что первая из них относится к $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ донорно-акцепторного комплекса типа (II), а вторая обусловлена образованием продукта разложения соли ацилия — «комплекса Иллари» типа (V) $\text{CH}_2=\text{C(Cl)OAlCl}_2$ и относится к частоте валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$. Однако синтез комплекса $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$ как при -15°C , так и при 27°C приводил к продукту с брутто-формулой $\text{C}_2\text{H}_3\text{OAlCl}_4$, т. е. образование «комплекса Иллари» не подтвердилось, и вопрос об отнесении частот 1640 и 1560 см^{-1} остался нерешенным.

Другая изученная система $\text{AsCl} \cdot \text{TiCl}_4$ не содержала солей ацилия и в ИК-спектре обнаруживала две полосы поглощения при 1620 и 1763 см^{-1} , смещенные в низкочастотную область по отношению к ν_{CO} некоординированной карбонильной группе в AsCl [67, 69].

Расчет силовых постоянных, производимый исходя из допущения, что координированной связи $\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{TiCl}_4$ принадлежит частота 1620 см^{-1} , привел к более разумным значениям, чем при отнесении к ней второй частоты 1763 см^{-1} [69]. Предположение авторов этой работы о том, что частота 1763 см^{-1} связана с образованием координационного комплекса по

атому хлора типа (III), кажется нам необоснованным, поскольку образование такого комплекса должно было бы сопровождаться гипсохромным сдвигом карбонильной частоты.

Комплексам типа (II) ароматического ряда $\text{ArC(X)=O} \rightarrow \text{MX}_n$ ($\text{MX}_n = \text{AlCl}_3, \text{TiCl}_4, \text{SbF}_5$) Сац [23, 67] приписал частоту ν_{CO} в области 1530—1560 см^{-1} , в то время как авторы работы [72] относят к ν_{CO} более слабых комплексов $\text{ArC(X)=O} \rightarrow \text{TiCl}_4$ частоту в области 1620—1630 см^{-1} и отмечают, что SbCl_5 , как более сильный акцептор, вызывает смещение карбонильной частоты исходного ArCOX на 210—220 см^{-1} , в то время как TiCl_4 — на 140—150 см^{-1} .

Идентификация комплексов (II) по колебаниям связи C—Hal представляет еще большую трудность. Более того, до сих пор неясно, как изменяется $\nu_{\text{C—Cl}}$ при координации MX_n по кислороду.

В большинстве работ вообще не сообщается о появлении новой частоты $\nu_{\text{C—X}}$ при координации MX_n по кислороду. Кук [63] предположил, что такая координация приводит к разрыхлению связи C—Cl и сильному сдвигу этой частоты в низкочастотную область, недоступную наблюдению методом ИК-спектроскопии. Джонс и Вуд [65], напротив, полагают, что силовая константа связи C—Cl при координации MX_n по кислороду увеличивается, и $\nu_{\text{C—Cl}}$ испытывает заметный гипсохромный сдвиг. Эти авторы приписали частоте $\nu_{\text{C—Cl}}$ в комплексе $\text{PhC(Cl)=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ значение 945 см^{-1} (для некоординированного PhCOCl $\nu_{\text{C—Cl}} = 877 \text{ см}^{-1}$).

Авторы работы [62] предполагают, что связь C—Cl в комплексах (II) претерпевает очень незначительное изменение и относят к $\nu_{\text{C—Cl}}$ в комплексе $\text{CH}_3\text{C(Cl)=O} \rightarrow \text{AlCl}_3$ колебание низкой интенсивности при 605 см^{-1} (в AcCl $\nu_{\text{C—Cl}} = 593 \text{ см}^{-1}$). Последнее предположение о незначительном смещении частоты C—Cl (и, вероятно, об уменьшении ее интенсивности) представляется нам более вероятным, так как хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа о малом изменении длин связей C—Cl при координации по атому кислорода.

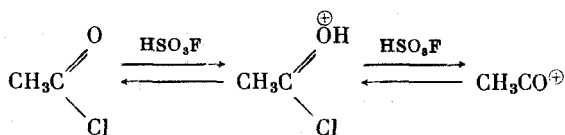
Таким образом, исчезновение частоты карбонильной группы галогенацила и появление новой частоты в области 1530—1630 см^{-1} свидетельствует об образовании донорно-акцепторного комплекса. Однако надежное отнесение наблюдаемых частот, как правило, весьма затруднительно.

Не исключено, что в случае ацетильных комплексов появление частот в области 1530—1630 см^{-1} в ИК-спектре может быть обусловлено образованием в присутствии следов влаги катиона протонированной уксусной кислоты $\text{CH}_3\text{C(OH)}_2^+$ [73]. Такая возможность подтверждается появлением частот в области 1550—1660 см^{-1} при добавлении воды к солям ацилия [58, 74]. Поэтому исследование систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ следует проводить при полном отсутствии следов влаги.

Необходимо также учитывать, что солевая оптика (в особенности стекла NaCl и KBr), используемая для записи ИК-спектров, не индифферентна к комплексам $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$. Вероятно, именно этим объясняется частое несоответствие ИК-спектров одних и тех же систем в разных публикациях и парадоксальные на первый взгляд данные о том, что кристаллы индивидуальных комплексов (I) обнаруживают в ИК-спектрах присутствие наряду с частотами комплексов (I), также и частоты комплексов (II) [43].

Упомянутого недостатка в исследовании систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ можно избежать, применяя метод Раман-спектроскопии, который позволяет проводить измерения в стеклянных запаянных ампулах. К сожалению, Раман-спектроскопия не нашла пока широкого распространения для изучения комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ и подобных систем. В качестве примеров ее использования можно привести лишь отдельные работы [59, 75]. Так, Р. Корю и сотр. [75], исследуя спектры растворов AcCl в среде сильных бренстедовых кислот (FSO_3H , ClSO_3H и др.), показали, что в таких си-

стемах наблюдается равновесие с участием свободного AcCl , его протонированной формы и ацетил-катиона:



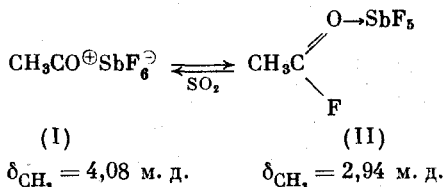
Значение ν_{CO} в катионе CH_3CO^+ в Раман-спектре составляет 2309 см^{-1} , а для $\text{CH}_3\text{C}(\text{Cl})=\text{OH}^+$ 1420 см^{-1} , что свидетельствует о более прочном, по сравнению с MX_n , связывании ацилгалогенида с протоном.

4. Изучение систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ методом ПМР

Спектроскопия ЯМР нашла широкое применение для изучения систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ в растворах. Этот метод позволяет идентифицировать комплексы (I) и (II), определять их содержание в смеси, получать информацию о характере распределения зарядов в комплексах (I) и (II) в растворах разной природы и о взаимных переходах между ними [1, 5, 7, 17].

Впервые спектры ПМР этих систем были описаны Ола и сотр. [25, 27]. Спектры систем $\text{AcF} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 или HF содержали вместо сигнала исходного AcF (дублет $J_{\text{H-F}} \approx 7$ Гц) два новых синглета, расположенные в более слабом поле. Сигнал с $\delta_{\text{CH}_3} = 4,08$ м. д. (синглет) был отнесен к соли ацетилия $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ (I), а синглет с химическим сдвигом $\delta_{\text{CH}_3} = 2,94$ м. д. — к координационному комплексу $\text{CH}_3\text{C}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_5$ (II).


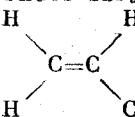
Отсутствие расщепления сигнала CH_3 -группы комплекса (II) на ядре ^{19}F , наблюдавшегося в исходном AsF_5 , свидетельствует, по мнению авторов [25], о существовании динамического равновесия



Данные спектров ПМР комплексов (I) и (II) представлены в табл. 6. Как следует из приведенных данных, сигналы β -атомов водорода (здесь и далее этим термином обозначены атомы водорода при углероде, связанном с карбонильной группой) в солях $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$ (I) ($\text{R} = \text{Alk}$, $\text{MX}_{n+1} = \text{SbF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{SbCl}_6^-, \text{AlCl}_4^-, \text{SO}_3\text{F}^-$) лежат в интервале 4,0—4,5 м. д. от ТМС (для $\text{R} = \text{CH}_3$ характерен химический сдвиг $\delta = 3,9 \div 4,2$, м. д.). Резонанс β -протонов в столь слабом поле свидетельствует о высокой кислотности и, следовательно, о локализации положительного заряда в солях ацилия в растворе главным образом на карбонильном атоме углерода, так же как это наблюдалось для кристаллического состояния [17]. Для комплексов (II) характерны химические сдвиги β -протонов в интервале 2,9—3,6 м. д., т. е. в более сильном поле.

Химические сдвиги β -протонов соли $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ в растворе CH_3NO_2 и PhNO_2 наблюдаются в более сильном поле, чем в растворах HF или SO_2 . Кроме того, в растворах CH_3NO_2 и PhNO_2 резко возрастает содержание комплексов (II) [11]. На основании очень высокой региоселективности пара-замещения при ацилировании алкилбензолов системами $\text{RCOX} \cdot \text{SbF}_5$ (в нитрометане [11] или сульфолане [57]) сделан вывод о том, что в таких растворителях свободные ионы отсутствуют, а имеются лишь тесные ионные пары.

Спектры ПМР солей ацилия и координационных комплексов
(приведены химические сдвиги относительно ТМС)

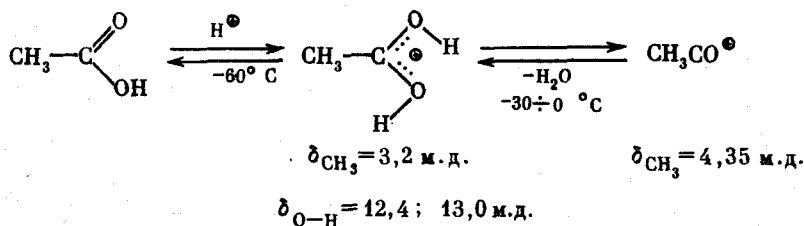
Система $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$	Растворитель	δ , м. д.				Ссылки
		$\text{RCO}^+ \text{MX}_{n+1}^-$		$\begin{array}{c} \text{O} \rightarrow \text{MX}_n \\ \text{RC} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array}$		
		$\beta\text{-H}$	$\gamma\text{-H}$	$\beta\text{-H}$	$\gamma\text{-H}$	
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,1	—	2,9	—	[25]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	CH_3NO_2	3,1	—	2,6 *	—	[11]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,4	2,1	3,2	1,6	[25, 57]
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	HF	4,2	2,1	3,5	1,8	[25]
 - $\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,5	2,6	Отсутствует		[74]
$\text{SbF}_5 \cdot \text{COF}(\text{CH}_2)_2\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,6	3,7	3,7	4,6 *	[58]
$\text{SbF}_5 \cdot \text{COF}(\text{CH}_2)_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,6	3,3	Отсутствует		[58]
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	4,3	1,7	Отсутствует *		[27]
$\text{PhCOF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	8,2–9,0		Отсутствует		[25, 57]
	SO_2	7,3	$\left. \begin{array}{l} 8,9 \\ 8,6 \end{array} \right\}$	Отсутствует		[76]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{BF}_3$	HF	4,2	—	3,0	—	[25]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	CH_3NO_2	Отсутствует		2,9 *	—	[77]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$	PhNO_2	4,0	—	3,3 *	—	[11]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	Отсутствует		3,4 *	—	[77]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	CH_2Cl_2	Отсутствует		3,4	—	[78]
$\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$	SO_2	4,2 *	—	3,2	—	[79]
CH_3COOH	$\text{HSO}_3\text{F} \cdot \text{SbF}_5$	4,4	—	3,2 *	—	[80]

*¹ В растворе присутствует также исходный RCOX .*² Образуется ионно-координационный комплекс.*³ В работе [79] приводится иная интерпретация сигналов.*⁴ Образуется протонированная кислота $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$.

Что же касается различий химических сдвигов для катионов ацилия с разными анионами и в разных растворителях, то обсуждать эти различия не представляется целесообразным из-за невысокой точности значений химических сдвигов, приводимых в литературе, что связано с трудностью подбора внутреннего эталона к таким реакционноспособным комплексам. Как правило, приводимые в литературе спектры ПМР записаны с применением внешних эталонов.

При идентификации донорно-акцепторных комплексов (II) методом ПМР имеются порой серьезные сложности. Так, оказалось, что карбоновые кислоты в «суперкислотных» средах образуют также два типа комплексов: протонированную кислоту ($\delta_{\text{CH}_3} = 3,2$ м. д.) и соль ацетилия ($\delta_{\text{CH}_3} = 4,35$ м. д.), причем значение химического сдвига δ_{CH_3} для протонированной кислоты, близко к значениям химических сдвигов, принятых для комплексов типа (II) (см. табл. 6).

Схема 6

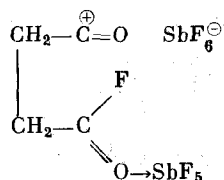


На этом основании Ола [7, 58, 80] пересмотрел свою прежнюю точку зрения о наличии в системах $\text{RCOF} \cdot \text{SbF}_5$ в растворах HF или SO_2 комплексов (I) и (II) и отнес сигнал ПМР, наблюдаемый в сильном поле не к комплексу (II), а к протонированным кислотам $\text{RC}(\text{OH})_2^+$, образующимся в результате частичного гидролиза ионных комплексов (I). Существенным доводом в пользу этого предположения явилось то, что добавление воды к растворам систем $\text{RCOF} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 вело к увеличению интенсивности сигнала в сильном поле, и наоборот, тщательнейшая изоляция от следов влаги позволила в некоторых случаях впервые получить растворы систем $\text{RCOF} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 , содержащие только соли ацилия $\text{RCO}^+\text{SbF}_6^-$ без сколь-либо заметной примеси веществ, характеризующихся сигналами в сильном поле (2,9—3,5 м. д.) [57, 58, 74, 76] (см. табл. 6).

Наличие или отсутствие сигналов, принадлежащих ОН-группам протонированной кислоты $\text{RC}(\text{OH})_2^+$ (12—13 м. д. от ТМС) (см. схему 6), может служить, по-видимому, важным критерием для надежного отнесения сигналов CH_3 -группы, наблюдаемых в области ~ 3 м. д. Однако в литературе, посвященной спектроскопии ПМР систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, не уделено, к сожалению, должного внимания этому вопросу.

Таким образом, надежная идентификация донорно-акцепторных комплексов (II) в растворах методом ПМР возможна лишь в условиях полного исключения влаги.

Системы $\text{RCOF} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 ($\text{R} = \text{Ar}$, *цикло-Алк* и др.) и $\text{SbF}_5 \cdot \text{FCO}(\text{CH}_2)_n\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$ при $n \geq 3$ представляют собой, как правило, ионные комплексы (I) $\text{RCO}^+\text{SbF}_6^-$ и $\text{SbF}_6^-\text{CO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ [58] (табл. 6). Интересно, что последние при $n = 2$ имеют в растворе SO_2 строение ионно-координационных комплексов



Взаимное влияние оксокарбениевых группировок обуславливает изменение структуры от диацелиевой соли ($n \geq 3$) к ионно-координационному комплексу ($n = 2$). Этим же, вероятно, объясняются и неудачи при попытках синтезировать комплексы SbF_5 с дифторидом малоновой кислоты ($n = 1$).

Поскольку такие растворители, как SO_2 и HF , малопригодны для проведения каталитических реакций [11], особый интерес представляет строение систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ в малополярных органических средах.

Как было показано выше, системы $\text{RCOX} \cdot \text{SbX}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) наиболее хорошо изучены методом ЯМР в таких растворителях, как SO_2 , HF , CH_3NO_2 , PhNO_2 и сульфолан, а в таких малополярных растворителях, как CH_2Cl_2 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ и CHCl_3 , их изучение затруднено из-за плохой растворимости и высокой окислительной способности производных SbV . В связи с этим данные ЯМР о строении этих систем в малополярных растворах в литературе отсутствуют. Напротив, системы $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ изучены как в полярных, так и в малополярных органических растворителях.

Единственным растворителем, в котором, по-видимому, могут существовать ионные соли $\text{RCO}^+\text{AlCl}_4^-$ с $\text{R} = \text{Alk}$, является SO_2 . Изучению системы $\text{AcCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в растворе SO_2 посвящены работы [71, 79]. Однако

результаты этих работ совпадают не полностью, а трактовка полученных данных противоположна.

В работе французских авторов [71] основное внимание уделено доказательству образования комплекса $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{AlCl}_4^-$ в системе $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$, содержащей избыток хлорангидрида, и этот момент не вызывает сомнений. Для солей $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{AlCl}_4^-$ и $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlCl}_4^-$ в SO_2 приводятся значения δ_{CH} 3,0 и 3,97 м. д. соответственно (внешний эталон ТМС). К сожалению, авторы этой работы, концентрируя внимание на катионных частицах, не приводят никаких данных о комплексах (II). Во второй работе [79] сообщается о наличии в системе $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$ двух комплексов с $\delta = 4,18$ и 3,20 м. д. Эта работа будет обсуждена ниже (см. гл. V).

Во всех других растворителях, кроме $\text{SO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{CH}_3\text{NO}_2$ [77], CH_2Cl_2 [63, 78], $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [77] и др.), система $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$, имеющая ионное строение в твердом состоянии, существует исключительно в виде координационного комплекса (II). Кроме спектральных данных, авторы работы [78] приводят и химические тесты, подтверждающие сказанное выше. И хотя эти доводы, по нашему мнению, не абсолютны, сам вывод о наличии лишь комплексов (II) бесспорен.

Таким образом, можно констатировать, что в целом для систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ (1 : 1) до настоящего времени не найдены условия стабилизации ионных солей $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$ в малополярных органических растворителях. Что касается комплексов $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), то для них образования ионных солей $\text{RCO}^+\text{AlX}_4^-$ не отмечено и в более ионизирующих органических средах. Заметим, что проблема стабилизации солей ацилия в органических растворителях имеет непосредственное отношение к созданию высокорекреационноспособных электрофильных реагентов.

5. Изучение систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ методом ЯМР ^{13}C

Важная информация о составе систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ в растворах и о природе комплексов (I) и (II) получена с помощью спектров ЯМР ^{13}C .

Во-первых, характерные значения химических сдвигов $\delta_{\alpha-\text{H}}$ и, особенно, δ_{CO} позволяют очень надежно идентифицировать в растворах комплексы типа (I) и (II), так как относительные изменения химических сдвигов малы при переходе от одного растворителя к другому и при замене внутреннего стандарта внешним, что выгодно отличает этот метод от спектроскопии ПМР. Во-вторых, спектры ЯМР ^{13}C дают дополнительную важную информацию о структуре и распределении зарядов в ацил-катионах RCO^+ [7, 81].

Впервые спектр ЯМР ^{13}C раствора соли $\text{CH}_3^{13}\text{CO}^+\text{SbF}_6^-$ (53% обогащения) в жидком HF был описан Ола [27], который ошибочно приписал наблюдаемый в спектре этого раствора сигнал карбонильного углерода с $\delta_{\text{CO}} = 194$ м. д. (квадруплет с $^2J_{\text{C}-\text{H}} = 6,3$ Гц) иону CH_3CO^+ . Наблюдаемый в сильном поле сигнал с $\delta = 152$ м. д., также присутствующий в спектре этого раствора (о чем, однако, сообщается лишь в более поздней работе [82]), авторы отнесли к продукту гидролиза соли ацилия $(\text{RC}(\text{OH})_2^+)$. Масель и Трафиканте [83, 84] при изучении спектров ЯМР ^{13}C уксусной и бензойной кислот в серной кислоте и олеуме разной концентрации также наблюдали два сигнала в области $\delta_{\text{CO}} \approx 190$ и ~ 150 м. д. Вопреки отнесению Ола [27], сигналы, наблюдаемые в слабом поле, в соответствии с данными [85] были отнесены к ионам протонированных кислот $\text{RC}(\text{OH})_2^+$. Логика работ [83, 84] и данные Дено [85] об образовании ионов ацилия из карбоновых кислот в среде $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—SO}_3$ с высокой кислотностью, казалось бы, приводили к выводу о том, что сигнал

Таблица 7

Спектры ЯМР ^{13}C солей ацилия и координационных комплексов
(химические сдвиги в м. д. относительно ТМС)

Система	Растворитель	Отнесение	Данные спектров ЯМР ^{13}C			Ссылки
			δ_{CO}	$^1J_{\text{CCH}}$	$\delta_{\alpha-\text{C}}$	
CH_3COF			163		18	[28]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	$\text{SO}_2 - \text{SbF}_5$	CH_3CO^+	148	9,3	5 * ¹	[81]
$\text{CH}_3\text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2 * ²	CH_3CO^+	152		7	[27, 28]
		$\text{CH}_3\text{C}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_5$	194	6,0		
CH_3COOH	$\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$	CH_3CO^+	150	9,3		[82–84]
		$\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$	192	6,5		
$\text{PhCOF} \cdot \text{SbF}_5$	HF или SO_2	PhCO^+	154	—	88 * ³	
		$\text{PhC}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_5$	182	—		[82, 87]
$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COF} \cdot \text{SbF}_5$	SO_2	$\text{CH}_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO}^+$	157	—	83 * ⁴	[87]
PhCOOH	Et_2O		173			[82]
PhCOOH	$\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$	PhCO^+	154			[81–84]
		$\text{PhC}(\text{OH})_2^+$	183			

*¹ Величина $^1J_{\text{CCH}}$ для катиона CH_3CO^+ равна 147 гц.*² В растворе HF величины δ_{CO} катиона ацетилия и координационного комплекса равны соответственно 151 и 193 м. д.*³ Химические сдвиги ^{13}C орто-, мета- и пара-атомов углерода ароматического кольца составляют соответственно 141, 133 и 149 м. д.*⁴ Химические сдвиги ^{13}C орто-, мета- и пара-атомов углерода ароматического кольца составляют соответственно 140, 134 и 166 м. д.

$\delta_{\text{CO}} \approx 150$ м. д., возникающий при высоком содержании SO_3 в растворе H_2SO_4 , следует приписать ионам ацилия. Однако сделанное Ола неверное отнесение, не позволило авторам прийти к такому заключению. Они вынуждены были констатировать, что ионы ацилия наблюдать не удастся, и таинственный сигнал с $\delta_{\text{CO}} \approx 150$ остался неидентифицированным.

Работа Трафиканте [84] заставила Ола снова обратиться к проблеме идентификации иона ацилия. С этой целью было предпринято совместное ЯМР ^{13}C и ^1H изучение растворов RCOOH в «суперкислоте» $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$ [80, 82]. Было четко показано, что при $T < -30^\circ \text{C}$ в таком растворе содержатся лишь ионы протонированных кислот $\text{RC}(\text{OH})_2^+$, характеризующихся $\delta_{\text{CH}_3} = 3,2$ м. д. и $\delta_{\text{CO}} = 190$ м. д. (для $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+$). При более высокой температуре в равновесии с последними находятся ионы ацилия с $\delta_{\text{CH}_3} = 4,2$ и $\delta_{\text{CO}} = 148$ м. д. Эти данные согласуются с наблюдениями Трафиканте и показывают, что неотнесенные сигналы в области 150 м. д. следует приписать ионам ацилия RCO^+ .

Правильность отнесения химического сдвига 150 м. д. к карбонильному углероду иона ацилия была доказана позднее методом твердофазного ЯМР ^{13}C на примере ионной соли $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{AlBr}_4^-$ [86].

В табл. 7 приведены основные характеристики спектров ЯМР ^{13}C некоторых солей ацилия и координационных комплексов. Из таблицы видно, что сигнал ^{13}CO катионов RCO^+ наблюдается обычно в области 145–157 м. д. Сдвиг этого сигнала в сильное поле по сравнению с RCOF или RCOOH (что явилось причиной первоначальной путаницы с отнесением) обусловлен изменением гибридизации карбонильного углерода от sp^2 к состоянию sp -гибридизации (см. раздел IV).

Спектры ЯМР ^{13}C указывают также на существенное экранирование α -углеродных атомов ионов ацилия RCO^+ . Так, в случае $\text{R} = \text{алкил}$, значение $\delta_{\alpha-^{13}\text{C}} \approx 0$ (относительно ТМС), несмотря на соседство карб-

Для катионов ArCO^+ характерны близкие значения $\delta_{\text{CO}} \approx 154 \div 157$ м. д. и аналогичная тенденция к экранированию атома C(1) арильного радикала ($\delta = 80 \div 90$ м. д.). О значительном вкладе в структуру ArCO^+ кетеноподобных форм свидетельствуют значения химических сдвигов атомов углерода в положениях 2 и 4 арильного радикала (см. примечание к табл. 7). Видно, что последние заметно дезэкранированы, причем наибольший положительный заряд локализуется на атоме, несущем донорную группу [84].

Меньший положительный заряд карбонильного углерода в комплексах типа (II) вызывает меньшее дезэкранирование (кислотность) β -H-атомов и, как следствие, меньшее экранирование α -C-атомов. В результате, сигналы ПМР β -протонов комплексов (II) лежат в более сильном (см. табл. 6), а сигналы соответствующих атомов α - ^{13}C в более слабом поле по сравнению с RCO^+ ($\Delta\delta \approx 20$ м. д. [81]).

Предположения о существовании комплексов, отличных от $\text{RCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$ и $\text{RC}(\text{X})=\text{O} \rightarrow \text{MX}_n$

В работе Бронштейна и Главинцевского [79] были изучены комплексы, образующиеся при взаимодействии AcCl с AlCl_3 в SO_2 , с помощью метода ЯМР ^1H и ^{27}Al при $-24 \div -54^\circ \text{C}$. Авторы сообщают, что состав системы меняется в зависимости от соотношения реагентов. При мольном отношении $\text{AcCl}/\text{AlCl}_3 \geq 1$ образуется комплекс с $\delta_{\text{H}} = 4,18$ и $\delta_{^{27}\text{Al}} = 105$ м. д., которому было приписано строение донорно-акцепторного комплекса (II) на основании близости его химического сдвига (^{27}Al) с величиной, наблюдаемой этими же авторами [88] для комплекса $(\text{CH}_3)_2\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3$. Увеличение количества AlCl_3 в системе до $\text{AcCl} : \text{AlCl}_3 = 1 : (1,5 \div 3)$ приводит к появлению в растворе еще одного комплекса, с которым авторы [79] связывают возникновение второго сигнала ПМР с $\delta_{\text{CH}_3} = 3,2$ м. д. и второго сигнала в спектре ЯМР ^{27}Al с $\delta_{^{27}\text{Al}} = 95$ м. д. Этому новому комплексу было приписано строение донорно-акцепторного комплекса с дополнительной координацией с одной молекулы AlCl_3 по атому хлора:



Основанием для такого заключения является близость химического сдвига вновь появляющегося сигнала ($\delta_{\text{Al}} = 95$ м. д.) к химическому сдвигу ^{27}Al соли $\text{Me}_3\text{N}^+\text{AlCl}_4^-$ [88].

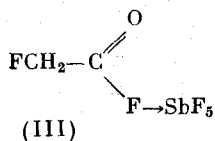
Эти выводы [79] представляются нам ошибочными. По нашему мнению, дополнительная координация молекулы AlCl_3 по атому хлора донорно-акцепторного комплекса (II) должна приводить к сдвигу сигналов протонов метильной группы в спектре ПМР в слабое, а не сильное поле, как это наблюдается в работе [79]. Появление в спектре ПМР именно сигналов в слабом поле при увеличении кислотности среды наблюдалось многими авторами (см., например, [85]). Аналогичная закономерность для систем $\text{AcX} \cdot n\text{AlX}_3$ в растворе CH_3X_2 наблюдалась при увеличении концентрации AlX_3 [86]. Представляется также невероятным, чтобы при наличии свободного хлорангидрида в системе, количество которого, как показано в [79], даже при избытке AlCl_3 сопоставимо с количеством комплекса (II), координация AlCl_3 происходила с комплексом (II), а не со свободным AcCl . Некоторое недоумение вызывает также и тот факт, что отнесения спектров ^{27}Al , приведенные в работе [79], как раз противоположны предлагаемым другими авторами [79, 89–91], приписываю-

щим координированному AlCl_3 $\left(\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{AlCl}_3 \right)$ химический сдвиг $\delta_{\text{Al}} = 93$ м. д. ($\Delta = 300 \div 500$ Гц), а аниону AlCl_4^- — сигнал в области $\delta_{\text{Al}} = 102 \div 107$ м. д. ($\Delta = 10 \div 30$ Гц).

Еще одна работа тех же авторов [16] посвящена изучению системы $\text{AcCl} \cdot \text{SbCl}_5$ в растворе SO_2 методом ПМР. При -76°C авторы наблюдают четыре сигнала с $\delta = 4,23; 3,02; 12,09$ и $12,76$ м. д. Первый приписывается донорно-акцепторному комплексу типа (II), а химические сдвиги $3,02; 12,09$ и $12,76$ м. д. — соли $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{SbCl}_6^-$. Авторы полагают, что два последних сигнала соответствуют атомам водорода при углероде или кислороде двух таутомерных форм (см. схему 5).

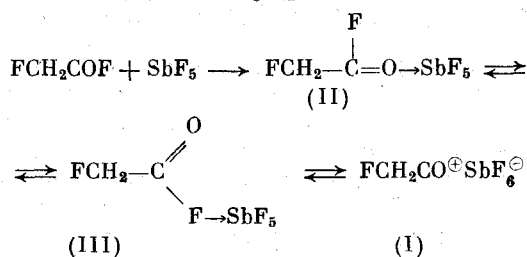
Правильность такой интерпретации [16] вызывает серьезные сомнения. Во-первых, с выводом о наличии $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{SbCl}_6^-$ совершенно не согласуется наблюдаемое соотношение интегральных интенсивностей (3 : 1 : 1). Во-вторых, ранее было показано [92], что в спектрах ПМР солей $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{CHCO}^+\text{MX}_{n+1}^-$ в растворе SO_2 в слабом поле можно наблюдать лишь единственный сигнал $\delta_{\text{O} \dots \text{H}} = 12,24$ м. д., отвечающий O-связанному протону в симметричной кетеноподобной предельной структуре. С другой стороны, величины химических сдвигов и соотношение интенсивностей сигналов, приписанных в [16] соли диацетилацетилия, вполне соответствуют структуре продукта гидролиза $\text{CH}_3\text{CO}^+\text{SbCl}_6^-$ — соли протонированной кислоты $\text{CH}_3\text{C}(\text{OH})_2^+\text{SbCl}_6^-$ [74]. Поэтому принятая авторами [16] интерпретация спектра ПМР раствора системы $\text{CH}_3\text{COC}l \cdot \text{SbCl}_5$ в SO_2 также представляется нам ошибочной.

В заключение остановимся на работе Ола [28], в которой сообщается о получении координационного комплекса по галогену:



Изучая FCH_2COF в избытке SbF_5 в растворе SO_2 методами ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F , Ола обнаружил присутствие в равновесии трех комплексов, двум из которых было приписано строение «классических» комплексов типа (I) и (II), а третьему — структура неизвестного ранее комплекса (III) с коор-

динационной связью $RC(O)F \rightarrow SbF_5$ (рис. 3).



В табл. 8 и на рис. 3 приведены характеристики спектров ЯМР системы $FCH_2COF \cdot SbF_5$ в растворе SO_2 при $-70 \div -30^\circ C$. По мнению авторов [28], спектры ЯМР согласуются с наличием равновесий с участием

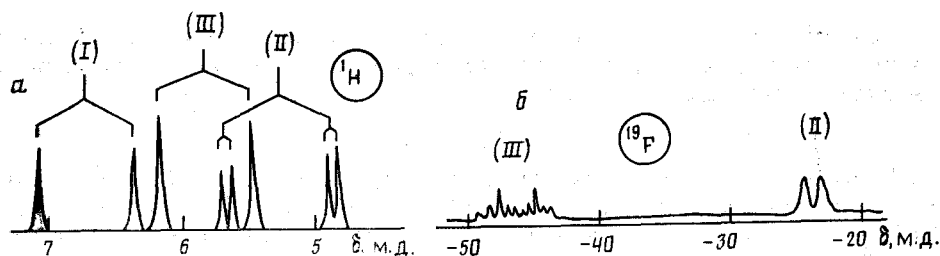


Рис. 3. Спектры ЯМР 1H (а) и ^{19}F (б) системы $FCH_2COF \cdot SbF_5$ в SO_2 при $-70^\circ C$

комплексов (I), (II) и (III). В пользу образования комплекса со структурой (III) свидетельствуют следующие данные: промежуточное положение сигнала группы FCH_2 в спектре ПМР относительно соответствующих сигналов комплексов (I) и (II), практическое отсутствие изменений в спектрах ^{13}C и ^{19}F этой группы, позволяющее исключить координацию SbF_5 по атому фтора группы FCH_2 , значительное дезэкранирование атомов углерода и особенно фтора COF -группы, а также характерная мультиплетность (дублет квинтетов) сигнала в спектре ^{19}F этой группы (рис. 3, табл. 8). Мольное соотношение комплексов (II), (III) и (I) зависит от температуры и составляет соответственно 20 : 50 : 30 при $-70^\circ C$ и 27 : 38 : 35 при $-30^\circ C$. По-видимому, для окончательного подтверждения возможности существования комплексов типа (III) необходимы прямые структурные доказательства.

Хотя образование стабильных комплексов типа (III), содержащих координационную связь $Hal \rightarrow MX_n$, нельзя считать строго доказанным, комплексы такого типа постулируются [7, 28] в качестве интермедиатов превращения донорно-акцепторных комплексов (II) в ионные соли (I).

Таблица 8

Отнесение химических сдвигов ЯМР ^{13}C , ^{19}F и 1H комплексов $FCH_2CO^+SbF_6^-$ (I), $FCH_2C(F)=O \rightarrow SbF_5$ (II) и $FCH_2C(=O)-F \rightarrow SbF_5$ (III)

Соединение	Химический сдвиг δ , м. д.				
	CH_2F			COF	
	1H	^{19}F	^{13}C	^{13}C	^{19}F
FCH_2COF	5,0	229,4	75,4	159,7	-22,7
$FCH_2C(F)=O \rightarrow SbF_5$ (II)	5,3	229,0	75,9	162,1	-23,8
$FCH_2C(=O)-F \rightarrow SbF_5$ (III)	5,9	232,4	77,1	180,3	-46,6
$FCH_2CO^+SbF_6^-$ (I)	6,8	234,6	75,4	145,1	-

VI. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КООРДИНАЦИОННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ

Очевидно, что знание факторов, влияющих на равновесие (I) \rightleftharpoons (II) (особенно в растворах) и, следовательно, на реакционную способность систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, имеет большое значение. К сожалению, систематических исследований по этой проблеме практически нет.

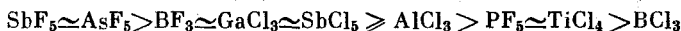
Рассмотрим кратко немногочисленные литературные данные о влиянии природы групп R и Hal в RCOHal , силы кислоты Льюиса MX_n , природы растворителя и температуры на строение получающихся комплексов и равновесие между ними.

1. Влияние природы групп R и Hal в RCOHal и силы кислоты Льюиса

Эта проблема рассмотрена в обзоре [5]. Из экспериментальных данных следует, что способность галогенацилов RCOHal к образованию ионных комплексов уменьшается в ряду



Склонность к образованию ионных солей в системах $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ еще более существенным образом зависит от силы кислоты Льюиса (MX_n). Так, сильные льюисовы кислоты образуют преимущественно ионные соли, а более слабые — в основном комплексы (II). К сожалению, не существует универсального ряда силы MX_n . Ниже приведена одна из последовательностей, заимствованная из обзоров [5, 19]



← сила кислоты Льюиса

Количественное влияние кислотности среды на стабилизацию солей ацилия, образующихся в системах $\text{RCOOH} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{SO}_3$, было изучено французскими исследователями [93]. При этом методы ПМР, ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии в полном согласии между собой и с работами Дено [85] и Трафиканте [83, 84] свидетельствуют о наличии в этой системе равновесий между свободной кислотой, ее протонированной формой и солью ацилия:

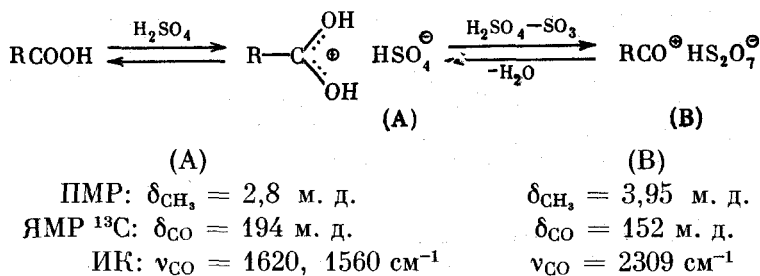


Рис. 4 иллюстрирует области существования свободной RCOOH , ионов $\text{RC}(\text{OH})_2^+$ и RCO^+ в зависимости от кислотности среды. Как видно из рис. 4, образование катионов CH_3CO^+ происходит лишь при высоких значениях кислотности среды.

Существенное влияние на природу комплексов, образующихся в системе $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, оказывает природа радикала R. Из анализа спектральных данных [5, 17] следует, что увеличение размера алкильного радикала в ряду: $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ведет к увеличению содержания в равновесии донорно-акцепторных комплексов (II).

Заместители R, обладающие $-I$ -эффектом, также подавляют образование солей ацилия (I). Так, специальное исследование [94] систем, содержащих $AlCl_3$ и различные $RCOCl$ ($R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7, ClCH_2, Cl_2CH$ и Cl_3C), методом ИК-спектроскопии показало, что соли $RCO^+AlCl_4^-$ не образуются, если для соответствующей $RCOOH$ $pK_a < 2,9 \div 3,2$. Например, в системе $ClCH_2COCl \cdot AlCl_3$ существует только координационный комплекс $ClCH_2C(Cl)=O \rightarrow AlCl_3$ [94].

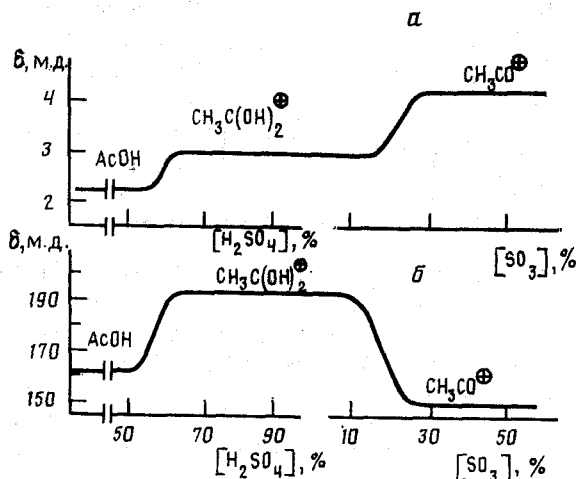
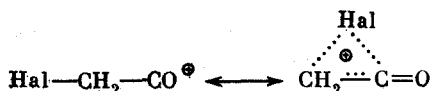


Рис. 4. Область существования ионов $CH_3C(OH)_2^+$ и CH_3CO^+ в системе $H_2O-H_2SO_4-SO_3$ по данным спектров ЯМР 1H (а) [87, 93] и ЯМР ^{13}C (б) [85]

Соли ацилия с $-I$ -заместителями удается получить лишь при взаимодействии $RCOF$ с такой сильной кислотой Льюиса, как SbF_5 . Так, соли $ClCH_2CO^+SbF_6^-$ и $BrCH_2CO^+SbF_6^-$ оказались достаточно стабильными и были выделены в индивидуальном состоянии [95]. Относительная стабильность солей $HalCH_2CO^+SbF_6^-$ объясняется положительным мезомерным эффектом атомов галогена при α -углеродном атоме. По мнению авторов [95], наличие такого $+M$ -эффекта в некоторой степени стабилизирует катионы $HalCH_2CO^+$ за счет вклада резонансной структуры, в которой атом галогена приобретает частично ониеый характер, а положительный заряд делокализован



Для солей $Hal_2CHCO^+SbF_6^-$ такой стабилизации уже недостаточно и их получить не удастся. Неудачными оказались также попытки синтезировать и соль $CF_3CO^+SbF_6^-$ [28]. Эти соли не удалось наблюдать даже спектрально. Ранее сообщение Линднера и Кранца [96] о синтезе $CF_3CO^+SbF_6^-$ при низких температурах ($< -57^\circ C$) следует, вероятно, считать ошибочным.

Влияние электронных эффектов заместителя на природу образующихся комплексов очень наглядно, на наш взгляд, прослеживается и на примере систем $SbF_5 \cdot F(O)C-(CH_2)_n-C(O)F \cdot SbF_5$ ($n = 2 \div 7$) [58]. При $n \geq 3$ наблюдается образование солей дикатионов $SbF_6^+CO-(CH_2)_n-CO^+SbF_6^-$, а при $n = 2$ индуктивное влияние оксокарбониевой группы

уже настолько велико, что образуются только монокатионные комплексы $\text{SbF}_6^{\oplus}\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{F})=\text{O} \rightarrow \text{SbF}_5$ [58].

Замена алкильного радикала на арильный (не имеющий заместителей в орто-положении) благоприятствует образованию донорно-акцепторных комплексов. Следует, однако, отметить, что стерические эффекты в арильной группе ArCOX оказывают решающее влияние на строение образующихся комплексов. Заместители в орто-положении подавляют образование донорно-акцепторных комплексов, способствуя образованию ацилкатионов, менее чувствительных к стерическим препятствиям. Так, при взаимодействии TiCl_4 с 2,6-диметилбензоилхлоридом или мезитоилхлоридом образуются, главным образом, соли $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}^+\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$ и $2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}^+\text{Ti}_2\text{Cl}_9^-$ [23, 67], хотя обычно столь слабая льюисова кислота, как TiCl_4 , образует лишь комплексы типа (II) [7, 17].

2. Природа растворителя

Ионизирующие растворители благоприятствуют образованию ионных комплексов (I), а малополярные — координационных комплексов (II). Эффектной иллюстрацией влияния природы растворителя на структуру комплексов, образующихся в системах $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, может служить поведение системы $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ [17, 41]. Для этой системы были выделены как соли (I), так и комплексы (II), строение которых доказано методом рентгеноструктурного анализа. Так, при растворении $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl} \cdot \text{SbCl}_5$ в неполярном CCl_4 ($\epsilon = 2,2$) [50] выделяются ромбические кристаллы донорно-акцепторного комплекса (II), а из более полярного CHCl_3 ($\epsilon = 5,05$) [50] выделяются моноклинные кристаллы ионной соли (I). Соль ацилия в CCl_4 превращается в донорно-акцепторный комплекс, который в свою очередь при растворении в CHCl_3 изомеризуется в соль ацилия.

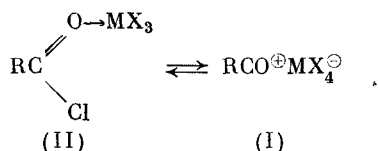
Установлено, что системы $\text{RCOF} \cdot \text{SbF}_5$ в SO_2 представляют собой исключительно ионные комплексы (I) [7]. В жидком HF в равновесии с солями ацилия находятся еще и соли $\text{RC}(\text{OH})_2^{\oplus}\text{X}^-$. В полярных органических растворителях (нитрометан ($\epsilon = 39$), нитробензол ($\epsilon = 35$)) системы $\text{AsX} \cdot \text{SbF}_5$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$) представляют собой равновесную смесь комплексов (I) и (II). В неполярных органических растворителях системы со SbF_5 не изучались.

Системы $\text{RCOX} \cdot \text{AlX}_3$ изучены в широком диапазоне растворителей (CH_2Cl_2 , CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_3NO_2). Совокупность имеющихся данных указывает на то, что в изученных растворителях не происходит образования ионных частиц типа (I) [9, 17, 63, 78]. В работе [9] сообщается, правда, о появлении в ИК-спектре раствора системы $\text{AsCl} \cdot \text{AlCl}_3$ в дихлорэтане колебания $\nu_{\text{CO}} = 2300 \text{ см}^{-1}$ крайне низкой интенсивности. Однако вряд ли следует придавать этому факту большое значение, тем более, что наряду с основными по интенсивности частотами, относящимися к комплексу (II), в ИК-спектре этого раствора присутствует $\nu_{\text{CO}} = 1800 \text{ см}^{-1}$ исходного ацетилхлорида, что связано обычно с вторичными превращениями систем $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ под действием солевой оптики.

3. Влияние температуры

Литературные данные о влиянии температуры на равновесие комплексов (I) \rightleftharpoons (II) скудны и противоречивы.

Перкампус и Вейс [97] пришли к выводу, что с понижением температуры равновесие (II) \rightleftharpoons (I) смещается в сторону образования комплекса типа (II)



- а) R = Ph, MX₃ = AlBr₃; б) R = Me, MX₃ = AlBr₃ (–30° С);
 в) R = Et, MX₃ = AlBr₃ (–40° С); г) R = Et, MX₃ = GaCl₃ (–100° С).

Так, было показано, что содержание соли PhCO⁺AlBr₃Cl[–] максимально при 40–50° С и снижается с уменьшением температуры. Для других систем такие данные в [97] не приводятся, а указаны лишь температуры (в скобках), выше которых начинает наблюдаться поглощение в области ν_{CO} солей ацилия.

Напротив, методом ЯКР ⁸¹Br показано, что даже при 77 К ионная структура соли CH₃CO⁺AlBr₄[–] сохраняется, а комплекс типа (II) не образуется [55].

ВИ. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ СОЛЕЙ АЦИЛИЯ НА ИХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ

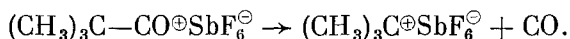
Сила кислоты Льюиса MX_n и природа радикала у карбонильной группы оказывают существенное влияние не только на равновесие между комплексами (I) и (II), но и на химическую стабильность образующихся комплексов.

Как следует из табл. 1, максимальная устойчивость и наиболее высокие температуры плавления характерны для аддуктов, образованных наиболее сильными кислотами Льюиса. Напротив, слабые кислоты Льюиса образуют легкоплавкие и малостабильные соединения. Так, комплекс AsF·BF₃, имеющий в твердом виде строение ионной соли, обратимо диссоциирует на AsF и BF₃ при 20° С (температуре кипения AsF).

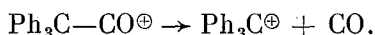
Устойчивость комплексов RCOX·MX_n зависит также и от строения группы R. Катионы RCO⁺, в которых отсутствует возможность эффективной стабилизации R⁺, устойчивы к декарбонилированию. Так, термодинамический расчет показывает, что распад ацилкатиона является сильно эндотермической реакцией и в обычных условиях не протекает [34].



Напротив, соли ацилия с радикалом R, способным образовывать относительно стабильный карбокатион, оказываются весьма нестойкими соединениями. Так, распад (CH₃)₃CCO⁺SbF₆[–] в небольшой степени происходит при –40° С, при комнатной температуре комплекс полностью необратимо разлагается с выделением СО. Образование при его распаде трет-бутил-катиона доказано методом ЯМР [27].

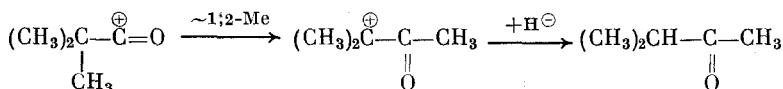


Точно также очень высокая стабильность катиона трифенилкарбеня является причиной очень низкой стабильности иона Ph₃CCO⁺, элиминирующего СО уже при низкой температуре [98].



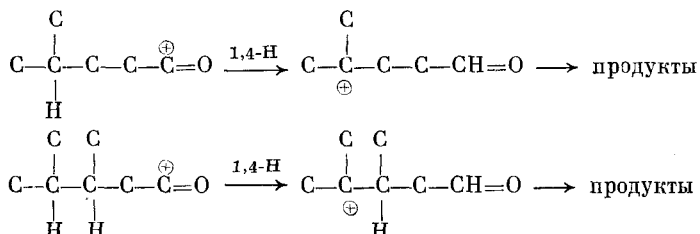
Аналогичным образом комплекс (CH₃)₃CCOCl·AlCl₃ спонтанно декарбонилируется при комнатной температуре. Интересно, что в присутствии *изо*-пентана этот процесс подавляется, и главным направлением превращения комплекса становится образование кетона (CH₃)₂CHCOCH₃. По мнению авторов [99, 100], образование наблюдаемого кетона происходит

путем внутримолекулярного 1,2-сдвига метильной группы в ацил-катионе, а *изо*-алкан является донором гидрид-иона.



По-видимому, подобные внутримолекулярные перегруппировки происходят в известных реакциях карбонилирования алканов, катализируемых кислотами Льюиса [101].

Наряду с межмолекулярным гидридным переносом от RH к RCO^\oplus при температурах $60-100^\circ \text{C}$ может происходить внутримолекулярный 1,4-гидридный сдвиг от третичного углерода к карбонильному углероду катиона RCO^\oplus [102]:



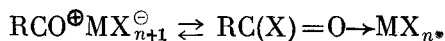
Если же третичные углеродные атомы расположены не в положении 4, то происходит межмолекулярный гидридный перенос, при котором в качестве акцептора H^\ominus выступает, по всей видимости, другая частица RCO^\oplus [102]. В случае *n*-алкильных радикалов процессы как внутри-, так и межмолекулярного гидридного переноса подавлены, и такие *n*- RCO^\oplus не изменяются в указанных условиях.

Наличие при α -углеродном атоме катионов RCO^\oplus атомов с $+M$ -эффектом дестабилизирует RCO^\oplus , причем с увеличением числа таких групп нестабильность возрастает. Соли $\text{CF}_3\text{CO}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$ и $\text{F}_2\text{CHCO}^\oplus\text{SbF}_6^\ominus$ не удалось обнаружить даже при температуре -70°C , а при -60°C были идентифицированы соответственно CF_4 и CF_3H — продукты декарбонилирования этих солей [28].

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Комплексы ацилгалогенидов с кислотами Льюиса $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ имеют столетнюю историю. Именно с этих систем началось широкое использование комплексов металлов в синтетической органической химии.

За 50 лет, прошедших с момента синтеза первого хорошо охарактеризованного комплекса $\text{As}^\oplus\text{BF}_4^\ominus$, в этой области накоплен большой фактический материал: синтезирован большой ряд ионных $\text{RCO}^\oplus\text{MX}_{n+1}^\ominus$ и донорно-акцепторных комплексов $\text{RC(X)=O} \rightarrow \text{MX}_n$, изучены особенности строения обоих типов комплексов в твердом состоянии и в растворах, разработаны спектральные методы идентификации этих комплексов, выявлены факторы, влияющие на равновесие между ними. Однако многие вопросы в этой области все еще остаются нерешенными, ряд противоречий в литературе, посвященной комплексам $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$, не получил объяснений. Равновесия между ионными и донорно-акцепторными комплексами изучены не систематически и, в основном, на качественном уровне. В литературе почти нет данных о координационных комплексах $\text{RC(O)Cl} \rightarrow \text{MX}_n$ и их роли в равновесии



В целом можно заключить, что системы $\text{RCOX} \cdot \text{MX}_n$ довольно хорошо изучены на качественном уровне. Следующий этап их изучения, по-видимому, приведет к установлению количественных данных о равновесиях, существующих в этих системах, включая равновесия с участием малостабильных, промежуточно образующихся комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Friedel-Crafts and related reactions / Ed. G. A. Olah. N. Y. etc.: Wiley, 1963. V. 1. 1031 p.
2. Friedel-Crafts and related reactions / Ed. G. A. Olah. N. Y. etc.: Wiley, 1964. V. 3. 949 p.
3. Томас Ч. Безводный хлористый алюминий в органической химии. М.: Химия, 1949. 999 с.
4. Gore P. H. // Chem. Rev. 1955. V. 55. P. 229.
5. Patai S. The chemistry of acyl halides. L. etc.: Wiley-Intersci., 1972. 547 p.
6. Smit W. A. // Soviet Sci. Rev. B. 1985. V. 7. P. 155.
7. Chevrier B., White A. M. // Carbonium ions. N. Y.: Wiley, 1976. V. 5. P. 2049—2133.
8. Gillet G. // Ind. chim. belg. 1962. V. 3. P. 255.
9. Corriu R., Dore M., Thomassin R. // Tetrahedron. 1971. V. 27. P. 5819.
10. Kawasaki A., Ogata G. // Ibid. 1972. V. 28. P. 217.
11. Olah G. A., Kuhn S. J., Flood S. H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 2203.
12. Смит В. А. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. С. 300.
13. Смит В. А., Семеновский А. В., Любинская О. В. и др. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 203. С. 604.
14. Любинская О. В., Смит В. А., Шашков А. С. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. С. 397.
15. Канищев М. И., Смит В. А., Щеголев А. А. и др. // Там же. 1977. С. 2175.
16. Brownstein S., Morrison A., Tan L. K. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 2796.
17. Chevrier B., Weiss R. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1974. V. 13. P. 1.
18. Seyferth D. // Organometal. Chem. Rev. Library 9. Amsterdam: Elsevier Publ., 1980. P. 19.
19. Olah G. A., Prakash G. K., Sommer J. Superacids. N. Y.: Wiley, 1985. 485 p.
20. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М.: Мир, 1973. 1055 с.
21. Seel F. // Z. anorg. und allgem. Chem. 1943. B. 250. S. 331.
22. Susz B. P., Wuhrmann J. J. // Helv. chim. acta. 1957. V. 40. P. 971.
23. Susz B. P., Cassimatis D. // Ibid. 1961. V. 44. P. 395.
24. Greenwood N. N., Wade K. // J. Chem. Soc. 1956. P. 1526.
25. Olah G. A., Kuhn S. J., Tolgyesi W. S. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 2733.
26. Cullinane N. M., Chard S. J., Leyshon D. // J. Chem. Soc. 1952. P. 4106.
27. Olah G. A., Tolgyesi W. S., Kuhn S. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 1328.
28. Olah G. A., Germain A., Lin H. // Ibid. 1975. V. 97. P. 5481.
29. Illary G. // Gazz. chim. ital. 1947. V. 77. P. 492.
30. Ahmed A. M., Elsemongy M. M., Amira M. F. // Indian. J. Chem. 1980. V. 19B. P. 593.
31. Susz B. P., Wuhrmann J. // Helv. chim. acta. 1957. V. 40. P. 971.
32. Olah G. A., Dunne K., Mo Y. K. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4200.
33. Yarkony D. R., Schaefer H. F. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. P. 4317.
34. Nobes R. H., Bouma W. J., Radom L. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 309.
35. Terlow J. K., Heerma W., Dijkstra G. // J. Org. Mass. Spectrom. 1980. V. 15. P. 660.
36. Vogt J., Williamson A. D., Beauchamp J. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3478.
37. Carpentier J. M., Weiss R. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 1437.
38. Rasmussen S. E., Broch N. C. // Acta. chem. scand. 1966. V. 20. P. 1351.
39. Chevrier B., Carpentier J. M., Weiss R. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 2659.
40. Chevrier B., Carpentier J. M., Weiss R. // Ibid. 1972. V. 28. P. 2667.
41. Chevrier B., Carpentier J. M., Weiss R. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 5718.
42. Carpentier J. M., Weiss R. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 1442.
43. Carpentier J. M., Weiss R. // Ibid. 1972. V. 28. P. 1421.
44. Carpentier J. M., Weiss R. // Compt. rend. C. 1967. V. 265. P. 797.
45. Boer F. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6706.
46. Boer F. P. // Ibid. 1966. V. 88. P. 1572.
47. Carpentier J. M., Weiss R. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 1430.

48. Carpentier J. M., Weiss R. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1968. P. 596.
49. Chevrier B., Carpentier J. M., Weiss R. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. P. 2673.
50. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
51. Справочник химика // 3-е изд. М.: Изд-во хим. лит. Т. I. С. 352.
52. Brun L., Branden C. I. // Acta Crystallogr. 1966. V. 20. P. 749.
53. Branden C. I., Lindqvist I. // Acta chem. scand. 1963. V. 17. P. 353.
54. Lide D. R., Mann D. E. // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. P. 868.
55. Амиантов И. Ю., Хоцанова Т. Л., Ахрем И. С. и др. // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25. № 5. С. 46.
56. Okuda T., Ishihara H., Yamada K. et al. // Bull. Soc. Chem. Japan. 1978. V. 51. P. 1273.
57. Olah G. A., Lukas J., Lukas E. // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. P. 5319.
58. Olah G. A., Comissarow M. // Ibid. 1966. V. 88. P. 3313.
59. Gates P. N., Steele D. // J. Mol. Struct. 1967. V. 1. P. 349.
60. Olah G. A., Kuhn S. J. // Chem. Ber. 1956. B. 89. S. 866.
61. Susz B. P., Wuhrmann J. J. // Helv. chim. acta. 1957. B. 40. S. 722.
62. Cassimatis D., Bonnin J. P. // Can. J. Chem. 1970. V. 48. P. 3860.
63. Cook D. // Can. J. Chem. 1959. V. 37. P. 48.
64. Bertoluzza A., Fabbri G., Farne G. // Atti. Acad. Naz. Lincei. 1964. V. 36. P. 481; РЖХим. 1965. 14Б217.
65. Jones D. E. H., Wood J. L. // J. Chem. Soc. A. 1967. P. 1140.
66. Cassimatis D. // Can. J. Spectr. 1972. V. 17. P. 1722.
67. Cassimatis D., Cagnaux P., Susz B. P. // Helv. chim. acta. 1960. V. 43. P. 424.
68. Cook D. // Can. J. Chem. 1962. V. 40. P. 480.
69. Cassimatis D., Susz B. P. // Helv. chim. acta. 1961. V. 44. P. 943.
70. Germain A., Commeyras A., Casadevall A. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 633.
71. Germain A., Commeyras A., Casadevall A. // Bull. Soc. chim. France. 1972. P. 3177.
72. Jaccard J. C., Susz B. P. // Helv. chim. acta. 1967. V. 50. P. 97.
73. Clemett C. J. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1970. P. 211.
74. Olah G. A., Comissarow M. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. P. 4442.
75. Corriu R., Dabosi G., Germain A. // Bull. Soc. chim. France. 1972. P. 1617.
76. Olah G. A., Comissarow M. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 2694.
77. Olah G. A., Moffatt M. E., Kuhn S. J. et al. // Ibid. 1964. V. 86. P. 2198.
78. Wilinsky J., Kurland R. // Ibid. 1978. V. 100. P. 2233.
79. Brownstein S., Glavincevsky B. // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 1005.
80. Olah G. A., White A. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 3591.
81. Olah G. A., White A. M. // Ibid. 1969. V. 91. P. 5801.
82. Olah G. A., White A. M. // Ibid. 1967. V. 89. P. 7072.
83. Masiel G. E., Traficante D. D. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 1030.
84. Traficante D. D., Masiel G. E. // Ibid. 1966. V. 70. P. 1314.
85. Deno N. C., Pittman C. U., Wisotsky M. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1964. V. 86. P. 4370.
86. Ахрем И. С., Орлинков А. В., Бахмутов В. И. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 284. С. 627.
87. Olah G. A., Westerman P. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 3706.
88. Glavincevsky B., Brownstein S. // Can. J. Chem. 1981. V. 59. P. 3012.
89. Kidd R. G., Truax D. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 6867.
90. Haraguchi H., Fujiwara S. // J. Phys. Chem. 1969. V. 73. P. 3467.
91. Beattie I. R., Jones P. J., Howard J. A. et al. // J. Chem. Soc. D. 1979. P. 528.
92. Olah G. A., Germain A., Lin H. C. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 5477.
93. Casadevall A., Commeyras A., Pailous P. // Bull. Soc. chim. France. 1970. P. 719.
94. Bertoluzza A., Castellary C. // Atti. Acad. Naz. Lincei. Rend. Sci. Fis. Mat. Nat. 1966. V. 41. P. 79.
95. Olah G. A., Lin H. C., Germain A. // Synthesis. 1974. P. 895.
96. Lindner E., Kranz H. // Chem. Ber. 1965. B. 99. S. 3800.
97. Perkampus H. H., Weiss W. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1968. V. 7. P. 70.
98. Hogeween H. // Adv. Org. Chem. 1973. V. 10. P. 29.
99. Balaban A. T., Nenitzescu C. D. // Ann. Chem. 1959. V. 625. P. 66.
100. Hopff H., Nenitzescu C. D., Isacescu D. A. et al. // Chem. Ber. 1936. B. 69. S. 22244.
101. Balaban A. T., Nenitzescu C. D. // Tetrahedron. 1960. V. 10. P. 55.
102. Brouwer D. M., Roobeek C. F., Doorn J. A. et al. // Recl. trav. chim. Pays-Bas. 1973. V. 92. P. 563.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР, Москва